

УДК 666.762.52

Межі поділу та їх вплив на властивості полікристалів.

Частина I (огляд)

О. Д. Васильєв, доктор фізико-математичних наук

І. В. Бродніковська, кандидат технічних наук

Є. М. Бродніковський, кандидат технічних наук

С. О. Фірстов, доктор фізико-математичних наук, професор, академік НАН України

Інститут проблем матеріалознавства НАН України ім. І. М. Францевича, Київ

У статті наведено огляд сучасних уявлень щодо впливу меж поділу (меж зерен, субзерен тощо) на механічну поведінку і електропровідність полікристалевих матеріалів.

В простих полікристалевих матеріалах межі поділу, перш за все, межі зерен, субзерен тощо є часто єдиною, крім, власне, тіла розорієнтованих зерен, додатковою структурною складовою, яка ці матеріали зміцнює або знеміцнює. Незважаючи на відносно невелику питому частку матеріалу меж поділу, вони часто відіграють ключову роль у властивостях матеріалів.

Межі зерен і субзерен (МЗ) є тонкими тривимірними утвореннями типу тонких плівок. Вони мають різну природу, і демонструють різну фазоподібну поведінку, при чому їхня структура, хімічний склад і властивості можуть змінюватися безперервно або переривчасто, стрибками при критичних значеннях термодинамічних параметрів, таких як температура і час теплової обробки, газове середовище, тиск тощо.

Межам поділу, їхній структурі і впливові на властивості матеріалів присвячено досить багато літератури. Ось найсвіжіші з них [1 – 3], які особливо варті уваги. Широко відомими є давні роботи, які узагальнили світові здобутки щодо меж зерен, їхньої будови та впливу на механічні властивості [4, 5]. Варто тут зауважити, що в основному розглядаються геометричні фактори самого явища «меж зерен»: розмір зерен, їхня розорієнтація між собою, особливості припасування зерен одно до одного тощо. Тобто, усі полікристали уявляються як зовсім чисті, або ж, принаймні, як гомогенні (рис. 1).

Широко вживаним є співвідношення Холла-Петча [7, 8], яке використовується для прогнозування властивостей як самих меж (зерен, в основному), так і їхнього впливу на поведінку матеріалів. Співвідношення Холла-Петча спочатку було запроваджено для пластичних матеріалів, перш за все сталей, а потім поширилося і на інші метали, литі і оброблені. Це співвідношення описує залежність межі текучості від розміру зерна, яке

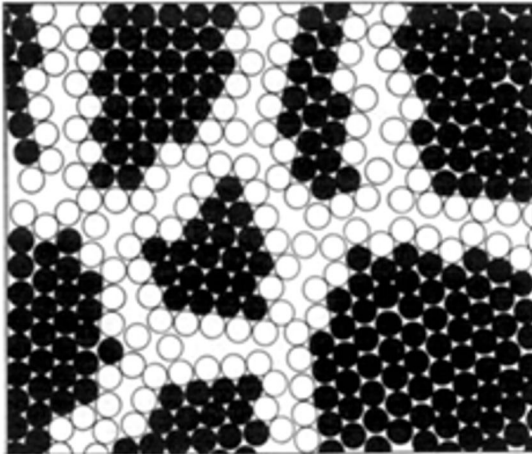


Рис. 1. Модель атомної структури двовимірного нанокристалічного матеріалу за [6].

виявляється в матеріалах металографічно і в яких міжзеренна сегрегація відіграє ключову роль [9]. Воно прогнозує, що зі зменшенням розміру зерна d межа текучості зростає як $1/\sqrt{d}$. Співвідношення Холла-Петча є настільки популярним, що, будучи запропонованим спочатку для опису межі текучості пластичного матеріалу, воно застосовується зараз для опису залежності від розміру зерна інших явищ, таких, наприклад, як міцність при крихкому руйнуванні

тощо. У багатьох випадках було продемонстровано нетипову поведінку матеріалів, або так званий зворотний ефект Холла-Петча.

Звичайно, тут ми маємо справу з деяким мнемонічним збігом залежності якої-завгодно властивості від розміру зерна d як функції від $1/\sqrt{d}$, що відображає, скоріше, наприклад, міцність при крихкому міжзеренному руйнуванні від властивостей меж зерен, які, у свою чергу, самі залежать від розміру зерна термодинамічно, оскільки сам розмір зерна є залежним від температури; більше того, і розмір, і температура впливають ще й на перерозподіл сегрегацій по межах зерен, тобто, теплова обробка, яка зазвичай використовується як інструмент для отримання різних розмірів зерен, є також і інструментом зміни хімічного складу меж зерен тощо.

Таким чином, крім геометричного чинника впливу меж поділу на властивості матеріалу, перш за все, найбільш суттєвим є хімічний чинник. Явище так званої «міжкристалітної внутрішньої адсорбції» домішок, розчинених у сплаві, на структурні неоднорідності і дефекти в твердих тілах, було задокументовано вперше Архаровим у 1945 році [9]. Уявлення Архарова щодо «корисних і шкідливих», з точки зору їхнього впливу на властивості, домішок, накопичених вздовж меж зерен, пізніше було розширено і допрацьовано до «міжзеренної інженерії» – концепції розроблення крихких і пластичних полікристалів, яка була вперше запропонована Ватанабе в 1984 році [10]. Ватанабе вивчав вплив структури меж зерен на міжзеренне руйнування. Теоретичним підґрунтям структурно-залежного міжзеренного руйнування вважалися низькоенергетичні межі зерен, які ймовірно є стійкішими до руйнування.

Теорії «міжзеренної адсорбції» базуються на моделі Макліна [11], яка передбачає, що сегрегації є затиснутими лише у одному шарі атомних місць на межі зерна. Пізніші моделі, наведені в [1], визнають, що може утворюватись і товстий (багатошаровий) шар міжзеренних сегрегацій, у якому самому можуть відбуватися структурні зміни. Коли виникає багатошарова сегрегація, на межі зерен можуть виникнути як зовсім нові

структури, так і переходи у товстій міжзеренній сегрегації. Нещодавні дослідні роботи показали, що такі адсорбційно-стимульовані переходи в міжзеренних сегрегаційних прошарках є пов'язаними з такими явищами, як аномальний ріст зерен в кераміці, при активованому спіканні тощо.

Автори огляду [1] підкреслюють, що поки що не існує загальноприйнятого методу класифікації багатьох типів структурних переходів у сегрегаційних прошарках, які можуть там виникати. На даний час можна спостерігати все більше структурних і хімічних особливостей в міжзеренних сегрегаційних прошарках, які можна спостерігати за допомогою електронної мікроскопії і пов'язаних з нею методів, які як ніщо інше більше не дають одночасно інформації як щодо атомної будови, так і її хімічного складу.

Матеріал меж зерен може зазнавати структурних переходів незалежно від перетворень в усьому об'ємі матеріалу. Через це властивості, пов'язані з межами зерен, можуть змінюватися несподіваним чином і непередбачувано зі зміною температури, тиску і хімічного потенціалу середовища. Переходи в матеріалі меж можуть впливати як на рівноважні властивості, такі як міжзеренна енергія, енергія активації, щільність дефектів і концентрація адсорбованих елементів, так і викликати стрибкоподібні зміни в нерівноважних властивостях меж зерен, таких як їхня когезійна міцність, і, в результаті, – появи міжзеренного руйнування або опору текучості. Розриви у властивостях є яскравою ознакою того, що відбувається перехід в матеріалі меж поділу, і причиною тої їхньої ролі, яку ці переходи грають у властивостях, обробці та мікроструктурному розвитку усього матеріалу. Такий вплив меж поділу на властивості важко передбачити і обґрунтувати на основі класичних моделей щодо співвідношень структура – властивості меж зерен/поділу.

Труднощі з вимірюванням міжзеренної енергії привели дослідників до вивчення інших властивостей, які є сильно скорельованими з міжзеренними переходами, таких як рухливість меж зерен та їхня прозорість (дифузійність). Розриви в цих властивостях є непрямим свідченням межевих переходів, в яких збільшення в кінетиці перенесення маси супроводжує збільшення структурної чи хімічної ширини міжзеренного шару.

У принципі, крім механічних, переходи в межевих прошарках можуть вплинути і на інші властивості, такі, як електричні, теплові, оптичні, магнітні тощо. Вплив переходів в межевих прошарках на названі властивості ще не є ретельно дослідженим, хоч і існують деякі докази того, що вони корелюють з помітними змінами цих властивостей.

Одні й ті ж, або близькі сегрегаційні межеві прошарки можуть викликати досить різну механічну поведінку подібних між собою металів. Тут, наприклад, згадаймо важливі механічні відмінності полікристалів молібдену, вольфраму і хрому, які викликаються міжзеренними сегрегаціями кисню [12].

Чисельні фрактографічні дослідження щодо молібдену і вольфраму свідчать, що для них типовим і характерним є міжзеренне руйнування і розшарування (рис. 2 а), частка якого у зламі у співвідношенні із відколом

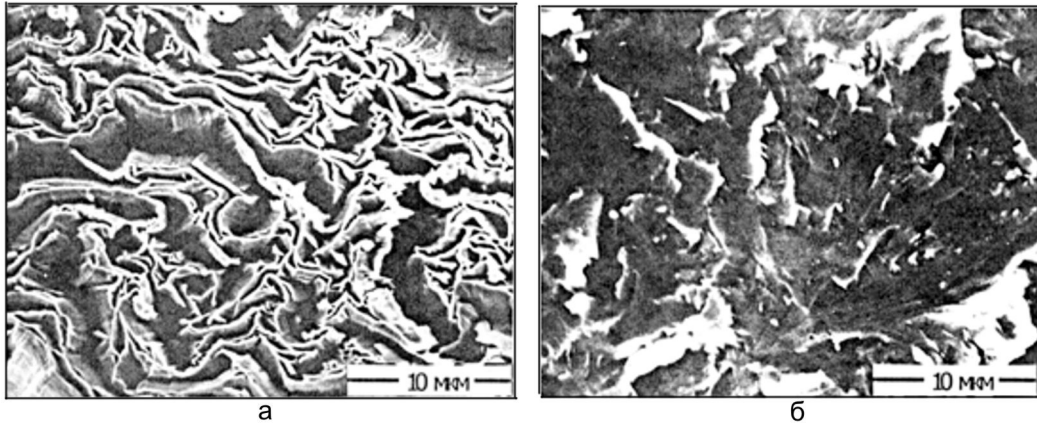


Рис. 2. Вигляд поверхонь руйнування дроту, зробленого з молібдену (а) та хрому (б), у скануючому електронному мікроскопі [12].

корелює з температурою навантаження. Для хрому ж міжзеренне руйнування зовсім не є типовим (рис. 2 б) і є, скоріше, виключенням.

Для молібдену і вольфраму характерною складовою механічної поведінки є розшарування. Тріщини розшарування орієнтуються вздовж вісі розтягу і можуть бути як міжзеренними, так і внутрішньозеренними. Вони мають місце навіть у монокристалах. Кількість та розмір тріщин розшарування збільшується з ростом температури випробування. Розшарування ж у хромі спостерігається зовсім рідко. Ця різниця яскраво проявляється, наприклад, при порівняльному руйнуванні дроту, зробленого з молібдену, вольфраму та хрому.

У хромі практично типовим альтернативним відколові мікро-механізмом руйнування є злиття пор, які виникають при навантаженні у дислокаційний спосіб. Пори у хромі не типово для ОЦК-металів є досить круглими на відміну від молібдену і вольфраму, де вони, наслідуючи своє походження від розшарувань, мають лінзо- або еліпсоподібну форму.

Для молібдену і вольфраму типовим є відкол з пластичною релаксацією як для моно-, так і полікристалевих станів. У хромі ж він рідко спостерігається навіть у монокристалах.

Визначені відмінності у поведінці хрому, молібдену і вольфраму викликають подив, оскільки вважається, що вони є досить подібними металами. Закономірності формування структури при значних пластичних деформаціях у цих металах є аналогічними. Ці метали мають високу енергію дефекту пакування. У кожному з них під час деформації утворюється розорієнтована комірчана структура. Але вона по-різному впливає на тріщиностійкість цих металів, фрактографічною відмінністю яких є їхня схильність до розшарування.

Найвірогіднішою причиною різної схильності хрому та молібдену до розшарування є різниця у рівні сил зв'язку складових структури (зерен, комірок) між собою при сегрегуванні на них домішок, таких як кисень, вуглець тощо.

Відомо, що заміна зв'язку на межі поділу структурних елементів з типу метал-метал на метал-домішка (вуглець, кисень, сірка, фосфор тощо)

може привести до різних наслідків: як до посилення, так і до послаблення сил зв'язку між ними. Розрахунки та дослідження, наведені, наприклад, у [4], показують, що для молібдену вуглець має розглядатися як елемент, який посилює зчеплення. У той же час фосфор та сірка мають розглядатися як послаблюючі його.

На наш погляд, для даної пари елементів найважливішим є розгляд зв'язків цих металів з киснем. Порівняльний кількісний аналіз тут поки що не є можливим, однак деякі якісні оцінки вже зараз можуть бути зроблені з порівнянь деяких термодинамічних властивостей чистих металів та їхніх фаз.

Якщо порівнювати температури плавлення хрому, молібдену та вольфраму, то сила зв'язку в цьому ряді металів збільшується, а в ряді їхніх оксидів, навпаки, зменшується. Більш того, температура плавлення оксиду Cr_2O_3 набагато вища, ніж чистого хрому. Можна сподіватись, таким чином, що сегрегація кисню на внутрішніх межах поділу в молібдені та вольфрамі приводить до суттєвого послаблення сил зв'язку, у той же час сегрегація кисню у хромі, навпаки, зміцнює силу зчеплення елементів структури. У цьому випадку молібден та вольфрам будуть схильнішими до міжзеренного руйнування та розшарування, ніж хром. Додатковим доказом цього висновку є відомий факт слабкого зв'язку плівок оксидів з поверхнею молібдену та вольфраму, через що оксидні плівки легко відділяються від металу. У той же час на хромі утворюється щільна, міцно зчеплена з металом плівка оксидів, яка й захищає хром від подальшого окиснення.

Межеві структурні переходи в багатокомпонентних системах ще залишаються значною мірою недослідженими, навіть при тому, що ці матеріали й складають значну частину технічних матеріалів. Уявлення про це дає згаданий вже огляд [1], у якому зазначається, що «хоча досліді є трудомісткими і складними, проте діаграми стану межевих прошарків вкупі з фазовими діаграмами стануть найкориснішими, коли буде відомо як кожний межевий перехід впливає на міжзеренні властивості, які нас цікавлять, а саме, на коефіцієнт дифузії, провідність і механічну міцність».

Термічно індуковані переходи в межах поділу, наприклад, за допомогою термічної обробки або спікання при різних температурах, можуть змінювати фундаментальні властивості меж зерен, що в кінцевому результаті впливає на функціональні якості об'ємного полікристалового матеріалу. У той час, як вплив межового прошарку на дифузію при обробленні матеріалів досить добре вивчено. Їхній вплив на дифузійно-залежні властивості, такі як іонна провідність, наприклад, в твердих електролітах залишається певною мірою недослідженим. До того ж, треба пам'ятати, що використання температури в якості інструменту для отримання матеріалів з різним розміром зерен і, в той же час, з постійним станом їхніх меж, є практично неможливим.

Незважаючи на десятиліття досліджень, зусилля по виявленню межевих структурних переходів в чистих матеріалах за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії високої роздільної здатності і

комп'ютерного моделювання були досить невдалими. З цього питання вдалося знайти лише декілька посилань. В одному з них, у якому досліджувались електроліти на основі діоксиду цирконію, показано, що багаті на кремнезем міжзеренні плівки зменшують кисневу йонну провідність [13]. Незважаючи на це, також було припущено, що такі плівки можуть підвищувати катіонну (електронну) провідність.

Інші приклади доводять [1], що міжзеренні прошарки в ZnO плівках вносять бар'єри в їхню електропровідність, що спричиняє їм нелінійну вольт-амперну характеристику. Були досліджені електричні властивості окремих меж зерен в MnZn феритах, які не містили жодних сегрегацій, CaO сегрегації і міжзеренні плівки. Межі зерен без сегрегації розчиненої речовини демонстрували найвищу провідність, у той час як межі з сегрегаціями мають найнижчу провідність.

Величина електропровідності визначається висотою бар'єра Шоткі, висота якого, у свою чергу, залежить від щільності вакансій і сегрегацій домішок на межах зерен. Щільність домішок на межах зерен залежить від питомої щільності меж зерен у матеріалі. Зі зростанням розмірів зерна в субмікронному інтервалі, питома щільність меж зерен спадає, і щільність розташованих на них атомів домішок збільшується. Це призводить до збільшення висоти бар'єру Шоткі. При збільшенні зерна > 1 мкм досягається критична щільність атомів домішок на межах зерен, яка призводить до їх коагуляції з виділенням частинок другої фази. Це зменшує концентрацію атомів домішок на межах зерен, висота бар'єру Шоткі зменшується, а провідність зростає.

Метод імпедансної спектроскопії дозволяє на основі вимірювання дійсної та уявної частини комплексного електричного опору змінному струмові у широкому діапазоні частот вирізнити внески у загальний опір кожної складової структури: зерна та міжзеренного прошарку, а також за розкидом часів релаксації оцінити ступінь їх розорієнтації та неупорядкованості. Так, при вивченні електропровідності і внесків у неї об'єму і меж зерен для щільної кубічної кераміки YSZ з розміром зерна у субмікронній області, показано [14, 15], що провідність об'єму зерна кераміки не залежить від розміру зерна, а провідність меж зерен збільшується зі зменшенням розмірів зерна. Для кераміки з розміром зерна від 0,50 до 12 мкм показано [16, 17], що при збільшенні розмірів зерна провідність об'єму зерен так само залишається сталою, а меж зерен – збільшується.

Таким чином, показано, що межі зерен, незважаючи на відносно невелику об'ємну частку, мають досить великий вплив на механічні та електричні властивості матеріалів. Подекуди, цей вплив має несподіваний, критичний характер. Для його дослідження доцільно використовувати не лише традиційні методи руйнівного контролю, але і відносно новий метод неруйнівного контролю – імпедансну спектроскопію. Необхідними є подальші дослідження стану меж поділу (зерен) в модельних нанорозмірних полікристалах.

Література

1. Cantwell P. R., Tang M., Dillon S. J., Luo J., Rohrer G. S., Harmer M. P. Grain boundary complexions // *Acta Mater.* – 62. – 2014. – P. 1 – 48.
2. Raabe D., Herbig M., Sandlцbes S., Li Y., Tytko D., Kuzmina M., Ponge D., Choi P.-P. Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces // *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* – 18. – 2014. – P. 253 – 261.
3. Luo J. Grain Boundary Complexions and Transitions in Doped Silicon. Final Technical Report. - Clemson University, Clemson, 2012. – 12 p.
4. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. – Киев: Наукова Думка, 1975. – 316 с.
5. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 214 с.
6. Gleiter H. Nanocrystalline materials // *Progress in Materials Science.* – Vol. 33. – 1989. – P. 223 – 315.
7. Hall E. O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results // *Proc. Phys. Soc. Section B.* – 64 – 1951. – P. 747 – 753.
8. Petch N. J. The Cleavage Strength of Polycrystals. – J. Iron and Steel Institute, London. – 173. – 1953. – P. 25 – 28.
9. Архаров В. И. Окисление металлов при высоких температурах. - Свердловск: Металлургиздат, 1945. – 171 с.
10. Watanabe T. On approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals // *Res. Mechanica: International J. of Structural Mechanics and Mater. Sci.* – 11. – 1984. – P. 47 – 84.
11. McLean D. Grain Boundaries in Metals. - Clarendon Press, Oxford, 1957.
12. Васильев А. Д., Перепелкин А. В., Фирстов С. А. Сравнительная фрактография хрома и молибдена. - *Укр. физ. ж.* – 30 (6). – 1985. – С. 603 – 606.
13. Sharif A. A., Mecartney M. L. Superplasticity in cubic yttria-stabilized zirconia with intergranular silica. - *Acta Mater.* – 51. – 2003. – P. 1633 – 1639.
14. Иванов В. В., Шкерин С. Н., Липилин А. С., Никонов А. В., Хрустов В. Р., Ремпель А. А. Электропроводность твердого электролита на основе диоксида циркония с размером зерна керамики в субмикронном диапазоне // *Электрохимическая энергетика.* – Т. 10, № 1. – 2010. – С. 3 – 10.
15. Kosacki I., Anderson H. U. *Encyclopedia of Materials // Science and Technology*, Vol. 4, Elsevier Science Ltd., New York, 2001. – P. 3609.
16. Ioffe A. I., Inozemtsev M. V., Lipilin A. S., Perfiliev M. V., Karpachov S. V. // *Phys. Stat. Sol. A.* – Vol. 30. – 1975. – P. 87.
17. Lee D.-S., Kim W.S., Choi S.H., Kim J., Lee H.-W., Lee J.-H. Characterization of ZrO₂ co-doped with Sc₂O₃ and CeO₂ electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs // *Solid State Ionics.* – 176. – 2005. – P. 33 – 39.

References

1. Cantwell P. R., Tang M., Dillon S. J., Luo J., Rohrer G. S., Harmer M. P. Grain boundary complexions // *Acta Mater.* – 62. – 2014. – P. 1 – 48.
2. Raabe D., Herbig M., Sandlцbes S., Li Y., Tytko D., Kuzmina M., Ponge D., Choi P.-P. Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces // *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* – 18. – 2014. – P. 253 – 261.

3. Luo J. Grain Boundary Complexions and Transitions in Doped Silicon. Final Technical Report. - Clemson University, Clemson, 2012. - 12 p.
4. Trefilov V. I., Milman Yu. V., Firstov S. A. Fizicheskie osnovy prochnosti tugoplavkih metallov. - Kiev: Naukova Dumka, 1975. - 316 p.
5. Kajbyshev O. A., Valiev R. Z. Granitsy zerenisvoystv metallov. - M.: Metallurgiya, 1987. - 214 p.
6. Gleiter H. Nanocrystalline materials // Progress in Materials Science. - Vol. 33. - 1989. - P. 223 - 315.
7. Hall E. O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results // Proc. Phys. Soc. Section B. - 64 - 1951. - P. 747 - 753.
8. Petch N. J. The Cleavage Strength of Polycrystals. - J. Iron and Steel Institute, London. - 173. - 1953. - P. 25 - 28.
9. Arharov V. I. Okisleniye metallov pri vysokoy temperaturah. - Sverdlovsk: Metallurgizdat, 1945. - 171 p.
10. Watanabe T. On approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals // Res. Mechanica: International J. of Structural Mechanics and Mater. Sci. - 11. - 1984. - P. 47 - 84.
11. McLean D. Grain Boundaries in Metals. - Clarendon Press, Oxford, 1957.
12. Vasil'ev A. D., Perepyolkin A. V., Firstov S. A. Sravnitel'naya fractografiya hroma i molibdena. - Ukr. Fiz. J. - 30 (6). - 1985. - P. 603 - 606.
13. Sharif A. A., McCartney M. L. Superplasticity in cubic yttria-stabilized zirconia with intergranular silica. - Acta Mater. - 51. - 2003. - P. 1633 - 1639.
14. Ivanov V. V., Shkerin S. N., Lipilin A. S., Nikonov A. V., Hrustov V. R., Rempel A. A. Elektroprovodnost' tverdogo elektrolita na osnove dioksida zirconiya s razmerom zerna keramiki v submicronnom diapazone // Elektrokhimicheskaya energetika. - T. 10. - № 1. - 2010. - S. 3 - 10.
15. Kosacki I., Anderson H. U. Encyclopedia of Materials. Science and Technology, Vol. 4, Elsevier Science Ltd., New York, 2001. - P. 3609.
16. Ioffe A. I., Inozemtsev M. V., Lipilin A. S., Perfiliev M. V., Karpachov S. V. // Phys. Stat. Sol. A. - Vol. 30. - 1975. - P. 87.
17. Lee D.-S., Kim W. S., Choi S. H., Kim J., Lee H.-W., Lee J.-H. Characterization of ZrO₂ co-doped with Sc₂O₃ and CeO₂ electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs // Solid State Ionics. - 176. - 2005. - P. 33 - 39.

Одержано 30.01.18

**А. Д. Васильев, И. В. Бродниковская, Н. Н. Бричевский,
Е. Н. Бродниковский, С. А. Фирстов**

Границы раздела и их влияние на свойства поликристаллов. Часть 1 (обзор)

Резюме

В статье приведен обзор современных представлений о влиянии границ раздела (границ зерен, субзерен и т.д.) на механическое поведение и электропроводность поликристаллических материалов.

О. D. Vasylyev, I. V. Brodnikovska, M. M. Brychevskiy,
Ye. M. Brodnikovskiy, S. A. Firstov

Grain boundaries and their influence on the properties of
polycrystalline materials. Part 1 (survey)

Summary

The article gives an overview of current concepts on the effect of interfaces (grain boundaries, subgrains, etc.) on mechanical behaviour and electrical conductivity of polycrystalline materials.

Шановні колеги!

**Триває передплата на науково-технічний журнал
«Металознавство та обробка металів» на 2018 р.**
Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати
вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок
Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України.
Вартість одного номера журналу – 40 грн., передплата на рік – 160 грн.

Ціна архівних номерів 1995 – 2017 рр. – 10 грн.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

банк ДКСУ в м. Києві, р/р 31257293112215, код банку 820172
Отримувач – ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,
з посиланням на журнал "ММ".

Копію документа передплати та відомості про передплатника
просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.