

Pacs numbers: 61.25.Mv, 61.46.+w, 61.50.Lt, 61.72.Ff, 61.72.Mm, 81.07.Bc

## Спонтанное фрагментирование металлов в области фазовых превращений

В. П. Майборода, А. П. Шпак\*, Ю. А. Куницкий\*\*

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03142 Киев-142, Украина*

*\*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680 Киев-142, Украина*

*\*\*Технический центр НАН Украины,  
ул. Покровская, 13,  
04070 Киев-70, Украина*

Приводятся данные об изменениях когезионных энергий (на 1–2%) в ОЦК- и ГЦК-фазах железа и меди при увеличении параметров решеток до значений, соответствующих стадии предплавления. С учетом скрытой теплоты плавления эти изменения составляют 4–5% и свидетельствуют об отсутствии физических причин для поатомного разупорядочения расплава. Резкая зависимость когезионной энергии от параметра решетки приводит к возникновению больших напряжений (в сравнении с прочностными характеристиками и напряжениями Пайерлса). Этот процесс при нагреве кристаллов до температур, превышающих в 1,5–2 раза дебаевские, приводит к множественному рождению дислокаций, а их полигонизация — к спонтанному фрагментированию структуры. Обратимость этого явления при охлаждении свидетельствует, что термически активируемые полигональные процессы отражают возникновение новой степени свободы движения атомов при термической активации твердых тел. Результаты структурных исследований металлов (*in situ*) охватывают криогенные температуры, стадии предплавления, плавления, нагрева расплава и затвердевания. Охлаждение железа и хрома до температур  $\leq 140$  К приводит к спонтанному фрагментированию их зерен. Процесс сопровождается возникновением двойников и образованием вытянутых ячеистых дислокационных структур. Нагрев пленок чистых металлов (Fe, Cu, Ni, Ag и Au) выше температуры Дебая приводит к началу спонтанного фрагментирования зерен. При дальнейшем повышении температуры до стадии предплавления фрагментирование усиливается, а плотность дислокаций достигает величин  $\sim 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Переход металлов в пределах области скрытой теплоты плавления сопровождается кластерным фрагментированием на блоки когерентного рассеяния величиной  $\sim 3$ –5 нм. Процесс сопровождается возникновением свойства коалесценции и усилением броуновской подвижности структурных

фрагментов расплава. В уплотненном состоянии такая система была бы сходной с сильнодеформированной системой с плотностью дислокаций  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Сильно нагретый расплав разупорядочен до кластера. Течение расплава приводит к его расслаиванию на структурные полифрагменты, которые наследуются при затвердевании. Начальная стадия затвердевания сопровождается увеличением на порядок (и более) количества кристаллических нанофрагментов, что сопоставляется с понижением плотности дислокаций на два (и более) порядка ( $\leq 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ). Последующее уменьшение температуры приводит к росту наноструктурных фрагментов.

Наводяться дані про зміни когезійних енергій (на 1–2%) в ОЦК- і ГЦК-фазах заліза та міді при збільшенні параметрів ґраток до значень, що відповідають стадії передплавлення. З урахуванням схованої теплоти плавлення ці зміни складають 4–5% і свідчать про відсутність фізичних причин для поатомного розупорядкування розплаву. Різка залежність когезійної енергії від параметрів ґратки призводить до виникнення великих напружень (у порівнянні з міцністними характеристиками і напруженнями Пайерлса). Цей процес при нагріванні кристалів до температур, що перевищують у 1,5–2 рази дебайвські, призводить до множинного народження дислокацій, а їх полігонізація — до спонтанного фрагментування структури. Оборотно́сть цього явища при охолодженні свідчить про те, що термічно активовані полігональні процеси відображають виникнення нового ступеня вільності руху атомів при термічній активації твердих тіл. Результати структурних досліджень металів (*in situ*) охоплюють криогенні температури, стадії передплавлення, плавлення, нагріву розплаву і затвердіння. Охолодження заліза і хрому до температур  $\leq 140 \text{ К}$  призводить до спонтанного фрагментування їх зерен. Процес супроводжується виникненням двійників і утворенням витягнутих комірчастих дислокаційних структур. Нагрівання плівок чистих металів (Fe, Cu, Ni, Ag і Au) вище температури Дебая призводить до початку спонтанного фрагментування зерен. При подальшому підвищенні температури до стадії передплавлення фрагментування підсилюється, а щільність дислокацій досягає величин  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Перехід металів в межах області схованої теплоти плавлення супроводжується кластерним фрагментуванням на блоки когерентного розсіювання величиною  $\sim 3\text{--}5 \text{ нм}$ . Процес супроводжується виникненням явища коалесценції і посиленням броунівської рухливості структурних фрагментів розплаву. В ущільненому стані така система була б подібна до сильнодеформованої зі щільністю дислокацій  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Сильно нагрітий розплав є розупорядкованим до кластера. Течія розплаву призводить до його розшарування на структурні поліфрагменти, що успаdkовуються при затвердінні. Початкова стадія затвердіння супроводжується збільшенням на порядок (і більше) кількості кристалічних нанофрагментів, що зіставляється зі зниженням щільності дислокацій на два (і більше) порядки ( $\leq 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ). Наступне зменшення температури призводить до росту наноструктурних фрагментів.

The data on changing cohesion energies (by 1–2%) in b.c.c. and f.c.c. phases of iron and copper at increasing lattice parameters up to values corresponding to premelting stage are presented. Taking into account the latent heat of melting, these changes compose 4–5% and testify about an absence of the physical causes for atomwise disordering of a melt. The sharp dependence of cohesion energy on lattice parameter causes the appearing of large tensions in comparison with strength characteristics and Peierls tensions. This process during heating of crystals up to temperatures higher the Debye temperature by 1.5–2 times causes the multiple generation of dislocations, and their polygonization—to spontaneous fragmentation of a structure. The reversibility of this phenomenon during a cooling testifies that thermally-activated polygonal processes manifests arising new

degrees of freedom of atoms' motion at thermal activation of solids. The results of structural investigations (*in situ*) of metals embrace the cryogenic temperatures, stages of premelting, melting, heating of melt, and solidification. The cooling of iron and chromium up to the temperatures  $\leq 140$  K causes the spontaneous fragmentation of their grains. The process is provided with an arising of twinings and formation of growing cellular dislocation structures. According to data of electron microscopy, heating of films of pure metals (Fe, Cu, Ni, Ag, and Au) up to the temperatures higher the Debye temperature leads to beginning of spontaneous fragmentation of grains. At further elevation of temperature up to the premelting stage, the phenomenon of fragmentation is increasing, and dislocation density reaches the values  $\sim 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>. The transition of metals within the range of latent heat of melting is accompanied with cluster fragmentation on blocks of coherent scattering with a size  $\sim 3\text{--}5$  nm. This process accompanies an appearing of coalescence and increasing of Brownian mobility of structural fragments of a melt. In compressed state, such a system would be similar to a heavily-deformed one with a dislocation density  $\sim 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Very overheated melt is disordered up to the cluster level. A flow of the melt causes its separation onto structural polyfragments, which are inherited during a solidification. The initial stage of solidification accompanies an increasing (by an order of magnitude and more) of a number of crystalline nanofragments that is compared with a decreasing of dislocation density (by two orders of magnitude and more). The aftercooling leads to the creation of nanostructural fragments.

**Ключевые слова:** фрагментирование, расплав, кластер, расслаивание, наноструктура.

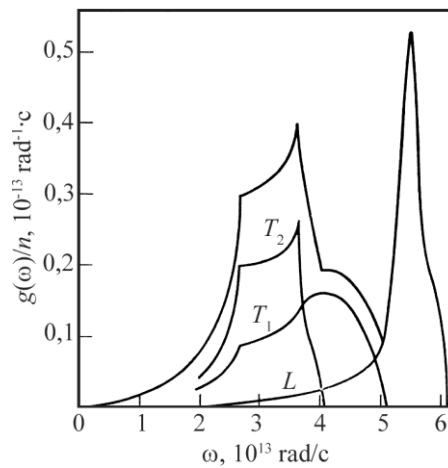
(Получено 3 июня 2003 г.)

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при снижении температуры ниже комнатной у многих металлов наблюдается уменьшение пластичности. В частности, в железе и хrome этот процесс регламентируется примесями и приводит к значительному охрупчиванию при температурах хрупкого перехода  $T_x \sim 70\text{--}130$  K. Если уменьшение пластичности при охлаждении принять за правило, то существование так называемых пиков Бордони [1, 2] свидетельствует об обратном. Резкое возрастание коэффициента внутреннего трения при снижении температуры ниже комнатной для наклепанных металлов свидетельствует либо о спонтанном возникновении подвижности дислокаций, либо о рождении новых. Оба эти возможных процесса должны приводить к увеличению пластичности в температурном интервале существования пика Бордони. Прямые рентгеноструктурные исследования хрома при низких температурах [3] показали, что при 123 K имеет место изоморфное структурное превращение ОЦТ<sub>1</sub>–ОЦТ<sub>2</sub>. Изменение тетрагональности объемно-центрированной решетки сопровождается двойникованием. Двойники не способствуют увеличению пластичности [4], поэтому охрупчивание хрома может быть связано как с примесями, так и с двойникованием в точке антиферромагнитного превращения. Железо при охлаждении не претерпевает фазовых переходов первого и второго рода, поэтому возникновение в его структуре, например,

двойников не является очевидным. Природа этих явлений в первую очередь кроется в особенностях строения энергетических зон фононного спектра атомов кристаллической решетки. Для объяснения идеи в качестве примера используем распределение плотности фононных уровней [5] в алюминии (рис. 1).

Нагрев кристалла приводит к возникновению вначале длинноволновых фононов. Припишем это соответствующему заполнению разрешенных состояний двух ветвей, в основном, поперечных колебаний  $T_1$  и  $T_2$ . В области частот  $(3,5-5) \cdot 10^{13}$  рад/с между краем поперечных ветвей и началом продольной ветви имеет место резкое снижение плотности разрешенных уровней фононов. Если область частот  $(3,5-5) \cdot 10^{13}$  рад/с сопоставить с определенным значением температур, то в указанном интервале увеличение теплоемкости может быть связано с рождением дислокаций, которые увеличивают потенциальную энергию кристалла. Включение дислокационного механизма аккумуляции тепловой энергии должно сказаться на характере зависимости температурной кривой параметра Грюнайзена ( $\gamma$ ). Действительно, на кривых  $\gamma(T/\Theta_D)$  в области температуры  $\sim 0,4\Theta_D$  ( $\Theta_D$  — температура Дебая) [6] имеет место изменение знака зависимости параметра  $\gamma$ . Однако, считать, что все так и происходит, пока нет оснований в связи с тем, что дисперсионные кривые фононных спектров получены, как правило, при одной температуре образца. Варьируется лишь энергия тепловых нейтронов. Поэтому корректность сопоставления заполняемости фононных уровней соответствующим температурам в диапазоне от 0 К до  $\Theta_D$  пока условна. При превышении температуры  $\Theta_D$ , когда заняты все энергетические уровни, этот механизм теплового возбуждения кристалла практически исчерпаны. Малые изменения когезионной энергии ( $\sim kT$ ) практически сохраняют неизменными условия динамики решетки. Поэтому альтернативным



**Рис. 1.** Фононная плотность уровней в алюминии, найденная из результатов экспериментов по рассеянию нейтронов [5].

механизмом теплового возбуждения атомов кристалла при нагреве выше  $\Theta_d$  является процесс скольжения и рождения дислокаций [7]. Для изучения природы этих явлений, а также структурной нестабильности кристаллов при нагреве в настоящей работе представлены результаты исследований металлов Cr, Fe, Co, Ni, Al, Cu, Ag и Au в интервале от  $\sim 4$  К до предплавильных температур. Структурное состояние образцов, существующее при комнатной температуре (293 К) принималось за исходное. Криогенные температуры достигались охлаждением образцов в сжиженных газах азота и гелия, а температуры  $\sim 110$  К и выше — техническими характеристиками хладопроводов в электронном микроскопе ЭМВ-100Л и растровом Оже-спектрометре «JAMP-10S».

Рождение термически активируемых дислокаций представляет возникновение слабого топологического беспорядка в кристалле. Последовательное увеличение дефектов при нагреве и их взаимодействие при большой плотности ( $\sim 10^{-11}$  см $^{-2}$ ) приводит на стадии предплавления к возникновению диссипативной структуры, представляющей новую степень свободы аккумуляции тепловой энергии и повышения энтропии [7]. Скачкообразное увеличение дефектов примерно на два порядка в области скрытой теплоты плавления приводит к потере кристаллом жесткости, возникновению текучести вещества и броуновской подвижности «структурных» фрагментов жидкости. Оппоненты такого подхода в качестве аргумента противопоставляют принцип невозможности определения дислокации, как таковой, в поатомно разупорядоченной системе. Однако в дислокационных подходах нет противоречий. Во-первых, дислокационное разупорядочение, в том числе и при большой плотности дефектов не может привести к поатомному разупорядочению кристалла вообще, ибо атомы, составляющие ядра дислокаций имеют специфическое упорядочение, а их усредненная энергия связи (когезии) на 1–2 эВ меньше от таковой для атома в бездефектном кристалле. Во-вторых, при плотности дефектов  $\sim 10^{13}$  см $^{-2}$ , внутренние напряжения достигают значения  $\mu/10$ , и такая система не может сохранять сплошности по границам нанофрагментов. Размер бездефектного блока при этом составит  $\geq 5$ –7 нм и к такой, хоть и сильно искаженной кристаллической системе правомерны общие дислокационные подходы. Для полного разупорядочения кристалла, соответствующего строению ядра дислокации, необходима их плотность  $\sim 10^{15}$  см $^{-2}$ .

После плавления когезионная энергия атомов в жидкости уменьшается от соответствующего состояния стадии предплавления всего на  $\sim 4\%$ . Поэтому на  $\sim 96\%$  в системе должны сохраняться и гомеоплярные связи, определяющие тот или иной кристаллоподобный тип упаковки атомов в структурных элементах жидкости.

Поатомное разупорядочение жидких металлов или то, что противопоставляется в качестве контраргумента дислокационному разупорядочению, является гипотетической моделью, далекой от строения ядра дислокаций и не подтверждаемой прямыми данными дифракционных исследований. Результаты рентгеновских исследований физического уширения дифракцион-

ных максимумов при размере микрогруппировок или кристаллических областей когерентного рассеяния  $\leq 10$  нм не могут быть однозначно интерпретированы в пользу поатомного разупорядочения. Это связано с аномальным уширением структурных линий, особенно для объектов размером 2–3 нм.

Однозначная интерпретация результатов может быть получена только при применении для исследований дифракции электронов. При 100 кВ длина волны составляет  $\sim 0,0037$  нм, которая более чем в 20–40 раз короче рентгеновской длины волны, например,  $K_{\alpha, Mo} \sim 0,071$  нм или  $K_{\alpha, Cu} \sim 0,157$  нм.

Поскольку по рентгеновским данным размер упорядоченных микрогруппировок в жидкостях составляет  $\sim 1,5$ –4 нм, то исследование их строения с использованием коротковолновых излучений является актуальным и, учитывая теоретические разночтения, необходимым.

### **РАСЧЕТЫ КОГЕЗИОННОЙ ЭНЕРГИИ И НАПРЯЖЕНИЙ В Fe И Cu ПРИ РАСТЯЖЕНИИ РЕШЕТКИ**

На стадии предплавления когезионная энергия атомов в кристалле уменьшается на  $kT$  от основного состояния (вблизи 0 К) и для многих металлов составляет  $\sim 0,15$  эВ. Для железа это соответствует уменьшению энергии сцепления атомов ( $E_c$ ) на  $\sim 2,5\%$ . При переходе в жидкое состояние  $E_c$  дополнительно уменьшается на величину скрытой теплоты плавления, то есть еще на  $\sim 4\%$  [8]. Поэтому общее уменьшение  $E_c$  в расплаве после плавления составляет  $\sim 6,5\%$ . Эти оценки могут расходиться на 1–2%. Сохранение величины энергии сцепления в расплаве на  $\sim 93\%$  указывает на отсутствие условий для поатомного разупорядочения всего объема жидкости. Зона активированных атомов, если она и образуется, количественно должна составлять в расплаве величину, не превышающую  $\sim 4\%$ . В условиях практического сохранения природы межатомных взаимодействий механизмом образования разупорядоченной зоны при тепловом возбуждении кристаллической системы может быть только процесс рождения дислокаций.

Коллективные смещения атомов кристалла при нагреве обуславливают возникновение термических микронапряжений  $\sigma_T$  [9], которые должны возрастать по мере повышения температуры. По оценке Г. Лейбфрида эти напряжения являются «поразительно большими». Превышение  $\sigma_T$  над величиной напряжений Пайерлса  $\sigma_P$ , по-видимому, является условием возникновения процессов отрыва и полигонизации. При превышении температуры Дебая  $\theta_D$ , когда заполнены все фононные состояния, колебания дислокационных сегментов, рождение новых дислокаций и их упорядочение под действием термических напряжений фактически приводит к появлению новой степени свободы диссипации тепловой энергии.

Для оценки величины термических напряжений  $\sigma_T$  обычно используется уравнение Гука. Однако, в области растяжений, превышающих 0,01, величина  $\sigma_T$  может быть определена более корректно из первопринципных рас-

четов энергии сцепления кристалла [10].

Изучение природы сил сцепления атомов и стабильности фаз в переходных металлах теоретическими методами проводится с конца 60-х годов. Одним из первых успешных результатов считается модельный подход Дж. Фриделя [11], основанный на простейших ЛКАО представлениях о зонной структуре и предположении о наличии корреляции между величиной энергии сцепления и двумя характеристиками  $d$ -полосы: ее шириной и величиной отклонения среднего значения энергии занятой части  $d$ -полосы от ее центра. Идеи Фриделя были развиты в работах [7, 12], в которых на базе самосогласованных расчетов зонной структуры ОЦК- и ГЦК-фаз железа методом ППВ был исследован механизм формирования сил сцепления при различных параметрах решетки, охватывающих область от равновесия до плавления.

В настоящей работе используются результаты первопринципных вычислений полной энергии и уравнения состояния, которые были получены в рамках теории функционала плотности (ФП) на основе самосогласованного метода присоединенных плоских волн [10]. Согласно методу ФП [13, 14], свойства основного состояния многоэлектронной системы, в том числе и полная энергия  $E_t$ , являются однозначными функционалами плотности заряда  $\rho(\vec{r})$  основного состояния, причем  $E_t$  имеет минимум при истинной плотности. Используя МТ-приближение, можно получить следующее выражение для полной энергии кристалла, приходящейся на один атом [15]:

$$E_t = \sum_i \int_0^R dr Q_i^2(r) + \sum_k \varepsilon_v(\vec{k}) - 4\pi \int_0^R dr r^2 \rho_v \frac{d}{dr} [r V_{\text{eff}}] - \frac{1}{2} C \frac{Z_{\text{out}}^2}{a} + \\ + Z_{\text{out}} \varepsilon_{\text{XC}}(\rho_{\text{out}}) + 4\pi \int_0^R dr r^2 \rho (4\varepsilon_{\text{XC}} - 3\mu_{\text{XC}}) - 4\pi R^3 \rho(R) [\varepsilon_{\text{XC}}(R) - \mu_{\text{XC}}(R)]. \quad (1)$$

Здесь  $Q_i(r)$  — функция основного  $i$ -го состояния, определяемая системой уравнений:

$$\frac{dP_i}{dr} - \frac{l+1}{r} P_i = Q_i \\ \frac{dQ_i}{dr} + \frac{l+1}{r} Q_i = (V_{\text{eff}} - \varepsilon_i) P_i, \quad (2)$$

где  $P_i$  — радиальная часть волновой функции  $\Psi_i$ ;  $l$  — орбитальное квантовое число  $i$ -го состояния;  $\rho_v$  — плотность электронного заряда в элементарной ячейке;  $V_{\text{eff}}$  — эффективный потенциал в ячейке;  $Z_{\text{out}}$  — заряд электронов в области межатомных сфер;  $\varepsilon_{\text{XC}}$ ,  $\mu_{\text{XC}}$  — энергии обменно-корреляционных взаимодействий [16].

В (1) вклад остова представлен одним слагаемым; это в некоторой степени упрощает расчет  $E_t$ . Определив  $E_t$  как функцию объема элементарной ячейки  $\Omega$ , можно вычислить и давление как функцию объема непосредственно численным дифференцированием:

$$P(\Omega) = -\frac{dE_t(\Omega)}{d\Omega}. \quad (3)$$

Степень совпадения результатов, полученных при использовании теоремы вириала [15] и (3), может служить критерием точности расчета. Следует полагать, что применение теоремы вириала даст более точный результат, чем применение (3), так как в последнем случае в  $E_t$  присутствуют основные вклады и, кроме того, возникает дополнительная ошибка вследствие численного дифференцирования.

Знание зависимостей  $P(\Omega)$  и  $E(\Omega)$  позволяет определить равновесный объем  $\Omega_0$  и равновесную постоянную решетки  $a_0$  из условий:

$$P(\Omega_0) = 0; \quad (4)$$

$$\left. \frac{dE_t(\Omega)}{d\Omega} \right|_{\Omega=\Omega_0} = 0. \quad (5)$$

И в этом случае степень совпадения результатов, полученных решением уравнений (4) и (5), является критерием точности расчета. По причинам, изложенным в работах [15, 16], расчет по (4) следует считать более надежным.

Далее, используя уравнение состояния, можно определить объемный модуль  $B$  как функцию объема ( $\Omega$ ):

$$B = -\Omega \frac{dP(\Omega)}{d\Omega}. \quad (6)$$

Приведенные выражения для  $E_t$ ,  $P$  и  $B$  соответствуют основному состоянию электронной системы.

Энергия сцепления  $E_c$  по определению равна:

$$E_c = E_t - E_a. \quad (7)$$

Следует отметить то обстоятельство, что энергия сцепления является малой величиной, получаемой как результат разности двух больших (по отношению к  $E_c$ ) величин. Основной вклад в  $E_t$  и  $E_a$  дают основные состояния. Поэтому важно при кристаллических и атомных расчетах использовать по возможности одни и те же приближения. В этом случае ошибки, возникающие при использовании (2) взаимно компенсируются, что позволяет получать энергию сцепления в хорошем согласии с экспериментом.

Детали вычислительной процедуры, использованной в данных расчетах, описаны в [15–17]. Самосогласованные вычисления проводились независимо для набора параметров ОЦК- и ГЦК-решеток чистого железа в области минимума полной энергии. Собственные значения были рассчитаны в стандартном наборе равномерно распределенных точек  $1/48$  части зоны Бриллюэна — 89 и 55 точек для ГЦК- и ОЦК-структур соответственно. Базис включал



~ 50 присоединенных плоских волн на атом. Обменно-корреляционные взаимодействия учитывались в форме Хедина–Лундквиста [18]. Основные состояния пересчитывались в кристаллическом потенциале на каждой итерации самосогласованного расчета. Полуостовные  $3s$ -,  $3p$ -состояния были включены в расчеты как валентные состояния. Равновесные параметры решетки определялись по формуле (3) исходя из требования обращения в нуль давления  $P$ , а объемные модули находились из формулы (6).

В табл. 1 приведены результаты расчетов равновесных свойств ОЦК- и ГЦК-фаз железа, а также их сравнение с другими расчетами и экспериментом.

Заметим, что первоначально расчеты ОЦК-фазы железа проводился без учета магнитного взаимодействия. Поэтому величины полной энергии ОЦК-фазы оказались систематически выше соответствующих энергий ГЦК-фазы (рис. 2). Это противоречит тому факту, что в основном состоянии реализуется ОЦК-фаза. Учет поправки на магнитные свойства по Моруцци [16] устраняет это несоответствие. В табл. 2 приведены аналогичные данные для меди.

На рис. 2 изображены энергии сцепления двух фаз железа, причем для ОЦК-фазы приводятся кривые как парамагнитного состояния, так и ферромагнитного, полученного исправлением на величину магнитной энергии по Моруцци.

Как известно, давление в области растяжения кристалла можно рассматривать как напряжение с обратным знаком. На рис. 3 изображены кривые напряжения как функции относительного линейного растяжения  $\Delta a/a_0$ . Эти кривые можно рассматривать как отклонение от линейного закона Гука (прямые линии, полученные по двум ближайшим точкам, охватывающим  $a \approx a_0$ ). На рис. 4, 5 даны результаты расчетов  $E_c$  и  $\sigma_T$  для меди.

Из приведенных расчетов (рис. 2) следует, что в точке равновесного состояния фаз ( $a/a_0 \approx 1,005$ ) кривые  $E_c$  пересекаются. Энергетически более выгодным становится существование ГЦК-фазы. Подобный характер зависи-

**Таблица 1.** Энергетические и объемные характеристики ОЦК- и ГЦК-фаз железа.

	Настоящая работа	Расчет [15]	Эксперимент [16]
Равновесный параметр решетки ОЦК-Fe, $a_0$ (нм)	0,2716	0,2725	0,2868
Энергия сцепления ОЦК-Fe (с учетом магн.), эВ	-6,299	-6,2625	-6,386
Объемный модуль, ГПа	264,07	306	168,3
Равновесный параметр решетки ГЦК-Fe, $a_0$ (нм)	0,3400	–	–
Энергия сцепления ГЦК-Fe (с учетом магн.), эВ	-6,297	–	–
Объемный модуль, ГПа	280,5	–	–

**Таблица 2.** Энергетические и объемные характеристики меди.

	Настоящая ра- бота	Расчет [15]	Эксперимент [17]
Равновесный параметр решетки Cu, $a_0$ (нм)	0,3576	0,3625	0,36154
Энергия сцепления Cu, эВ	-4,044	-4,000	-3,510
Объемный модуль, ГПа	163,14	157,30	130,90

мости совпадает с данными расчетов зонных энергий для ОЦК- и ГЦК-фаз железа [19]. Точка пересечения  $E_c$  ГЦК- и ОЦК-фаз может рассматриваться как точка структурного превращения при условии равенства энтальпий [19]. Условием равновесного состояния атомов в кристаллах является наличие только нулевых колебаний атомов. Точку пересечения  $E_c$  ( $a/a_0 \approx 1,005$ ) можно сопоставить с температурой в несколько единиц градусов К. Если температурный интервал вблизи 0 К содержит точку полиморфного превращения железа, то предпереходный температурный интервал должен отличаться процессами структурного фрагментирования.

Полное снятие наклепа (отпуск) железа происходит при температуре  $\sim 873$  К. Относительное изменение длины  $\Delta l/l$  при этом составляет 0,008 [20]. Полагая, что при низких температурах [6]

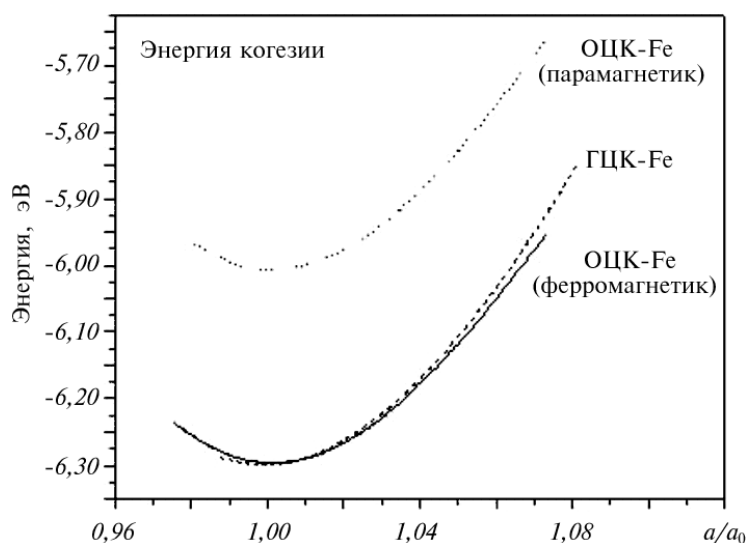
$$\frac{\Delta a}{a} \leq \frac{\Delta l}{l},$$

термические напряжения всестороннего сжатия составляют величину  $\sim 8$  ГПа (рис. 3). Этот результат коррелирует с оценками Лейбфрида [9].

В местах нарушения изотропности сил связей в кристалле (вблизи ядер дислокаций) перераспределение этих напряжений, по-видимому, способно инициировать скольжение и рождение новых дислокаций. Напряжение Пайерлса для железа составляют  $\sigma_{\text{П}} \sim \mu \cdot 10^{-3}$ , т. е.  $\sim 77$  МПа [21]. Общее изменение  $\Delta a/a_0$  железа для ОЦК- и ГЦК-фаз железа в области предплавления ( $\sim 1750$  К) составляет  $\sim 4\%$  [7]. Это соответствует уменьшению  $E_c$  (рис. 2) на  $\leq 0,15$  эВ, т. е. на  $\sim 2,5\%$ .

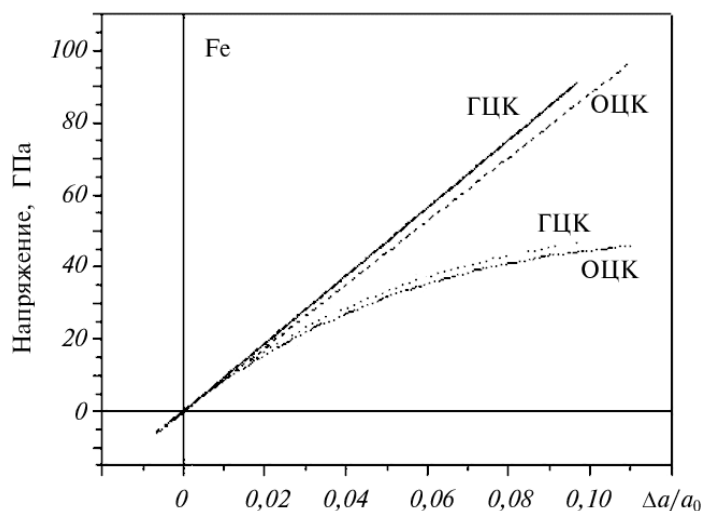
При 1300 К  $\Delta l/l$  меди составляет 2,1% [20]. Полагая, что  $\Delta l/l \cong \Delta a/a$  максимальное изменение  $E_c$  составляет 0,025 эВ (см. рис. 4), а напряжение всестороннего сжатия  $\sim 8$  ГПа (рис. 5). Напряжение Пайерлса для меди имеет величину  $\sim 44$  МПа [21].

Приведенные выше результаты в целом не противоречат данным, полученным с использованием модельных подходов Фриделя [7, 11, 12]. Как и ранее [7, 10], обращает на себя внимание плавное изменение энергии сцепления атомов в кристаллах железа и меди при увеличении параметра решетки вплоть до значений, соответствующих началу плавления. Суммарное уменьшение  $E_c$  атомов Fe и Cu (нагрев и скрытая теплота плавления) составляет малую величину от равновесного значения  $E_c$  [7, 8]  $\sim 4\text{--}5\%$ .



**Рис. 2.** Зависимость энергии сцепления от относительного параметра решетки в железе.

Термические напряжения, связанные с расширением решетки при нагреве, в случае их дисбаланса в области дислокационных ядер и внутренних границ мозаик значительно могут превышать напряжение Пайерлса для железа при температуре  $\sim 0,3T_{\text{плавления}}$ , а для меди  $\sim 0,15T_{\text{плавления}}$ .



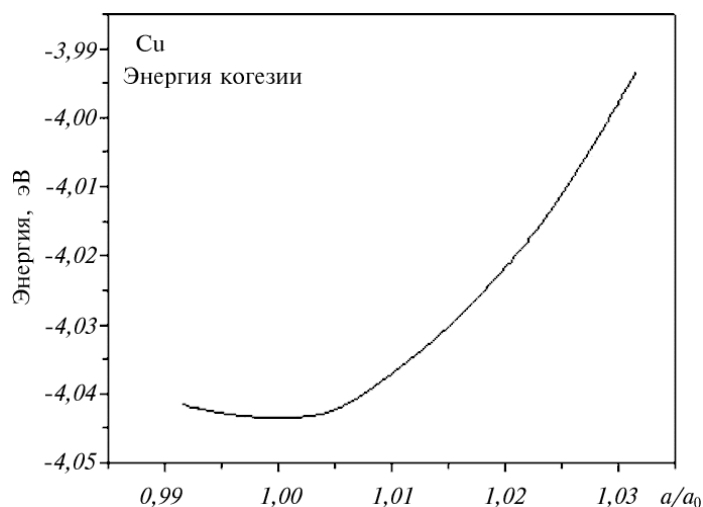
**Рис. 3.** Зависимость напряжения от относительного линейного растяжения в железе.

## СУБСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖЕЛЕЗЕ И ХРОМЕ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ

### Теплофизические и кинетические свойства железа и его сплавов при низких температурах

Фазовые структурные превращения I рода и магнитные фазовые переходы сопровождаются скачкообразным изменением тех или иных теплофизических характеристик [22]; чувствительны они и к изменениям тонкой кристаллической структуры, появлению различных дефектов кристаллического строения [23], изменению динамики кристаллической решетки [24]. Наиболее чувствительными к изменению электронного строения и кристаллической структуры являются теплоемкость, упругие постоянные, электросопротивление.

Структурные изменения в металле в процессе нагрева могут приводить к возникновению  $\lambda$ -аномалий на температурной зависимости теплоемкости [25]. Экспериментальные данные по изучению теплоемкости и особенности  $\lambda$ -аномалии позволяют судить о характере тепловыделения и типе структурного перехода [26]. Искажение идеальной структуры решетки, образование дефектов и степень дробления зерна влияют на электронную и фононную составляющие теплоемкости. Энергетические затраты с повышением плотности дефектов увеличиваются [20, 27], значительная часть тепловой энергии расходуется на зарождение дефектов (в частности дислокаций) и переходит в потенциальную энергию вещества, что и выражается в резком увеличении теплоемкости металла.



**Рис. 4.** Зависимость энергии сцепления от относительного параметра решетки в меди.

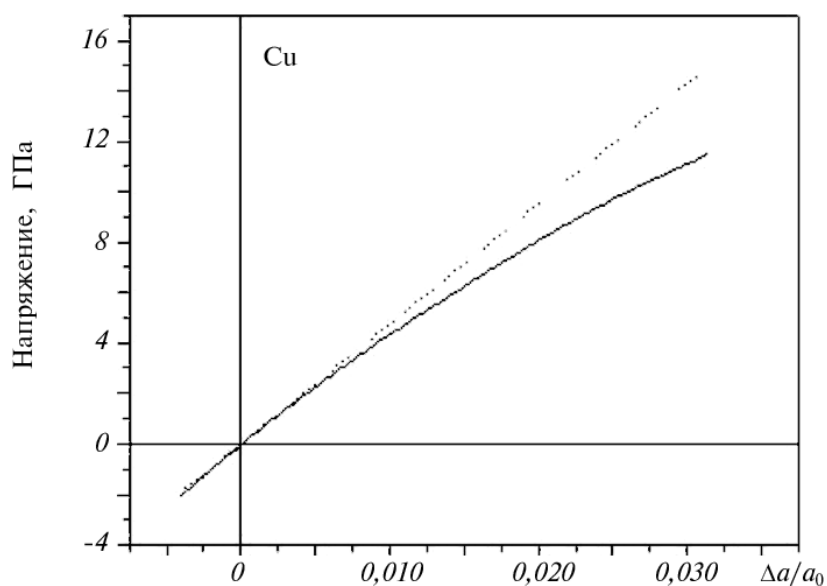


Рис. 5. Зависимость напряжения от относительного линейного растяжения в меди.

Анализируя [28–30] температурную зависимость теплоемкости ( $C_v$ ) железа (рис. 6), можно выделить ряд  $\lambda$ -аномалий вблизи точек магнитного

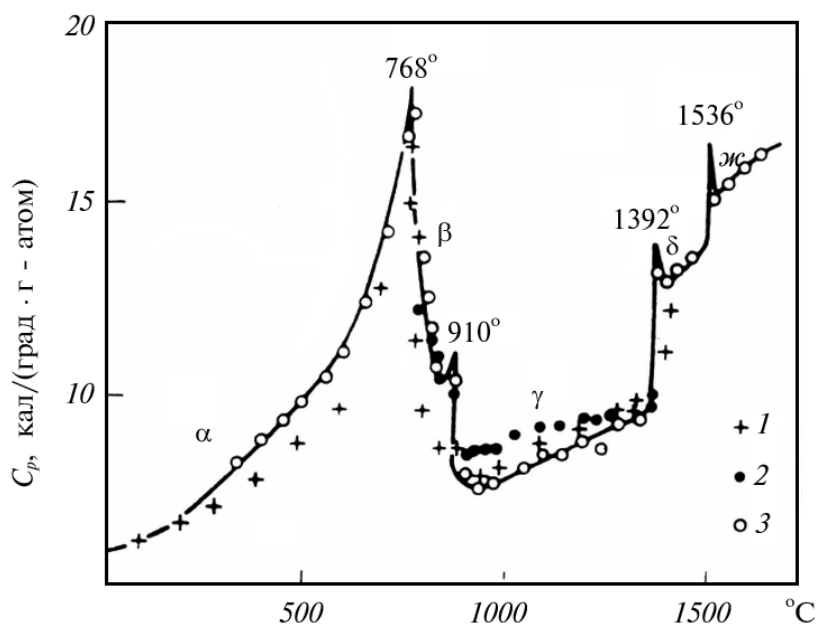


Рис. 6. Зависимость теплоемкости железа от температуры [26].

( $T_C$ ), структурного ( $T_{\alpha-\gamma}$  и  $T_{\gamma-\delta}$ ) переходов и при плавлении ( $T_{пл}$ ). Очевидно, что состояние металла, предшествующее фазовому переходу, характеризуется специфическими изменениями в ионной и электронной подсистемах. Это, по-видимому, приводит к фрагментационным изменениям структуры и нуждается в дальнейшем детальном изучении. Ниже температуры Дебая [31] кривая теплоемкости не имеет аномалий.

В работе [32] приводятся данные об изменениях коэффициента температуропроводности и электропроводности чистого железа и сплавов Fe–Ni с различным содержанием Ni. Отмечается, что для чистого Fe  $\alpha \rightarrow \gamma$  структурный переход ОЦК–ГЦК сопровождается скачкообразным увеличением температуропроводности, что согласуется с результатами работ [28–30]. Для сплавов существует широкая двухфазная область, но при этом начало перехода сопровождается изменением кривизны зависимости температуропроводности ( $\alpha$ ) от температуры, а конец перехода — размытым максимумом. Причина изменения кривизны зависимости  $\alpha(T)$  и появления максимума не совсем ясна и требует изучения.

Температурные зависимости упругих постоянных ( $C_{ij}$ ) железа в интервале температур 300–1170 К [33] существенно нелинейны. В ферромагнитной фазе до  $T_C = 1043$  К и выше на ход  $C_{ij}$  оказывает влияние близость структурного перехода ( $T_{\beta-\gamma} = 1183$  К). Небольшая аномалия на продольной упругой постоянной  $C_{11}$  типична для магнитных фазовых переходов второго рода. Наибольшее изменение из сдвиговых упругих постоянных вблизи магнитного упорядочения испытывает  $C = (C_{11} - C_{12})/2$ . Различие в чувствительности к магнитным изменениям  $C$  и  $C_{44}$  предполагает, что обменное взаимодействие в большей мере существует между вторыми, а не первыми ближайшими соседями [33].

Зависимость модуля Юнга от температуры  $E(T)$  поликристаллического железа в области ферромагнитного упорядочения является убывающей функцией, определяющей скачок коэффициента Пуассона ( $\nu$ ). Структурное превращение отмечено на температурных зависимостях модулей Юнга и сдвига  $\mu$  минимумами, а на  $\lambda(T)$  — максимумами [34]. Исследования упругих характеристик металлов при охлаждении от комнатной до гелиевых температур показали [35], что модуль упругости  $E$  возрастает более чем на 3%. С понижением температуры до 77 К величина  $E$  технического железа увеличивается на 5%, а стали 50С2 с трооститной структурой — на 3,5% [36].

При деформировании ОЦК-кристаллов при низких температурах наблюдаются две особенности: 1) появление на кривых деформации зуба текучести, который как предполагается [37], связан с блокированием дислокаций атомами примесей внедрения, таких как углерод и азот; 2) частные случаи резкого ограничения величины пластической деформации скольжения и заметный вклад в общую деформацию деформации двойникованием [39]. В результате этого наблюдаются два взаимноконкурирующих процесса низкотемпературного упорядочения металлов и его охрупчивание.

Основными особенностями механических свойств при деформировании поликристаллического армко-железа в условиях низких температур, является малая интенсивность деформационного упрочнения и его нечувствительность к температуре, значительное возрастание предела текучести с понижением температуры и резкое снижение пластичности [31, 35]. При пластическом деформировании металлов в области гелиевых температур наблюдается [35, 39, 40] прерывистая текучесть. Эта множественная неравномерная деформация — характерный признак предельного состояния при низких температурах для высокопластичных в обычных условиях металлов. Закономерности скачкообразной деформации кристаллов, а тем более поликристаллических материалов изучены недостаточно. Практически отсутствуют исследования тонкой структуры скачков на микроскопическом уровне с одновременным исследованием других параметров, дающих информацию о структурном состоянии материала до и после скачков. До настоящего времени прямыми экспериментами (*in situ*) не установлено, какой механизм определяет нестабильность механического состояния в процессе деформирования при гелиевой температуре.

### Изменения субструктуры в железе при охлаждении

Исследования субструктурных изменений в железе при охлаждении проведены непосредственно (*in situ*) в колонне электронного микроскопа, а также после охлаждения в сжиженных газах азота и гелия и нагрева до комнатной температуры по методике, изложенной в работе [41].

Субструктура исходного железа и микродифракционная картина типичны для отожженного металла (рис. 7, *а*, *б*). В процессе охлаждения образца наблюдается возникновение тонкополосчатого контраста (шириной ~ 8 нм), рис. 8, *а*, *б*. Наиболее вероятно, что такие фрагменты представляют собой двойники. При увеличении времени выдержки и охлаждения металла до температуры 118 К (предел методики) образец становится непрозрачным, а

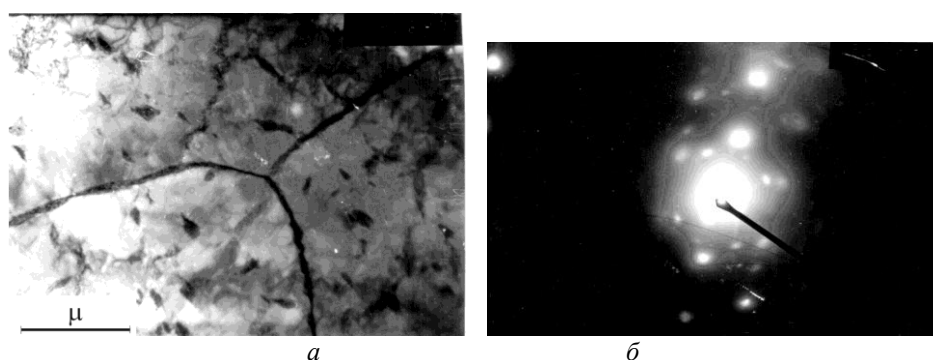


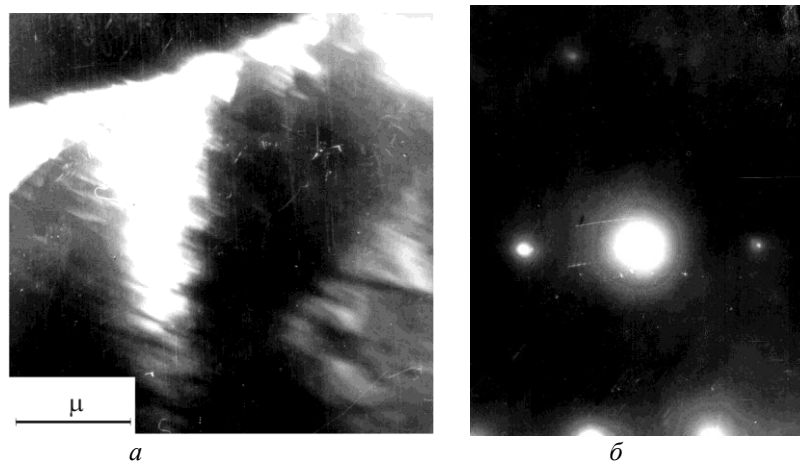
Рис. 7. Субструктура исходного железа (*а*) и его электронограмма (*б*).

дифракционные рефлексы сильно размываются. После отогрева до 173 К прозрачность образца и его электронограмма восстанавливаются. Отнести «потемнение» образца к образованию пленки углерода нет оснований, так как свободный углерод образуется под пучком, а в процессе охлаждения исследуемое место не зондировалось. Кроме того, пленка углерода не может «испариться» при отогреве до 173 К.

Применение в качестве образца меди в аналогичных условиях не приводит к потемнению фольги. Последнее свидетельствует о том, что потемнение пленки железа при охлаждении, очевидно, не связано с конденсацией каких-либо загрязнений. Из данных следует, что размытие дифракционных рефлексов и потемнение пленки при охлаждении до 118 К обусловлены чрезвычайно сильным фрагментированием структуры железа и возникновением напряжений.

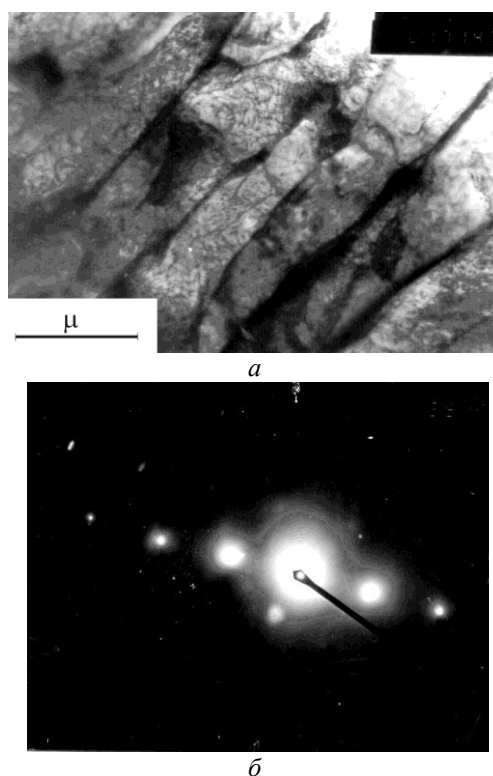
Изучение структурных изменений при охлаждении в сжиженных газах проводили на тех же образцах, которые предварительно подвергали рекристаллизационному отжигу при 1423 К, затем охлаждали в жидких азоте (77 К) и гелии (4 К) с выдержкой 40 мин и отогревали до комнатной температуры. После выдержки металла в жидком азоте наблюдается возрастание (на 3–4 порядка) плотности дислокаций. Отдельные места (рис. 9, *a*, *б*) содержат дислокационные ячеистые структуры, которые деформационным путем образуются лишь на стадии параболического упрочнения [42], когда образец в зоне деформации меняет свои геометрические размеры на 75–90%.

Имеет место также частичное сохранение двойников (рис. 10, *a–в*). В результате охлаждения металла в жидком гелии наблюдаются целые колонии двойников, принадлежащих системе двойникования типа  $\{112\}\langle 111\rangle$ . Двойниковые пластины (рис. 11, *a*) располагаются параллельно первичному



**Рис. 8.** Темнопольное изображение железа в рефлексе (211) (*a*) и электронограмма при температуре 143 К (*б*).





**Рис. 9.** Ячеистая структура железа, возникшая после охлаждения в жидком азоте, выдержки в течение 40 мин и отогрева до 293 К (*а*), и электронограмма (*б*).

пучку и при ориентировке [110], приведенной на рис. 11, *б*, дают длинные сплошные тяжи, перпендикулярные плоскости пластин и проходящие через матричные рефлексы, рефлексы двойников и экстрарефлексы.

Другая система двойников, имеющая плоскость двойникования {112}, но расположенная наклонно к первичному электронному пучку, приводит к смещению дифракционных рефлексов со своих «нормальных» мест. Темнопольное изображение (рис. 11, *в*) сформировано пучком, возникшим в результате двойной дифракции на границе двойников, и показывает, что пучок получен от окрестности двойниковых границ [43].

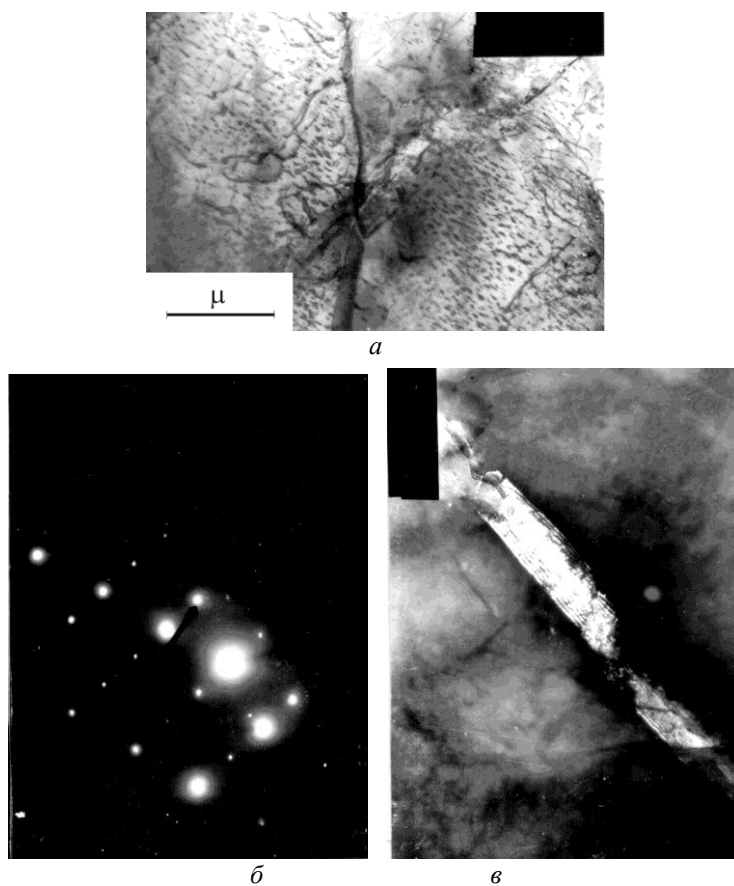
Отнести наблюдаемые эффекты к воздействию включений нет оснований по ряду причин. Максимальная деформация ( $\varepsilon$ ), которая может быть вызвана включениями, при охлаждении составляет:

$$\varepsilon = \Delta l / l = \alpha \Delta T \leq 10^{-3},$$

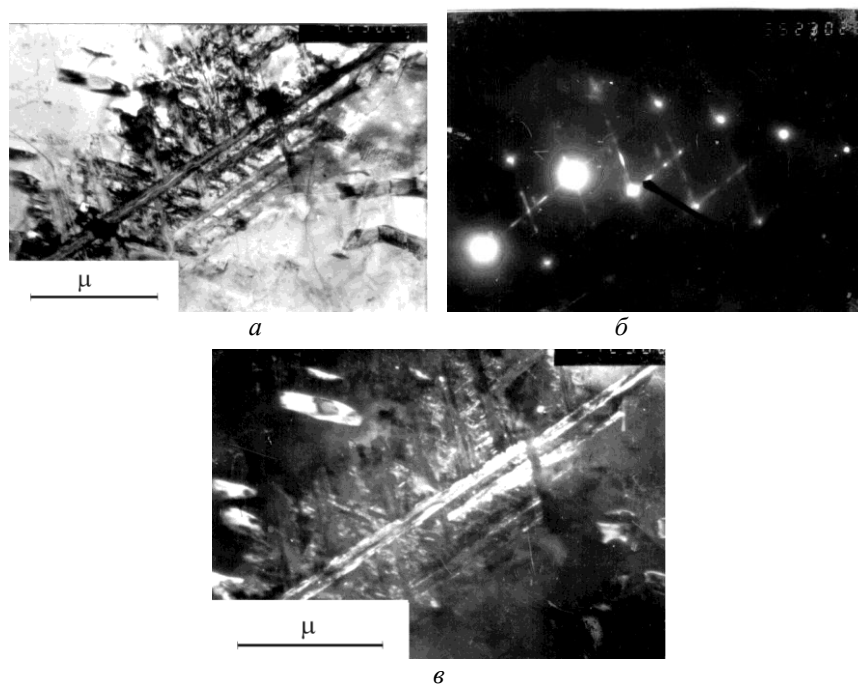
где  $l$  — размерный параметр включений;  $\alpha$  — коэффициент теплового расширения железа;  $T$  — температура.

При исследовании параметров внутреннего трения [40] такая деформация ( $\epsilon$ ) приводит лишь к срыву дислокационных сегментов и поэтому не может привести к образованию «леса» дислокаций, а тем более ячеистых дислокационных структур. Включения могут привести к выдавливанию вокруг себя дислокационных петель, но не могут вызвать образования двойников, а тем более их колоний. Однако если допустить, что в кристалле, в том числе и содержащем включения, происходит двойникование, то сдвиговые процессы приводят к значительной взаимной микродеформации и образованию развитых дислокационных структур, которые сохраняются после отогрева образца до комнатной температуры.

Возникновение в структуре железа двойников приводит к резкому снижению пластичности, что и наблюдается экспериментально. Двойникование, как правило [44], предшествует структурному фазовому превращению.



**Рис. 10.** Двойник в зерне, образовавшийся при охлаждении в жидком азоте (*a*), электронограмма (*б*) и темнопольное изображение двойника в рефлексе, указанном стрелкой (*в*).



**Рис. 11.** Двойники в железе, возникшие после охлаждения в жидком гелии и выдержке в течение 40 мин (а), электронограмма (б) и темнопольное изображение границ двойников в рефлексе двойной дифракции, указанном стрелкой (в).

Допуская наличие вблизи 0 К (рис. 2) точки полиморфного превращения, наблюдаемое двойникование может отражать процесс предфазового состояния ОЦК-решетки. Способствует ли процессу возникновения двойников наличие энергетической впадины в фоновых спектрах Fe наподобие дисперсионной кривой Al сказать трудно.

По приводимым в литературе данным [45] кривые плотности частотных спектров довольно замыты и понижение плотности состояний в середине кривой не столь значительно. Но даже если бы имело место наличие энергетической впадины, то наблюдался бы менее энергозатратный по сравнению с двойникованием процесс рождения дислокационных петель по механизму, например Франка–Рида. Поэтому превалирование двойников в большей мере свидетельствует, что это предпереходный процесс структурного фазового превращения.

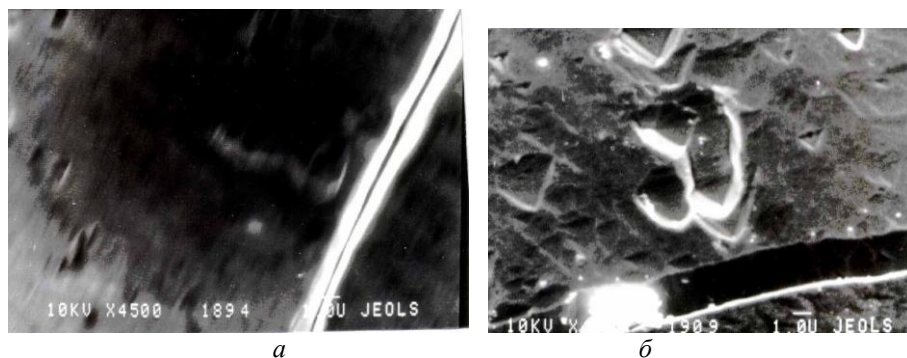
### **Структурные изменения в сплаве хрома при низкотемпературном фазовом переходе**

В хроме, как известно [3] при 123 К происходит изоморфное фазовое пре-

вращение II рода. Ниже 123 К хром антиферромагнитный, а выше — парамагнитный. Это превращение сопровождается увеличением тетрагональности ОЦК-решетки. Превращение происходит по мартенситному механизму [3], сопровождается возникновением напряжений и фрагментацией кристалла. Кристаллографическая особенность этого перехода состоит в появлении тетрагональности в ОЦК-симметрии кристалла. Указанные процессы [3] исследовались только с помощью низкотемпературной рентгенографии [46] при температурах до 153 К. Отсутствие сравнительных данных о характере изменений дислокационной структуры стимулирует проведение подобных исследований [47].

Слиток хрома ВХ2К с содержанием Та–0,5 мас.%, V–0,5 мас.% и La–0,2 мас.% получен индукционной плавкой электролитического хрома в среде аргона и не подвергался дополнительной чистке методом зонной плавки. Образцы для исследований вырезались из горячекатаной рекристаллизованной полосы. Прямые наблюдения структурных изменений поверхности шлифа проводили с помощью Оже-спектрометра, работающего, в том числе, и в режиме растрового микроскопа. Давление в камере составляло  $\leq 10^{-6}$  Па, чистка поверхности шлифа осуществлялась в течение 2 минут с помощью ионов Ar. Гнездо образца хладопроводом соединялось с сосудом, содержащим жидкий азот. В результате потерь в хладопроводе температура образца составляла 118–113 К.

На рис. 12, *а* представлено исходное изображение поверхности шлифа поликристаллического образца с хорошо протравленной межзеренной границей. Изображение получено после 2-х кратной ионной чистки. Имеющиеся на поверхности шлифа продолговатые лунки образованы при изготовлении шлифа. При понижении температуры образца до — 118–113 К и выдержке не менее 20 мин, на поверхности шлифа возникает волнистый пилообразный рельеф (рис. 12, *б*). В отдельных местах вдали от границы при ионной чистке возникают ямки травления, которые в процессе выдержки 5–10 минут перемещаются к границе зерна.

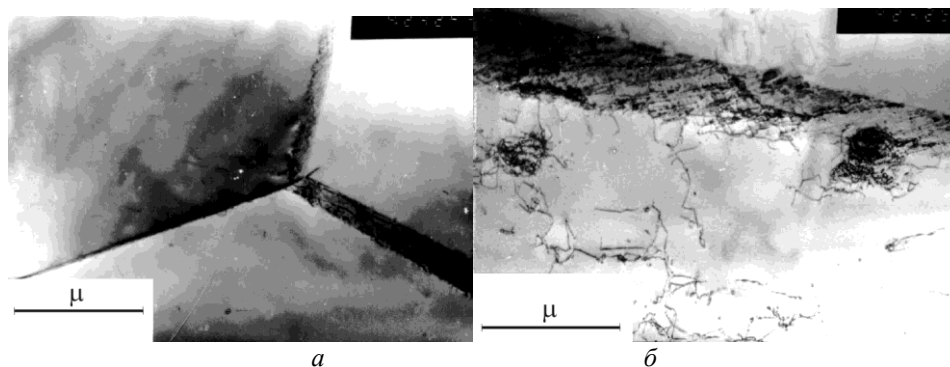


**Рис. 12.** Поверхность образца хрома ВХ2К при комнатной температуре (*а*), после 20 минутной выдержке при температуре 118–113 К (*б*).

Возникновение подвижности дислокаций свидетельствует о наличии напряжений в хrome при понижении температуры до 153 К [1]. Увеличивается также ширина межзеренных границ (рис. 12, б). На внутренней поверхности зерна (рис. 12, б), появляется рельеф вытянутых сот, характерный для поверхности металла, частично или полностью претерпевшего мартенситное превращение.

Электронно-микроскопические исследования проводились на фольге, полученной по методике механического утонения до 0,1–0,15 мкм. Дальнейшее утонение до получения прозрачных краев осуществляли электролитически. Для изучения влияния низкотемпературной обработки образцы предварительно перед электролитическим утонением, погружались в жидкий азот, выдерживались 40 мин с последующим отогревом до комнатной температуры. Для сравнения, на рис. 13, а приведена субструктура исходного состояния. В результате охлаждения субструктура образца, рис. 13, б, отличается наличием большей плотности дислокаций, клубковыми скоплениями и уширенными межзеренными границами. Отсутствие в субструктурах, рис. 13, б, двойников, по-видимому, связано с размерным фактором охлаждаемой фольги. В целом, полученные данные согласуются и дополняют результаты работы [3].

Явление спонтанного фрагментирования, наблюдаемое на Fe и Cr следует отнести к структурным аномалиям. Температуры фрагментирования совпадают с температурными интервалами существования изломов на кривых Грюнайзена  $(0,2-0,4)\Theta_d$  [6]. Множественное рождение дислокаций при низких температурах увеличивает потенциальную энергию кристалла и, наиболее вероятно, является новой степенью свободы, альтернативной тепловым колебаниям атомов. Двойникование структуры при охлаждении вносит, по-видимому, определяющий вклад в аномальное снижение пластичности Fe и Cr.



**Рис. 13.** Структура поликристаллической пленки хрома ВХ2К на просвет при комнатной температуре (а) и типичная структура того же образца после предварительного охлаждения в жидком азоте (б).

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ ПРИ НАГРЕВЕ

### Изменения в железе в области температуры Кюри

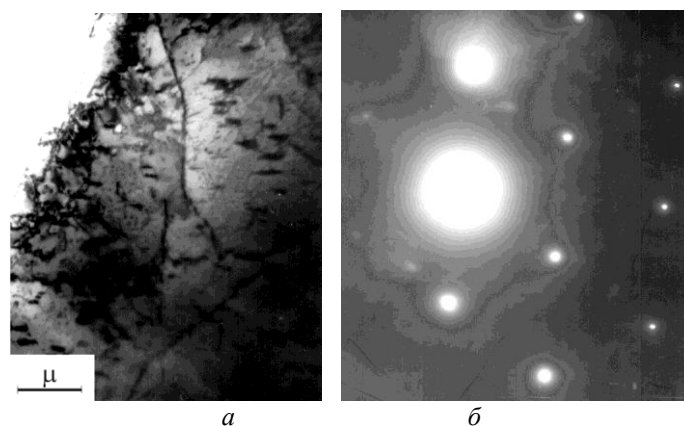
Как известно, эффект сверхпластичности, наблюдаемый на металлах и сплавах в ограниченном температурном интервале [48–52], объясняется отсутствием предела насыщения межзеренных границ дислокациями. Причина этого эффекта, по-видимому, состоит во множественном рождении термически активируемых [7] дислокаций.

Сверхпластичность — это особое состояние материала, способного к большой деформации. Существует три вида сверхпластичности: структурная (которая проявляется при температурах выше  $0,4T_{пл}$  при мелком зерне и малой скорости деформации); субкритическая (высокая пластичность под критической точкой в состоянии предплавления); мартенситная (высокая пластичность во время мартенситного превращения, обусловленного деформацией).

В области фазовых превращений наблюдается явление субкритической сверхпластичности [7], которое представляет большой интерес и является мало изученным. Исследование углеродистых сталей показало [51], что эффект повышения пластичности наблюдается под критической точкой  $A_{c1}$  при 973 К, затем следует резкое падение пластичности во всем интервале  $A_{c1}$  (1003–1033 К). Дальнейшее повышение температуры до  $A_{c3}$  сопровождается повышением пластичности. Для проявления субкритической сверхпластичности наличие фазового перехода — условие, необходимое, но не достаточное. Большое значение имеет исходное состояние металла, способного к субкритической сверхпластичности. Так, значительное обезуглероживание в быстрорежущей стали и сетка карбидов в углеродистой практически устраняют это явление [50].

Ближние по своей природе зернистый и пластинчатый перлиты, отличающиеся только формой цементита, в одном случае (зернистый перлит) наблюдается субкритическая сверхпластичность, а в другом случае (пластинчатый перлит) не наблюдается. Вероятно, этим и различной временной выдержкой и объясняется неоднозначность экспериментальных данных [48, 49] и снижение пластичности на некоторых сталях в области предплавления.

Особенно сильно проявляются аномалии пластичности и эффект сверхпластичности на техническом железе [52]. Так, при содержании углерода 0,05 мас.% на техническом железе наблюдается максимум пластичности при 993 К и дальнейшее ее падение вплоть до 1163 К — точки полиморфного превращения  $A_{c3}$ . Для более чистого по углероду железа (0,006 мас.% С) температура субкритической сверхпластичности лежит выше и равна 1123 К, что соответствует началу  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Согласно [48] субкритическая сверхпластичность (максимум пластичности под критической точкой) и аномалии пластичности (падение пластичности в интервале температур фазового перехода) обусловлены особым состоянием металла пе-



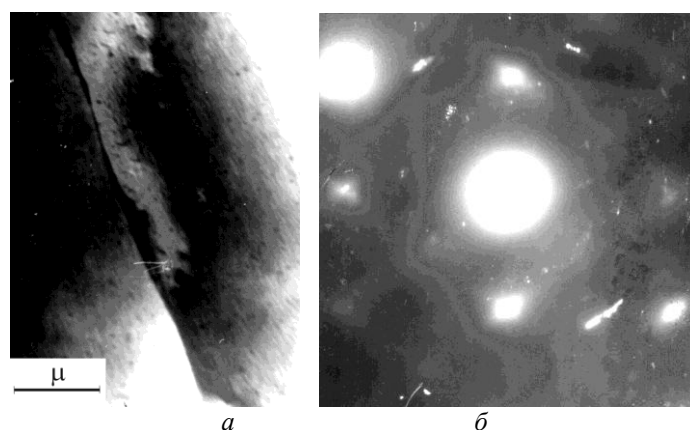
**Рис. 14.** Микроструктура исходного отожженного образца железа (*a*) и электронограмма изображенного участка (*б*).

ред превращением. Природа этих явлений нуждается в дальнейшем изучении.

В процессе исследований структурных изменений технического никеля и хромоникелевых сплавов после закалки с температуры нагрева вблизи точки Кюри (633 К) [53] наблюдалось возрастание плотности внесенных зернограничных дислокаций. Этот эффект связывается с действием магнито-стрикционных напряжений, возникающих при ферромагнитном превращении, и с объемными изменениями при резком охлаждении. Согласно [53], плотность решеточных дислокаций при этом не менялась и составляла  $\sim 10^7\text{--}10^8\text{ см}^{-2}$ , что характерно для отожженного металла.

Поскольку изменение теплоемкости железа в точке Кюри значительно превышает изменение этой величины на никеле и происходит при 1041 К, то и подвижность дислокаций в железе должна быть более высокой. Изучение условий возникновения дислокаций в железе, упорядочение которых фрагментирует кристалл на более мелкие структурные элементы, осуществлено непосредственно при нагреве и охлаждении в колонне электронного микроскопа [54]. Исследования проведены на фольгах железа (чистоты 99,9 мас.%), которые были механически доведены до толщины 0,15 мм, отожжены при 1423 К и утонены электролитически. На рис. 14, *a*, *б* дана исходная структура отожженного железа и электронограмма, представляющая сечение обратной решетки железа плоскостью (111).

После 10–15 мин выдержки образца в колонне микроскопа при температуре 973 К наблюдается «исчезновение» границ зерен и интенсивное фрагментирование структуры (рис. 15, *a*). Особенность фрагментирования состоит в том, что на электронограмме от каждого рефлекса (рис. 15, *б*) в направлении  $\langle 112 \rangle$  «вырастают» тяжи, что указывает на образование тонких пластинчатых фрагментаций по плоскостям (112). Наличие тяжей на микродифракционных изображениях наблюдается при указанных температурах



**Рис. 15.** Микроструктура железа при температуре 973 К; *a* — фрагментирование зерен и *б* — электронограмма, ось зоны матрицы (111).

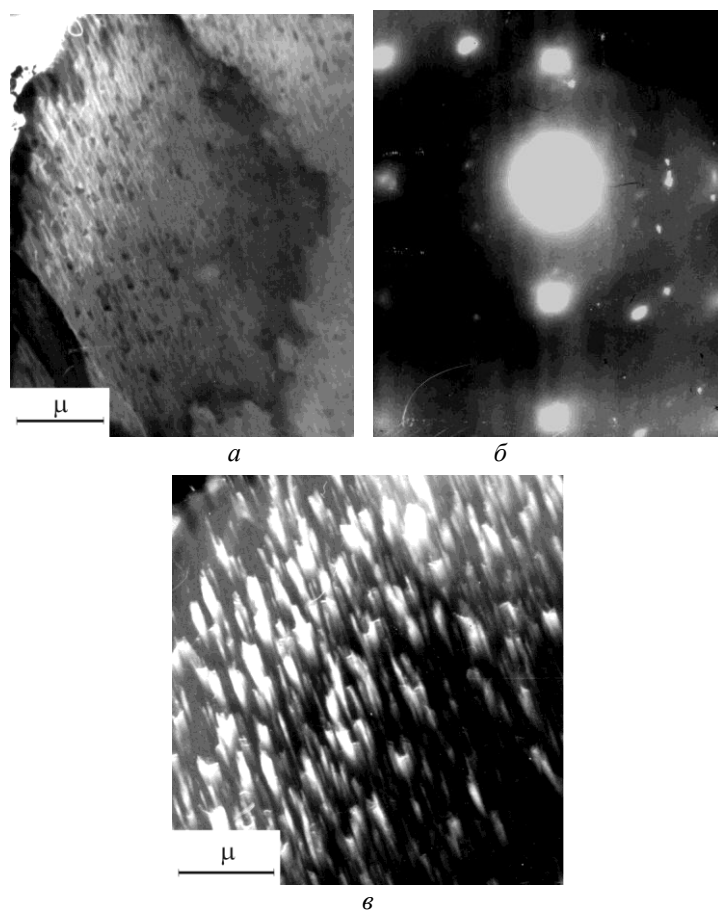
для всех исследованных образцов. При этом субструктура металла является полосчатой, напоминающей процесс двойникования.

При нагреве свежего образца до температуры 1073 К и выдержке ~ 15 мин (рис. 16, *a*) на светлопольном изображении виден полосчатый контраст, электронограмма от центрального участка содержит тяжи (рис. 16, *б*), а темнопольное изображение в рефлексе (002) свидетельствует о существовании в структуре вытянутых блоков когерентного рассеяния шириной ~ 100 нм (рис. 16, *в*, *г*). Если увеличить выдержку образца до 30 мин, то наблюдается увеличение ширины блоков, однако при более продолжительных выдержках происходят утолщение кристаллической пленки в одних местах и образование дыр в других. Причем форма дыр на одном и том же участке бывает круглой, квадратной, прямоугольной и многоугольной. При этом электронограмма соответствует ОЦК-решетке железа, что свидетельствует об отсутствии структурного фазового превращения. Если выдержка пленки при исследуемой температуре не превышает 6 мин, а охлаждение осуществляется в течение 15 мин, то полосчатая фрагментация (рис. 15, 16) исчезает. При увеличении температурной выдержки свыше 20 мин и при резком охлаждении полосчатая фрагментация пленки сохраняется.

Структура железа после закалки от температуры 993 К дана на рис. 17, *a*. Наблюдаемый полосчатый контраст является изображением двойников различных ориентировок. Электронограмма от правой части изображения (рис. 17, *б*) подтверждает существование узких пластин двойников по плоскостям {112}. На рис. 17, *в* показано темнопольное изображение в рефлексе двойника. Четко видна внутренняя фрагментация двойников на области когерентного рассеяния.

Таким образом, при нагреве тонкой кристаллической пленки железа ( $\leq 80$  нм) в колонне электронного микроскопа и выдержке при температурах 973–1073 К в течение 15–30 мин наблюдается фрагментирование его

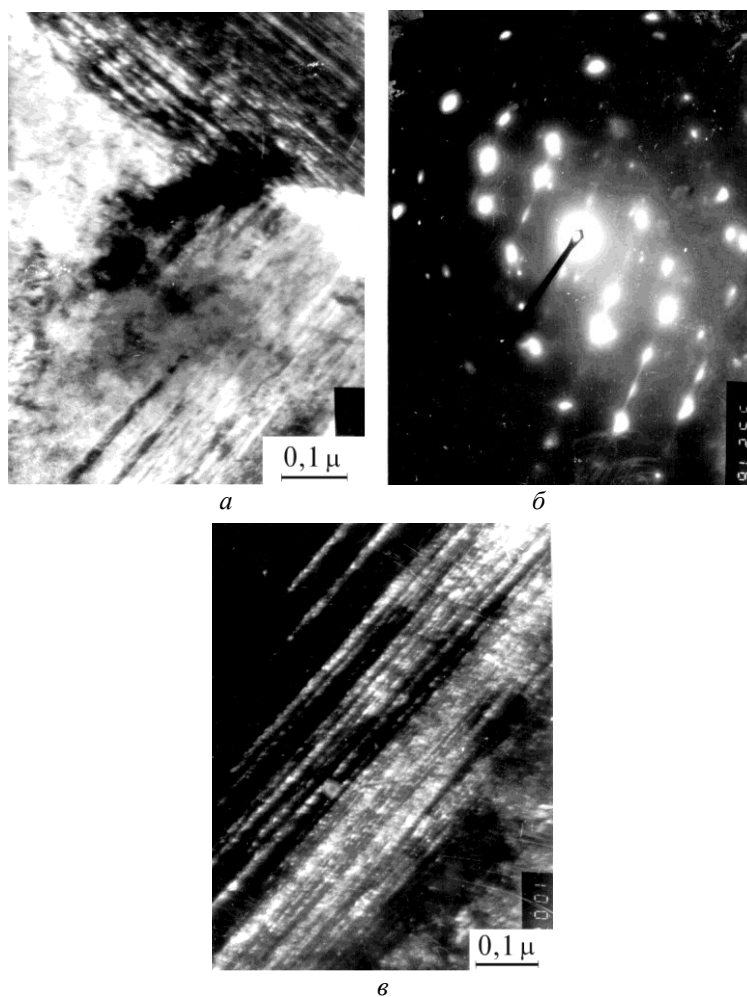




**Рис. 16.** Микроструктура железа при температуре 1073 К и выдержке 15 мин: *a* — светлое поле; *б* — электронограмма от центральной части; *в* — темнопольное изображение пластинчатых фрагментов в рефлексе типа (002).

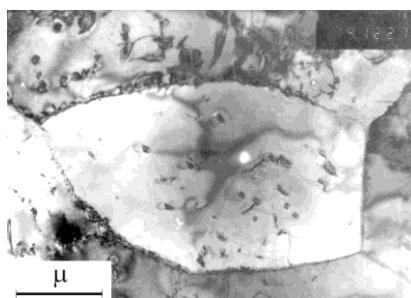
структуры с образованием пластин шириной 100 нм, которые в темнопольном изображении видны как блоки когерентного рассеяния.

Возникновение пластинчатого фрагментирования подтверждается также наличием тяжей на электронограммах. Исчезновение реечно-пластинчатого фрагментирования структуры железа при медленном охлаждении свидетельствует, что наблюдаемый эффект не связан с окислением либо карбидизацией металла в колонне микроскопа при высокотемпературной выдержке, ибо при последующем охлаждении оксидная и карбидная фазы сохранились бы. Нет оснований также относить полученный эффект к действию на острие тонкой пленки поверхностных сил, поскольку в этом случае наблюдалось бы возникновение экстинкционных контуров. Если бы имел место микродеформационный процесс, то полосы скольжения (сдвига) и



**Рис. 17.** Микроструктура закалки железа от температуры 993 К: *а* — светлопольное изображение двойников; *б* — электронограмма от правой части изображения (ориентировка матричного кристалла (110)); *в* — темнопольное изображение, полученное в рефлексе двойника.

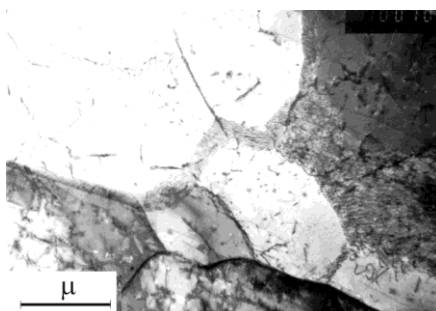
дислокационные скопления располагались бы параллельно периферии просвечивающего края пленки. На самом же деле ориентация полосчатых фрагментаций различная: и перпендикулярная, и параллельная, и промежуточная. Если отверстие для просвечивания исследуемой фольги располагается в одном зерне, то ориентация двойников идентична по всему контуру обзора. Наиболее вероятно, наблюдаемые речно-пластинчатые образования являются упругими двойниками, возникающими в условиях отсутствия внешних силовых воздействий и исчезающими при медленном охлаждении.



**Рис. 18.** Микроструктура закалки железа от температуры 1143 К ( $\alpha$ -фаза).

Сдвиг межатомных плоскостей, который составляет основу двойникования с образованием дефектов упаковки, очевидно, является релаксационным процессом, протекающим в элементарной ячейке при нагреве и выдержке железа в области ферро- и парамагнитных точек Кюри. Однако фрагментирование не является следствием фазового перехода II рода. Как показано в работе [55], при достижении точки Кюри (1036 К) доменная структура исчезает полностью, а измельчение структуры происходит и при температуре 1073 К (см. рис. 16, *a, б*) и поэтому не связано с магнитным превращением [54].

Исследование плотности распределения частотных спектров железа при нагреве выше  $\Theta_d = 420$  К [45] свидетельствует, что плотность состояний при этом меняется незначительно. Поэтому повышение теплоемкости может быть связано с рождением новых дислокационных петель. Отсутствие эффекта фрагментирования при закалке от более высоких температур нагрева 1143 К (рис. 18) и 1183 К (рис. 19) дополнительно свидетельствует, что ячеисто-полосчатое фрагментирование является наследственным и не связано с термическими напряжениями при закалке [56]. Исследование амплитудной зависимости внутреннего трения отожженной стали от температуры при величине деформации  $\sim 2,5 \cdot 10^{-4}$  показывают, что колебания дислокационных сегментов активизируются при температуре  $\sim 673$  К [57]. Ес-



**Рис. 19.** Микроструктура закалки железа от температуры 1183 К ( $\gamma$ -фаза).

ли эту температуру принять за порог начала спонтанного фрагментирования кристалла, то на этой стадии в структуре железа, по-видимому, происходят в основном тонкоструктурные смещения [58], обуславливающие процессы «отдыха» [59].

Наблюдаемое в электронном микроскопе полосчатое фрагментирование [54], представляет структуру, характерную для исследуемого интервала температур, и в этом смысле содержит элементы равновесности наподобие системы нормальных мод. При практически полном заполнении энергетической зоны частотных колебаний атомов в решетке, возникающая дислокационная структура является новой степенью свободы поглощения и диссипации тепловой энергии и производства энтропии в высокотемпературном состоянии.

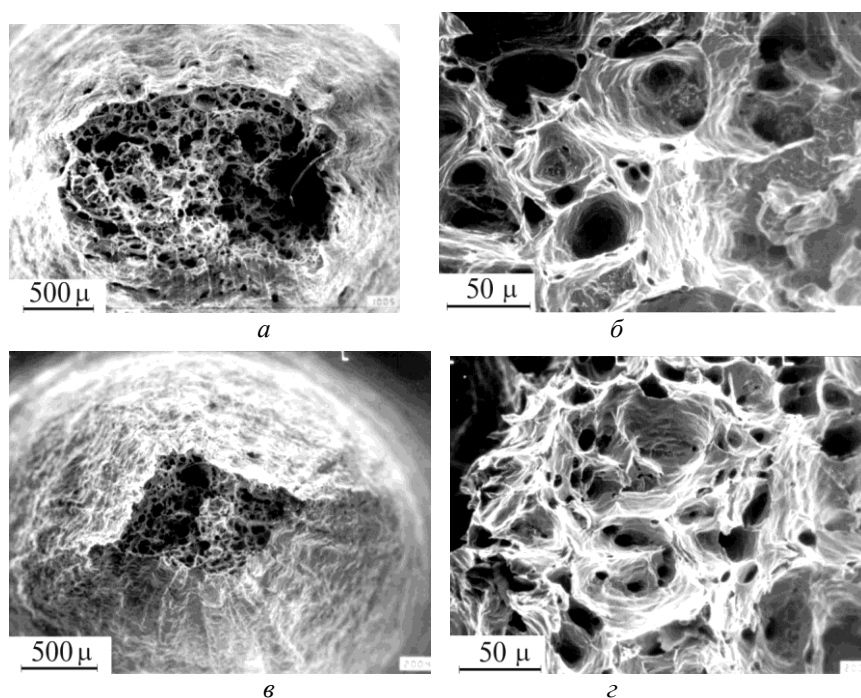
### Пластичность железа в области температуры Кюри

Было установлено [60], что строение излома железа, полученного при температуре 973–1073 К, характеризуется большей дисперсностью ямочных элементов, чем при 1128 К. Это связано с измельчением зерен, т. к. температурный интервал совпадает с областью спонтанного двойникового кристаллов [54]. Двойникование в поликристаллическом образце приводит к взаимной интенсивной микродеформации зерен, вследствие чего и происходит диспергирование структуры и образование соответствующего ямочного излома при разрыве образцов. По характеру структур можно выделить две стадии процесса: двойникование, которое наблюдается на первом этапе и сохраняется при выдержке до 10 мин, и образование ячеистых дислокационных структур при дальнейшей выдержке в течение 30–80 мин.

Различия в строении излома обуславливают и различия механических свойств. На начальной стадии фрагментирования следует ожидать повышения прочности и снижения пластичности железа. На последующей стадии в образцах с ячеистой дислокационной структурой должна понижаться прочность и повышаться пластичность. Для проверки этого положения были

**Таблица 3.** Механические свойства рафинированного железа при высоких температурах.

Партия образцов	$t_{\text{исп.}}$ , К	$\tau$ , мин	$\varepsilon$ , $\text{с}^{-1}$	$\delta$	$\psi$	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа
				%		
1	993	6		27	60	97
2	993	15	$0,5 \cdot 10^{-4}$	33	86	49
3	993	35		57	88	34
4	993	35		60	90	38
5	1093	35	$2 \cdot 10^{-4}$	59	87	19
6	1143	35		33	59	18



**Рис. 20.** Поверхность изломов железных образцов, разрушенных после выдержки 6 (*a, б*) и 15 м (*в, г*) при 993 К.

проведены исследования зависимости прочности и пластичности железа, содержащего 0,005% по массе С, от времени выдержки при 993–1143 К [61].

Как следует из табл. 3, увеличение выдержки при 993 К приводит к значительному снижению прочности и повышению пластичности. Это соответствует температуре, при которой проявляется субкритическая сверхпластичность [50]. При увеличении скорости растяжения до 2 мм/мин пластичность практически не изменяется. Повышение температуры испытаний до 1093 К приводит лишь к снижению прочности, что согласуется с результатами работы [52]. Пластичность железа резко снижается на стадии предфазового превращения (1143 К). Снижение пластичности  $\alpha$ -железа при повышении температуры испытаний, в условиях однофазного структурного состояния, свидетельствует о том, что аномальное увеличение пластичности в интервале 993–1093 К связано с образованием ячеистых дислокационных структур [54, 56].

Сравнительный анализ поверхности разрушения железа (рис. 20, *a–г*) после выдержки, соответственно, 6 и 15 мин при 993 К свидетельствует о существенной разнице величин сужения ( $\Psi$ ) и плотности полос скольжения на шейке образцов, рис. 20, *a* и *в*. Ямочная структура изломов, рис. 20, *б* и *г*, от-

личается в меньшей степени.

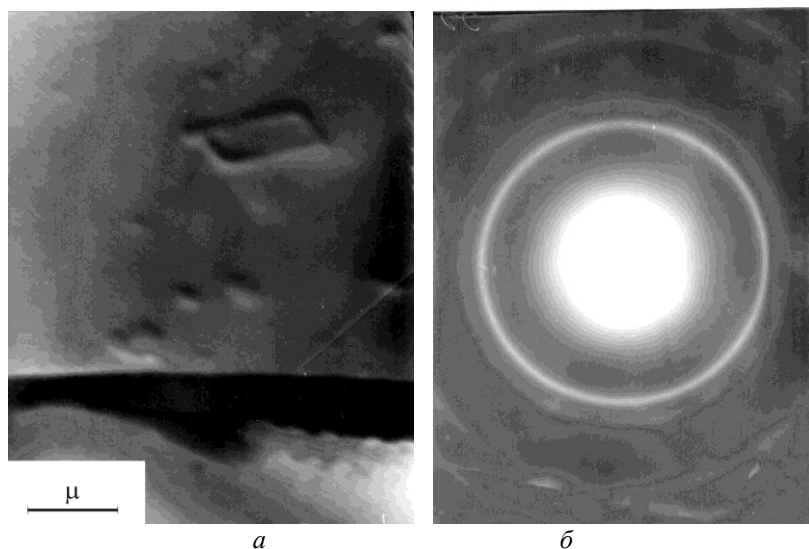
Высокотемпературные механические свойства железа и фрактограммы коррелируют со структурами закалки и структурами, непосредственно наблюдаемыми при температурах 993 и 1073 К. Явление спонтанного фрагментирования железа в области точки Кюри используется для управления механическими свойствами железа.

### Изменения в конденсированных пленках Ni и Ti при нагреве

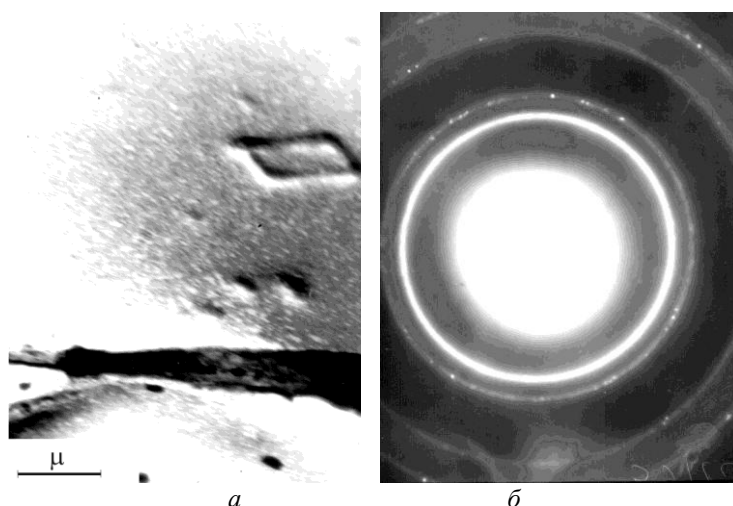
Исследование фрагментационных процессов никеля и титана проведено на конденсированных тонких пленках. Образцы Ni [62] получали методом электронного испарения и нанесения на угольную подложку при температуре 293 К. Для Ni значение  $\Theta_d$  составляет 375 К [63].

На рис. 21, *a* дано изображение конденсата высокочистого Ni на угольной подложке при 573 К. «Случайные» особенности рельефа использовались как место идентификации области изучения субструктурных изменений при нагреве. Электронограмма образца (см. рис. 21, *б*) содержит линии ( $h k l$ ) Ni (111), (200), (220), (311), (222) и т. д. Это строение пленки не отличается от такового в исходном состоянии, т. е. при 293 К. При температуре 573 К имеет место лишь усиление интенсивности дифракционных колец и уменьшение их «размытости».

Видимые структурные изменения в пленке начинаются при 773 К, а при 823 К пленка уже достаточно четко фрагментирована (рис. 22, *a*). Светлые



**Рис. 21.** Конденсированная пленка Ni толщиной  $\sim 30$  нм (*a*), ее электронограмма при 573 К (*б*).

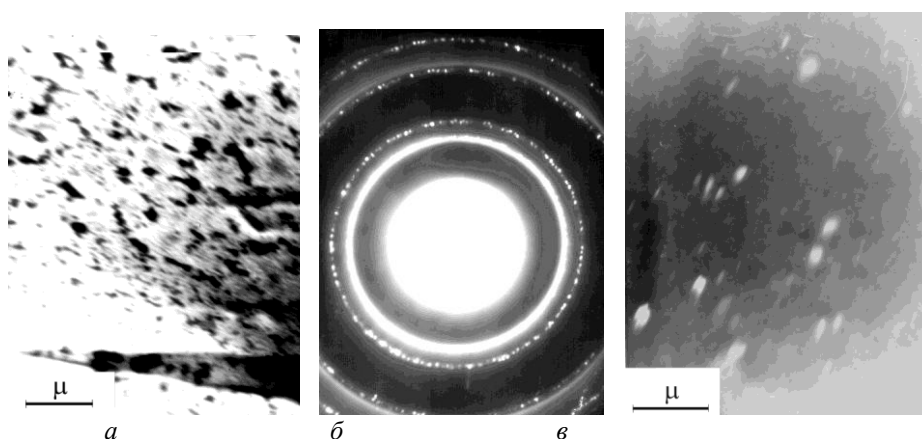


**Рис. 22.** Конденсированная пленка Ni толщиной  $\sim 30$  нм (*a*), ее электронограмма при 823 К (*б*).

пятна свидетельствуют об образовании микропор. На дифракционных кольцах электронограмм (рис. 22, *б*) наблюдается появление точечных рефлексов, что свидетельствует о собирательной рекристаллизации. При наблюдении за электронограммой на фоне сплошных колец происходит мерцание точечных дифракционных рефлексов. Это свидетельствует о микроподвижности укрупняющихся фрагментов.

При повышении температуры до 923 К (рис. 23, *a*) на пленке образуется большое количество пор и «размазанных» островков металла. Дифракционные кольца (200), (220) и (311) на электронограмме (рис. 23, *б*) имеют прерывистое строение и увеличенное межплоскостное расстояние (см. для сравнения сплошное кольцо (220)). Темнопольное изображение в рефлексе (200) (рис. 23, *в*) свидетельствует, что темные вытянутые пятна пленки относятся к рекристаллизованным зернам Ni. Укрупненные микрочерна фрагментированы удлиненными блоками. Темнопольное изображение было получено от трех рядом расположенных точечных рефлексов, поэтому светлые области (рис. 23, *в*) нельзя отнести к одному блоку когерентного рассеивания. Наличие размазанных «хвостов» свидетельствует о подвижности фрагментов и этим наблюдаемый эффект отличается от обычного процесса рекристаллизации. При повышении температуры до 1223 К процессы собирательной рекристаллизации усиливаются, сохраняя преимущественную направленность и подвижность.

Если не принимать во внимание возможных тепловых аномалий в тонких пленках, выражающихся в понижении, например, температуры плавления, то в соответствии с результатами [62], фрагментационные процессы, выявленные при электронно-микроскопических исследованиях, начинаются при тем-

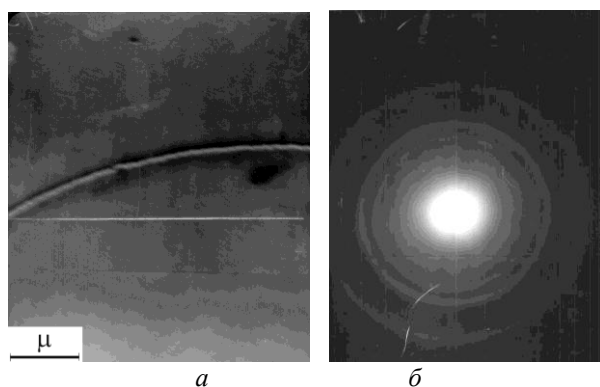


**Рис. 23.** Конденсированная пленка Ni толщиной  $\sim 30$  нм: светлое поле (*a*), электронограмма (*б*); темное поле (*в*), при 923 К.

пературы  $\geq 1,5\Theta_{\text{д}}$ .

Определенный интерес представляют исследования структурных изменений в пленке титана при  $T > \Theta_{\text{д}} = 380$  К, а также в области полиморфного  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при 1156 К [64]. Светлопольное изображение исходного состояния пленки Ti приведено на рис. 24, *a*. Линия стыковки двух частей конденсата выбрана в качестве естественного ориентира для «привязки» к месту наблюдения в процессе эксперимента. Электронограмма (рис. 24, *б*) состоит из трех дифракционных колец с межплоскостными расстояниями 0,255, 0,22 и 0,15 нм, которым соответствуют плоскости (010), (011) и (110) ГПУ-решетки  $\alpha\alpha$ -титана.

При нагреве до 673 К происходит разделение двух микрозон по линии их



**Рис. 24.** Конденсированная пленка титана (на просвет), толщиной 50–70 нм (*a*), и ее электронограмма (*б*).



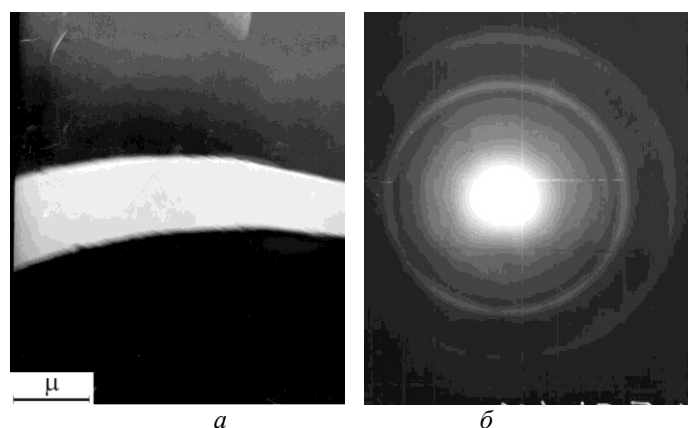


Рис. 25. Изменения в строении пленки при 673 К (а) и ее электронограмма (б).

стыковки (рис. 25, а). На электронограмме (рис. 25, б) наблюдается возникновение 4-го дифракционного кольца с межплоскостным расстоянием 0,125 нм. Наиболее вероятно это линия (112)  $\alpha$ -Ti. Ближе к центру наблюдается также контур уширенного дифракционного кольца с параметром  $d \sim 0,32$  нм, что соответствует линии рутила ( $\text{TiO}_2$ ). По результатам дифракционных исследований пленка Ti начинает окисляться при 673 К и давлении  $\leq 3 \cdot 10^{-3}$  Па.

При повышении температуры образца до 923 К после выдержки 20 мин в структуре пленки (рис. 26, а) возникают ориентационно-упорядоченные штрихоподобные нанофрагменты. Присутствующие на электронограмме

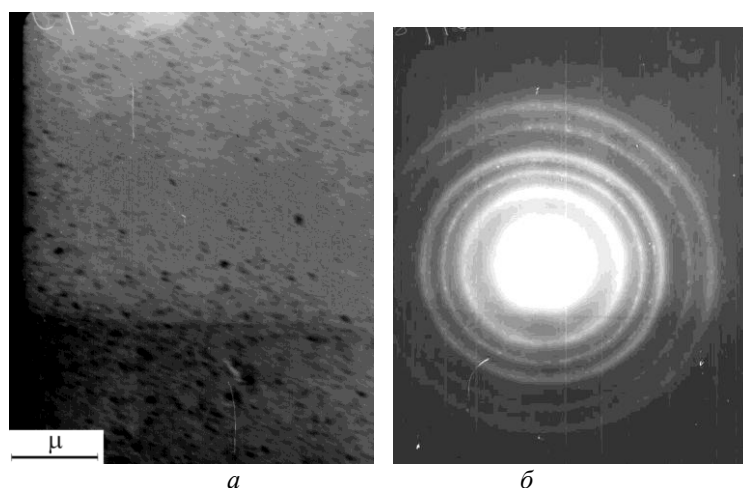
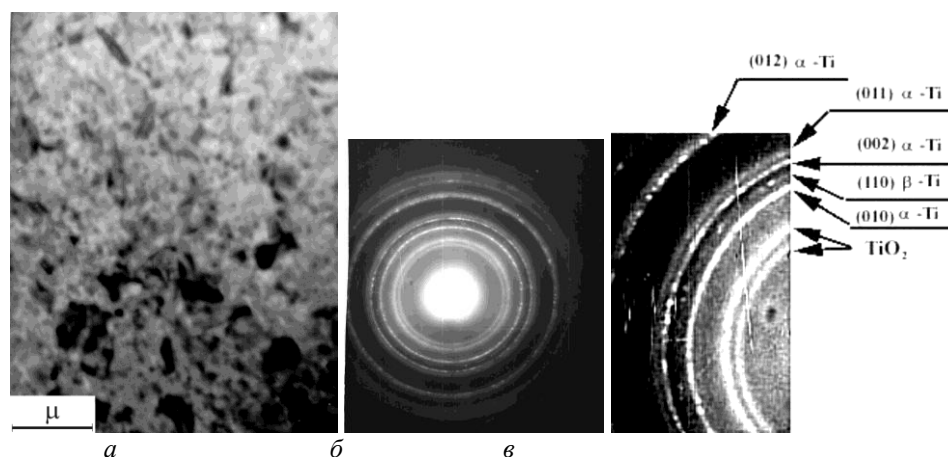


Рис. 26. Пленка Ti при 923 К (а) и ее электронограмма (б).



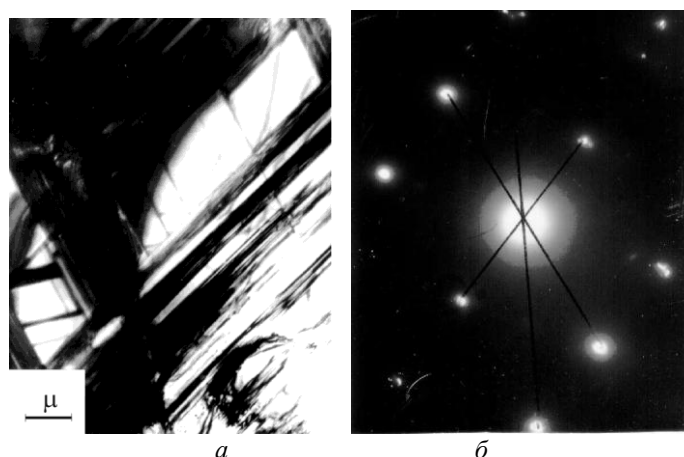
**Рис. 27.** Двухфазное строение пленки Ti при  $\sim 1173$  К (*a*), ее электронограмма (*б*), фрагмент электронограммы (*в*).

(рис. 26, *б*) дополнительные дифракционные кольца имеют прерывистое, точечное строение. Параметры  $d$  новых линий составляют: 0,242 нм (110)  $\beta$ -Ti, 0,235 нм (002)  $\alpha$ -Ti и  $\sim 0,18$  нм (220)  $\beta$ -Ti. При повышении температуры до 1173 К (рис. 27, *a*) фрагментационные процессы усиливаются. На электронограмме (рис. 27, *б*) первое дифракционное кольцо, относящееся к рутилу, раздвоено, а между вторым и третьим кольцом, которое мы относим к  $\beta$ -Ti, имеется прерывистое дифракционное кольцо, которое можно отнести к  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и к  $\alpha$ -Ti (002).

Таким образом, вместе с эффектом «понижения» (на 150–300 К) температуры плавления тонких пленок (толщиной  $\leq 30$  нм) наблюдается и эффект, связанный с понижением температуры на  $\sim 200$  К структурного фазового превращения. В связи с возможностью понижения температуры  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в тонких пленках Ti, до  $\sim 873$ – $923$  К, фрагментационные процессы при 723–773 К можно отнести к самоорганизующимся процессам, происходящим на предпереходных стадиях [44, 58]. Для выяснения кинетики и механизмов самоорганизации структуры в конденсированных пленках, по-видимому, требует проведения дополнительных исследований. Наиболее сильные линии TiC с параметрами  $d = 0,249$  и 0,130 нм на электронограмме отсутствуют.

### Изменения в кристаллической пленке Co при нагреве

Кобальт, как известно, при температуре 695 К претерпевает полиморфное превращение (ГПУ–ГЦК), и поэтому также представляет интересный объект для исследований структурных процессов, протекающих при нагреве [65]. Пленка готовилась из ковальной заготовки электролитически очищенно-



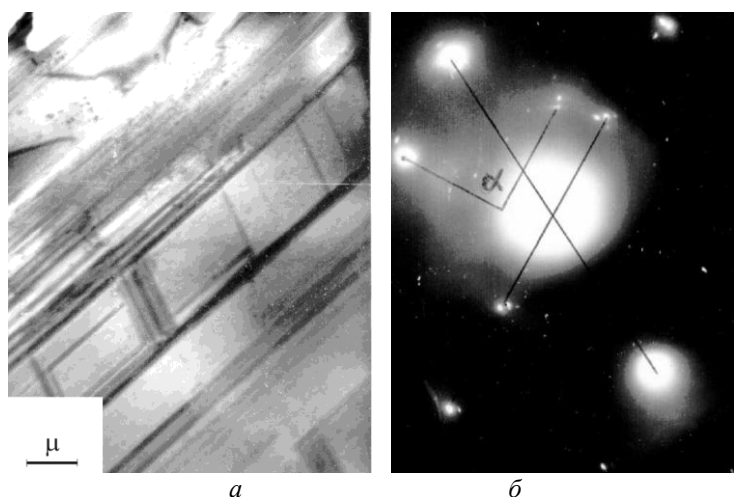
**Рис. 28.** Структура кристаллической пленки Co (*a*) и ее электронограмма (*б*). Исходное состояние.

го кобальта чистоты 99,76 мас.%, основные примеси Ni, Fe.

В качестве исходного структурного состояния для привязки было выбрано место с характерной структурой, рис. 28, *a* [65]. Полосчатая фрагментация является следствием деформации заготовки. Электронограмма образца (рис. 28, *б*) содержит рефлексы плотноупакованной  $\alpha$ -фазы, которым соответствуют межплоскостные расстояния  $d$  — 0,218, 0,149, 0,106/0,104 нм и т. д. Эти значения совпадают с табличными данными линий (100), (102) и (201)/(004) ГПУ-решетки  $\alpha$ -Co. При повышении температуры до 673–683 К видимых изменений в структуре пленки не происходит, однако, на электронограмме в области рефлексов (100) и (201) наблюдаются тяжи (рис. 29), которые свидетельствуют о возникновении дополнительной тонкоструктурной пластинчатой фрагментации в двух семействах плоскостей (100) и (102).



**Рис. 29.** Измененная электронограмма Co после нагрева до 683 К.

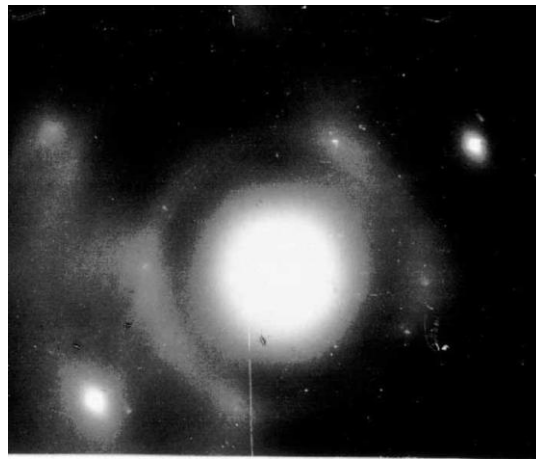


**Рис. 30.** Структура пленки Co при 873 К (*a*) и ее электронограмма (*б*).

Повышение температуры образца до 873 К приводит к упорядочению субструктуры (рис. 30, *a*). На электронограмме (рис. 30, *б*) наблюдаются рефлексы (111), (220) и (311) ГЦК-решетки  $\beta$ -фазы кобальта. Внутри первого кольца  $\beta$ -фазы имеются рефлексы и  $\alpha$ -фазы (100), а также рефлекс плоскости (102). Это свидетельствует о том, что полиморфное превращение в кобальте [66] протекает в температурном интервале, начиная с 695 К. В случае тонкой пленки этот процесс не заканчивается и при 873 К (рис. 30, *б*).

Электронограмма от образца при 1028 К (рис. 31) полностью состоит из рефлексов (111), (220) и (311) соответствующих  $\beta$ -фазе Co. Уширенное дифракционное кольцо (111) и тяжи между точечными рефлексами свидетельствуют о мелкодисперсном, в том числе и полосчатом, фрагментированном состоянии структуры кристаллической пленки в результате  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Существенные изменения наблюдаются и в структуре пленки. На ее поверхности появляются овальные, дрейфующие зоны, острие пленки оплавляется. При охлаждении образца эти процессы прекращаются. На рис. 32, *a*, представлено видоизмененное в результате нагрева изображение пленки Co после ее охлаждения. Электронограмма образца (рис. 32, *б*) содержит слабые рефлексы  $\alpha$ -фазы (на снимке линия 2),  $\beta$ -фазы (яркие рефлексы в направлении линии 1) и два слабых рефлекса, по-видимому, оксида CoO (линия 1) с межплоскостным расстоянием 0,252 нм (табличное — 0,245 нм).

Из приведенных на рис. 32, *a*, *б* данных следует, что в результате охлаждения тонкой пленки из области  $\beta$ -фазы (1028 К) при комнатной температуре наблюдается сосуществование обеих модификаций кобальта. Характерно, что прямое и частичное обратное  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращение для наноразмерного образца не сопровождается образованием двойников и, по-видимому, протекает не по мартенситному механизму, а скорее по механизму возникновения дефектов упаковки. Об этом свидетельствуют тяжи

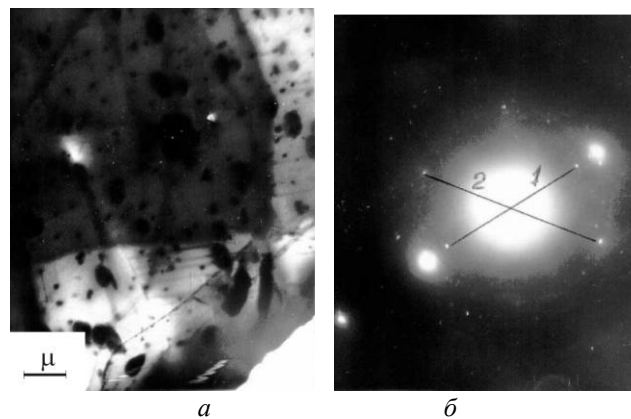


**Рис. 31.** Электронограмма пленки Со при 1028 К. ГЦК-фаза.

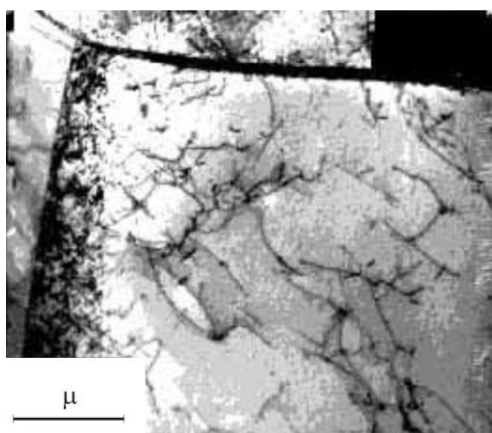
на электронограммах (рис. 29, 31).

### **Структуры в малоуглеродистой стали и высокочистом железе, образующиеся при закалке**

Исследование субструктур, полученных закалкой от предплавильных температур, проведено на малоуглеродистой стали 05КП и феррите [67]. Применение указанной марки стали с углеродом 0,04% мас. и суммарным количеством раскислителей и примесей до 2% мас. обусловлено тем, что последние, сосредотачиваясь на дислокациях, блокируют их подвижность [68]



**Рис. 32.** Строение пленки Со после охлаждения (а) и ее электронограмма (б).

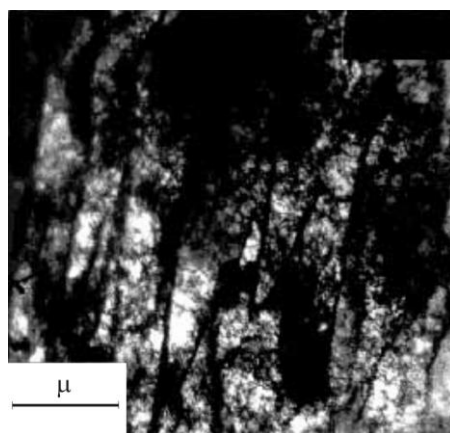


**Рис. 33.** Субструктура пленки стали 05КП после нагрева и быстрого охлаждения от температуры 1373 К,  $\gamma$ -фаза.

и способствуют сохранению при охлаждении. Однако наблюдаемая речная структура [67] может также возникнуть в результате частичного мартенситного превращения некоторой доли аустенита, содержащего достаточное для данных условий термообработки количество углерода и примесей, вследствие их микронеравномерного распределения по объему. Для выяснения степени влияния фазовых превращений на фрагментирование субструктуры были проведены сравнительные исследования на образцах диаметром 20 мм, закаленных в воде за время  $\sim 5$  с от температуры 1373 К ( $\gamma$ -фаза) и 1693 К ( $\delta$ -фаза). С аналогичной целью исследовались фрагментационные процессы на рафинированном железе с углеродом до 0,005 и серой до 0,003% мас., в котором заведомо, вследствие пониженного содержания углерода и примесных элементов, не могут образовываться речные структуры мартенситно-бейнитного типа [69] при данных условиях охлаждения.

Изображения субструктур малоуглеродистой стали 05КП получены на фольгах, приготовленных в соответствии с рекомендациями работ [43, 70]. Как видно из рис. 33 и 34, структура закаленной стали 05КП, соответственно от 1373 К ( $\gamma$ -фаза) и 1693 К ( $\delta$ -фаза) состоит из крупных зерен, содержащих хаотически распределенные дислокации, которые могли возникнуть как при фазовых превращениях, так и в процессе приготовления фольги. Обращает на себя внимание наличие определенной пластичной фрагментации (рис. 34) в виде оборванных границ кручения [70–73].

Нагрев образца до температур предплавления ( $\sim 1810$  К) осуществляли погружением последнего в расплав стали того же состава, перегретого до температуры 1833–1853 К. Часть образца (примерно  $1/3$  длины) оплавлялась, образуя эллипсоид, а остаток извлекался и охлаждался в воде за время  $\sim 5$  с. Из вершины оплавленной зоны на глубине 2–4 мм вырезалась пластина толщиной 1 мм для изготовления фольги [67]. Субструктура полученной фольги



**Рис. 34.** Субструктура стали 05КП после нагрева и быстрого охлаждения от температуры 1693 К,  $\delta$ -фаза.

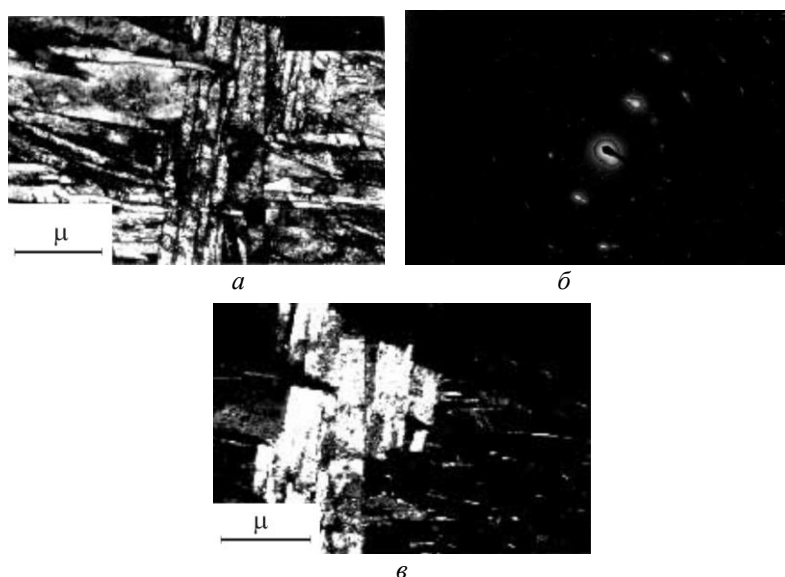
(рис. 35, *а, б*) состоит из зерен, которые фрагментированы на рейки или пластины с внутренней сеткой дислокаций. Как следует из темнопольных изображений (рис. 35, *в*), рейки располагаются группами одинаковой направленности. Внутренняя структура рейки фрагментирована на блоки размером  $\sim 50$  нм.

Оборванные границы (рис. 36) свидетельствуют, что их образование связано с ротацией фрагментов субзерен после нагрева до температуры предплавления ( $\sim 1810$  К). Основу ротационных процессов составляют скольжение ансамблей винтовых дислокаций [74]. Поэтому можно полагать, что межречные стенки оборванных границ состоят, в основном, из винтовых дислокаций, которые не приводят к большой разориентации реек (не более 1–2 град., рис. 35, *б*). Субструктура рафинированного железа не имеет существенных отличий от субструктуры малоуглеродистой стали [19].

Из электронно-микроскопических исследований фольг стали и железа следует, что закалка образцов с  $\gamma$ -области от температуры 1373 К (рис. 33) не приводит к существенному фрагментированию структуры. Поскольку во всех других случаях температуры закалки превышают температуры восстановления и рекристаллизации железа ( $> 0,6T_{пл}$ ), то субструктура, образующаяся при закалке от температуры 1693 К (рис. 34) является преимущественно наследственной. Такой вывод логичен еще и потому, что при повышении температуры до предплавления ( $\sim 1810$  К) наблюдается (рис. 35, 36) резкое усиление фрагментационных процессов.

### **Изменения в алюминии и цинке на стадии предплавления**

Для исключения возможного влияния при закалке термических градиентов и соответствующих напряжений проведены прямые наблюдения фрагмен-



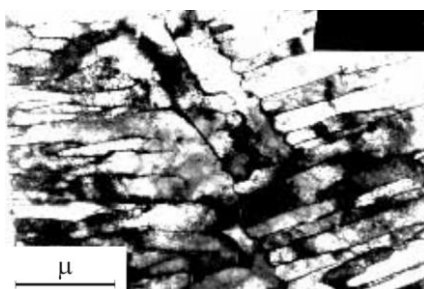
**Рис. 35.** Речная субструктура вблизи оплавленной зоны ( $\sim 1810$  К) (*a*), электронограмма (*б*) и темнопольное изображение субструктуры в рефлексе ( $\bar{1}01$ ) (*в*).

тирования структуры алюминия и цинка при нагреве до температуры плавления [7, 75]. На рис. 37, *a* дано исходное изображение поверхности шлифа алюминия в области стыка трех зерен. Зерно фрагментировано ячейками размером  $\sim 10$  мкм. При нагреве образца (время нагрева составляет  $\sim 40$  мин) в интервале температур 873–893 К наблюдаются структурные изменения. При повышении температуры до 903–913 К (рис. 37, *б*) межзеренная граница исчезает, а ячеистая поверхность изменяется. Образуется дрожащий рельеф полосчатого типа, в котором просматриваются пластинчатые элементы с внутренней фрагментацией. Выдержка до 60 мин при температуре 903–913 К не меняет характера изображения; каких-либо изменений структуры рекристаллизационного типа, т. е. укрупнения подвижных фрагментов не наблюдается.

Исследование структуры алюминия, охлажденного в воде после 30-минутной выдержки при температуре 923 К, показывает (рис. 38, *a*), что наблюдаемые структуры поверхности шлифа сохраняются при закалке и присущи всему объему. Пластины (рис. 38, *б*) фрагментированы на рейки микронных размеров. Отсутствие ямок травления на пластине свидетельствует о том, что в данном случае фрагментированные блоки разделены дефектами упаковки в плоскости (111).

Рентгеноструктурными исследованиями выявлено [75], что при нагреве алюминия до температуры 813–853 К наблюдается смещение и раздвоение рефлексов ( $hkl$ )  $\alpha(111)$  и  $\beta(200)$  (рис. 39). Взаимно противоположное смещение максимумов интерференционных линий свидетельствует о возник-



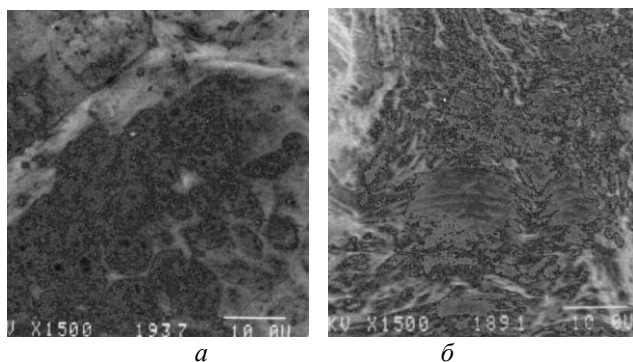


**Рис. 36.** Субструктура оплавленной зоны (~ 1810 К) быстроохлажденной стали 05КП.

новении дефектов упаковки в плоскости (111) (для металлов с ГЦК-решеткой) [76, 77]. Аналогичный эффект разделения дифракционного максимума наблюдается на  $\beta$ -линии (200) серебра при температуре ~1223 К [78].

Возникновение дефектов упаковки на стадии, предшествующей предплавлению, очевидно связано с двойникованием. Этим можно объяснить образование полосчатого рельефа при нагреве алюминия (рис. 37, б). Быстрое охлаждение позволяет лишь сохранить структурный мотив, наблюдаемый как террасы или рейки (рис. 38, а, б).

Данные рентгеноструктурных исследований алюминия свидетельствуют, что процесс фрагментирования структуры не связан с плавлением. При нагреве алюминия до 923 К наблюдается осадка металла, однако, в соответствии с данными рентгенограмм (рис. 40) кристаллическое строение образца не вызывает сомнения. Учитывая, что глубина полупоглощения рентгеновских лучей при  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении составляет для алюминия 200 мкм [77], можно утверждать, что структурные изменения протекают во всем объеме



**Рис. 37.** Поверхность шлифа исходного алюминия при 293 К (а); та же поверхность при температуре 903 К (б).

**Таблица 4.** Механические свойства образцов меди М1 при высоких температурах.

Температура испытаний, $\pm 5$ К	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\delta$ , %
1303	6	12
1318	0,5	32
1333	0,1–0,2	6

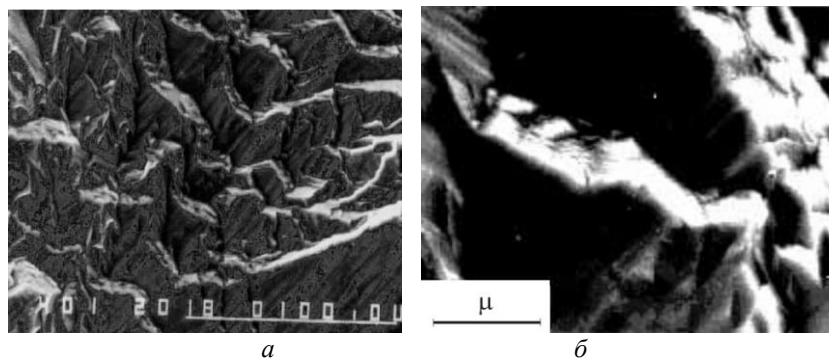
образца.

Аналогичные изменения наблюдаются на цинке [78, 79]. На рис. 41, *а, б* даны изображения структуры шлифа цинка исходного состояния и при нагреве до температуры 653 К (температура плавления цинка 692 К) [20].

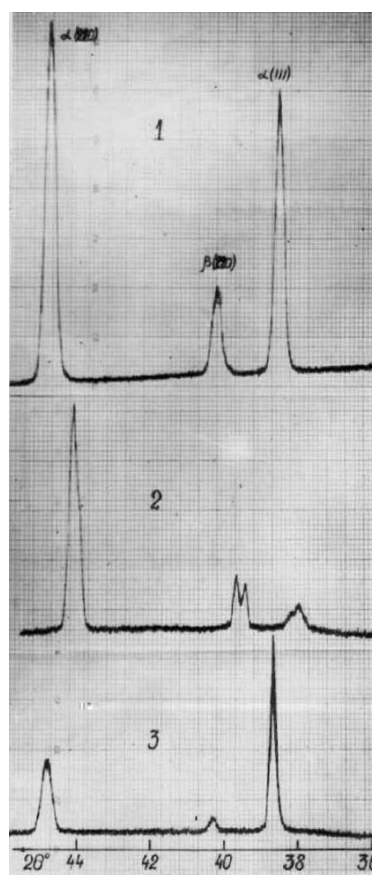
### Механические свойства и характер излома меди на стадии предплавления

Измельчение структуры металлов в области предплавления приводит к резкому возрастанию их высокотемпературной пластичности, и аномальному снижению прочности. Это может быть широко использовано в технологических целях. Температурные зависимости механических свойств получены на медных образцах (диаметр рабочей части 3 мм, длина 18 мм), которые испытывались в вакуумной высокотемпературной разрывной машине [80–82].

Существенное возрастание пластичности при растяжении происходит при температуре  $1318 \pm 5$  К (табл. 4), а напряжение разрушения, по сравнению с испытанием при 1303 К, уменьшается на порядок. Фрактографические исследования разрушения образцов (рис. 42, 43) показывают, что повышение пластичности связано с возникновением пластинчатой фрагментации зерен. Полученные фрактограммы разрушения меди не вписываются в логику традиционных представлений на процесс плавления металлических



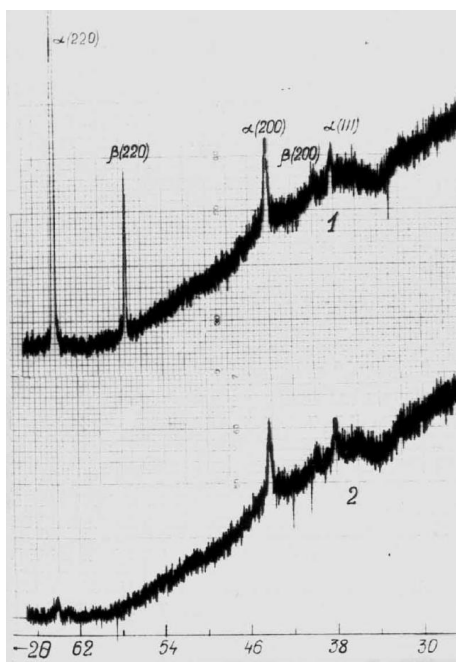
**Рис. 38.** Структура алюминия после закалки с 923 К (размер образца 10×10×70 мм) (*а*); субструктура отдельной пластины (*б*).



**Рис. 39.** Рентгенограммы предварительно рекристаллизованного алюминия при различных температурах, К: 1 — 293; 2 — 813; 3 — 293 (после термообработки). Излучение  $\text{CuK}\alpha$ .

поликристаллов. Последние, как принято [83, 84], плавятся в первую очередь по границам зерен, а значит и доля межзеренного разрушения, как наиболее ослабленных участков, должна увеличиваться при последовательном повышении температуры до точки плавления. Действительно, при  $T = 1303 \pm 5$  К наблюдается сугубо межзеренное разрушение (рис. 42), которое по логике традиционных представлений должно сохраняться вплоть до плавления металла. Однако, как видно из рис. 43, это не так. При повышении температуры до 1318 К качественно меняется характер излома, поверхность которого становится пластинчатой.

Полагать, что повышение температуры образца на 15 К (от 1303 до 1318 К) укрепило межзеренную границу и привело к большей деформации зерен, нет оснований. Дальнейшее повышение температуры может только ослабить межзеренную границу. Пластинчатый характер разрушения (рис. 43)



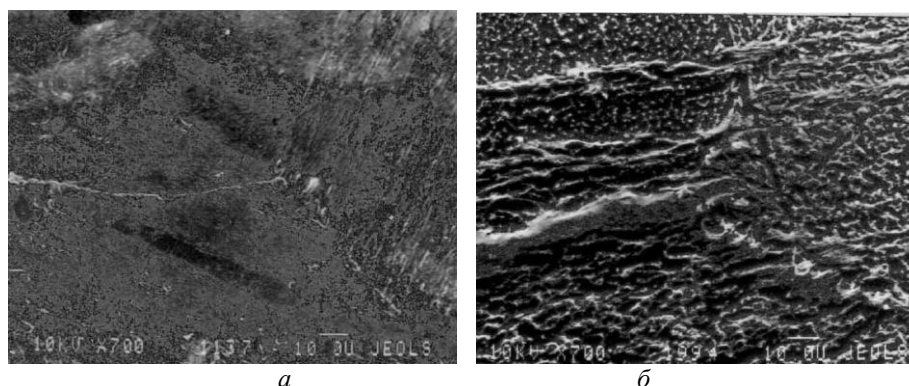
**Рис. 40.** Рентгенограммы алюминия, полученные в  $\text{Cu}_{K\alpha}$  излучении при температуре, К: 1 — 908; 2 — 923. Покачивание образца в камере составляет  $\pm 1,5^\circ$ .

свидетельствует о возникновении на этой, более высокотемпературной стадии, соответствующей аномальной фрагментации структуры зерен, которая и обуславливает увеличение пластичности и резкое снижение прочности. Анализируя данные фрактограмм (рис. 42, 43) и механических свойств (табл. 4), значение 6 МПа следует приписать прочности межзеренных границ меди при 1303 К, а значение 0,5 МПа следует отнести к объемной прочности зерен в состоянии аномальной фрагментации при 1318 К.

Данные фрактографических исследований медных образцов относятся к прямым методам изучения структуры, характерной соответствующей температуре нагрева металла с теми изменениями, к которым приводит деформация при разрыве. Различие поверхностей разрушений (рис. 42, 43) свидетельствует об аналогичном различии структур исследуемых двух состояний образцов.

### **Изменения в меди на стадии предплавления**

На рис. 44 дано изображение шлифа поверхности меди после высокотемпературного травления при температуре 1173 К в течение 60 мин [82]. Видно, что в зерне присутствуют квазичешуистые фрагменты. При повышении температуры до 1308 К (рис. 44, б) структура зерен меди в момент травле-



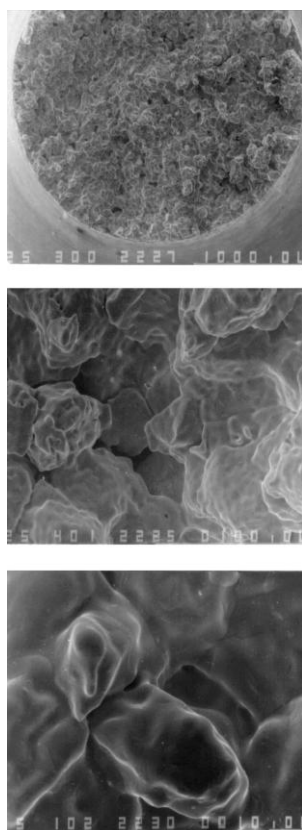
**Рис. 41.** Изображение структуры цинка; *а* — исходное состояние; *б* — при температуре 653 К.

ния была частично фрагментирована на пластинчатые блоки. Дальнейшее повышение температуры травления до 1338 К приводит к повсеместному фрагментированию (рис. 44, *в*, *з*) в том числе, и к образованию двойников (рис. 44, *з*). Пилообразный рельеф вершин пластинчатых блоков (рис. 44, *з*), по-видимому, является наследственным от предыдущего состояния (рис. 44, *а*).

Детальные исследования изменений тонкой структуры на пленках меди были проведены с помощью высокотемпературной просвечивающей электронной микроскопии [85] в интервале 315–1223 К.

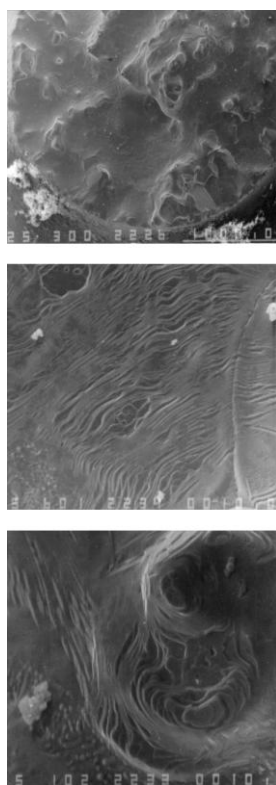
Температура Дебая  $\Theta_d$  для меди составляет 315 К [63].

Субструктура и микродифракция исходного образца даны на рис. 45, *а*, *б* [85]. Заметные отличия в характере микродифракции и структуре возникают при температуре 693 К, что составляет  $\sim 2\Theta_d$ . На электронограмме вместо отдельных точечных рефлексов (рис. 45, *в*) присутствует размытое кольцо (111), а дифракционные максимумы от плоскостей (200) приобретают прямоугольную форму. Последнее свидетельствует о возникновении фрагментационных процессов и об образовании блоков когерентного рассеяния пластинчатой или параллелепипедной формы [86]. Темнопольное изображение субструктуры в рефлексе (220) (рис. 45, *з*) свидетельствует о наличии полосчатого контраста, что дополняет данные микродифракции. При повышении температуры до 873 К на наиболее тонких участках острия пленки происходят коагуляционные процессы, которые сопровождаются возникновением слоистых (более прозрачных) фрагментов меди (рис. 45, *д*) и уширением кольцевых линий (рис. 45, *е*) в частности линии (111). Это означает, что плоскости (111) почти параллельны электронному пучку, (отклонение от параллельности не превышает  $2\Theta \leq 6^\circ$  [86]), а фрагментирование кристалла в направлении, перпендикулярном пучку и составляет  $\sim 1,2$  нм (оценено по формуле Селякова–Шерера). Представленные на рис. 45 данные уточняют эффект мозаичности, изложенный в работе [82].



**Рис. 42.** Фрактограммы поверхности разрушения меди при температуре 1303 К.

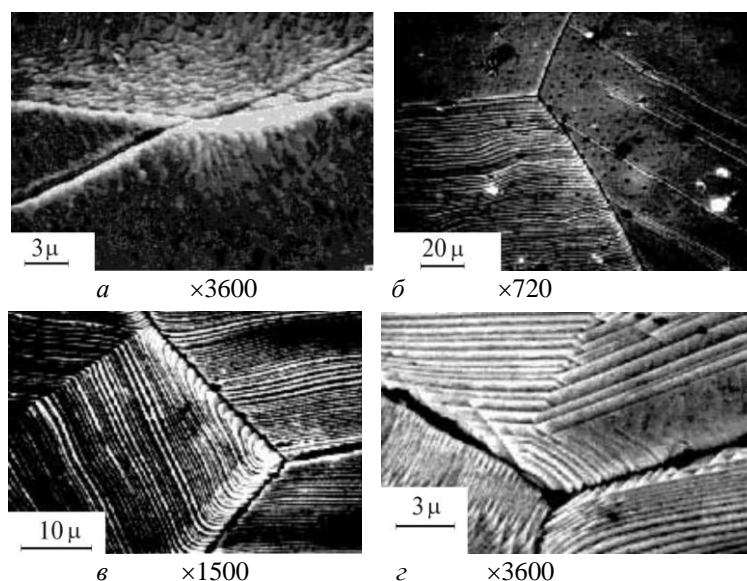
Заметная коалесценция меди и текучесть капель (признак жидкого состояния) наблюдается при температуре 1173 К (рис. 46, *а*). При этом в отдельных местах оплавляющегося острия пленки образуются слоистые фрагменты в виде более прозрачной пленки толщиной не более 2 нм. На электронограмме наблюдается размытое кольцо (111) (рис. 46, *б*). Темнопольное изображение в рефлексе (220) свидетельствует (рис. 46, *в*) что дрейфующие «берега» и сферические капли, а также наноразмерные островки металла, расположенные на слоистом фрагменте состоят из кластеров, имеющих кристаллическое строение. Укрупнение капель не приводит их к замораживанию. Нагрев металла до температуры 1223 К приводит к интенсификации коагуляционных процессов, дрейфу объектов зоны наблюдения и укрупнению капель при контакте. Наличие текучести позволяет считать, что содержимое «прибрежной» части крупных вытянутых берегов находится в жидком переохлажденном состоянии. При этом, однако, какие-либо существенные изменения в морфологии фрагментов плавления и их электронограмм не обнаружены.



**Рис. 43.** То же, что на рис. 42, но при температуре 1318 К.

Кривые интенсивности рентгеновских отражений для жидкой меди [87] содержат два ярко выраженных максимума, которые находятся в области линий  $\{(111), (200)\}$  и  $\{(311), (222)\}$ . На электронограмме (рис. 46, б) уширенное кольцо (111) не перекрывается с линией (200), поэтому нет оснований рассматривать размытые линии на рис. 45, е и 46, б как гало и отождествлять их с максимумами, описываемыми функцией радиального распределения. Указанные кольца относятся к структурным дифракционным максимумам от кристаллических фрагментов, имеющих чрезвычайно мелкую мозаичность ( $\sim 1,2$  нм).

Химический состав фрагментов плавления кристаллической пленки меди после охлаждения исследовали методом Оже-спектроскопии. Установлено [85], что содержание меди в «прибрежной» части капель и слоистой зоне составляет  $\sim 94$  ат.%, кислорода — 3 ат.%, углерода — 3 ат.%. Это соотношение элементов соответствует обычно наблюдаемому составу поверхности металлического образца после тщательной очистки. Указанное количество кислорода недостаточно для образования оксидов толщиной, превышающей один монослой, поэтому слоистые фрагменты состоят из меди. Соответствие параметров дифракционных колец (111) и аналогичных



**Рис. 44.** Структура поверхности медного шлифа после 60 мин выдержки при 1173 К в медной обертке (*a*). Изменение структуры медного шлифа после 20 мин выдержки при температурах: *b* — 1308 К; *c* и *d* — 1338 К. Обертка из медной фольги [82].

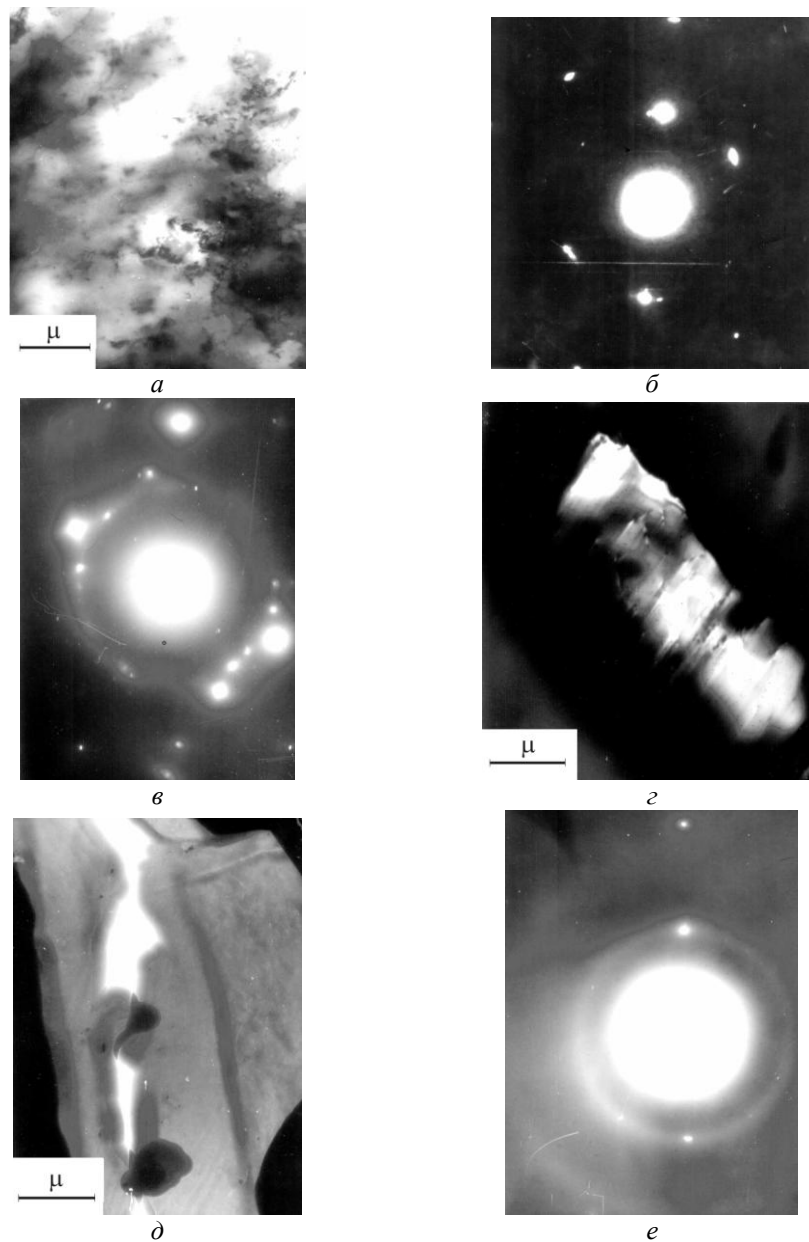
точечных рефлексов (рис. 45, *e* и 46, *b*) также свидетельствует о металличности слоистой зоны.

Исследование структуры меди, закаленной от температуры 1338 К (рис. 47, *a*, *b*) свидетельствует, что фрагментационные процессы стадии предплавления протекают, в том числе и с образованием двойников. Этот результат коррелирует с приведенными выше данными высокотемпературной металлографии, рис. 44, *z*.

Таким образом, экспериментальные исследования структурных изменений железа, алюминия, цинка и меди в области температур, предшествующих плавлению,  $(0,8-0,98)T_{пл}$ , свидетельствует о существовании явления спонтанного фрагментирования структуры металлов. В интервале температур за 10–20 К до плавления наблюдается резкое, более чем на порядок, падение предела прочности меди и аномальное возрастание пластичности, а межзеренный характер поверхности разрушения меняется на пластинчатый.

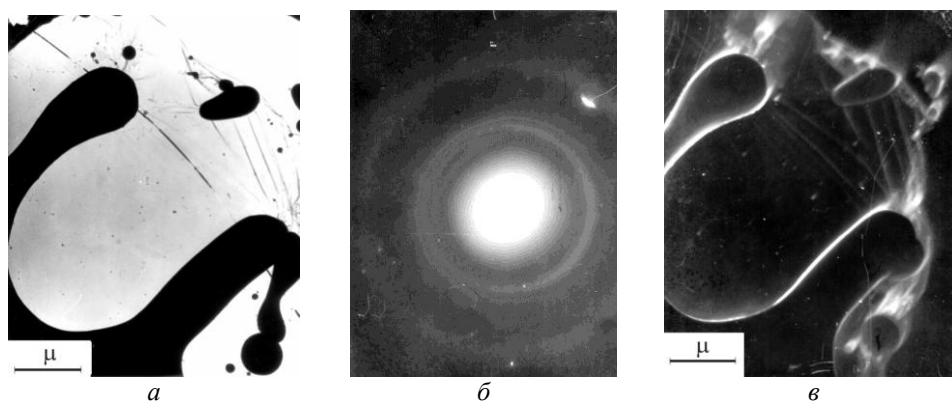
По напряжению текучести металл в подобном состоянии мало отличается от расплава. Процесс фрагментирования обусловлен релаксацией термических напряжений за счет колебаний и скольжений дислокационных сегментов, генерирования новых дислокаций и их полигонального упорядочения. Минимальный размер области когерентного рассеяния составляет 30–50 нм (см. рис. 35, *e*; 47, *a*). Плотность дислокаций при размере фрагмента 30 нм составляет  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .





**Рис. 45.** Структурные изменения кристаллической пленки меди при нагреве: исходное состояние (*a*) и его электронограмма (*b*); электронограмма образца при температуре 693 К (*c*) и темнопольное изображение субструктуры в рефлексе (220) (*z*); строение пленки при температуре 873 К (*d*) и электронограмма этого участка (*e*).

Стабильное существование диспергированной субструктуры при вы-



**Рис. 46.** Фрагменты, образовавшиеся при плавлении острия кристаллической пленки меди при 1173 К (*а*), ее электронограмма (*б*) и темнопольное изображение в рефлексе (220) (*в*).

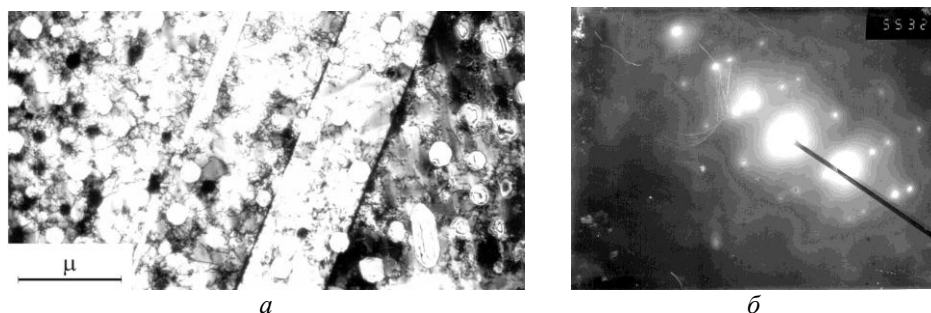
держке 60 мин показывает, что рассматриваемое состояние является равновесным для данной температуры и не обусловлено кинетическими процессами. Явление спонтанного фрагментирования железа в интервале 953–1093 К, а также меди при температуре 693 К и конденсированной пленки никеля при температуре 773 К является альтернативным процессом увеличению амплитуд тепловых колебаний атомов и соответствующему возрастанию тепловых напряжений в кристаллах выше напряжений Пайерлса [9, 21].

Отметим также, что на формирование структурных особенностей, наблюдаемых (*in situ*) в электронном микроскопе на тонкопленочных объектах при определенных толщинах, могут оказывать влияние размерные эффекты, состояние поверхности образцов и частично стимулированы электронным пучком. Поэтому для исключения различных артефактов одновременно на железе, меди и алюминии проводились исследования структурных изменений и механических свойств и на массивных образцах.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

### Изменение структуры валентных полос и внутренних *3d*-уровней In и Sn при плавлении

Неопределенность характера упорядочения конденсированного состояния вещества для длин волн, используемых при рентгено- и нейтроноструктурном анализе, возникает при размере области когерентного рассеяния  $\leq 10$  нм. Поэтому однозначное трактование изменений физического уширения дифракционных максимумов при размере кристаллических блоков менее 10

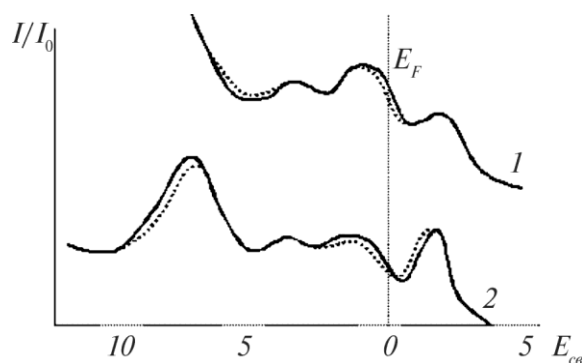


**Рис. 47.** Структура меди, закаленной от температуры 1338 К, светлое поле плоскость двойника (111), ось зоны матрицы [110] (а) и электронограмма (б).

нм на основании рентгено- и нейтронографических исследований затруднено. Если в кристалле вследствие термической активации, происходит фрагментация зерен на блоки до размеров микрогруппировок  $\sim 3$  нм, то физическое уширение дифракционных максимумов приведет к тому, что структурные линии будут практически неотличимы от фона [88]. Поэтому существование так называемого гало на рентгенограммах является следствием чрезвычайно малого размера структурных элементов жидкости. Размеры микрогруппировок для многих расплавов находятся в интервале 1,5–5 нм. Более того, в некоторых работах (например [89, 90]), рентгеновские дифракционные максимумы, полученные от металлических расплавов, интерпретируются как отражения от искаженных решеток. По этим данным, учитывая наличие на рентгенограммах четко обозначенных структурных максимумов, размер областей «когерентного» рассеяния (микрогруппировок и кластеров) должен составлять  $\sim 10$ –15 нм.

Не в пользу полного разупорядочения жидкостей свидетельствуют и данные тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) [91]. В этой работе показано, что при переходе олова в жидкое состояние среднеквадратичные смещения атомов в ближнем окружении не отличаются от таковых для нагретого кристаллического состояния.

Оригинальные данные получены при рентгенографическом изучении параметров функции радиального распределения расплава олова при перегреве до 1973 К [92]. Авторами показано, что радиус первой координационной сферы не увеличивается при перегреве расплава до 1973 К (температура плавления олова составляет 502 К). Более того, наблюдается тенденция к уменьшению этого параметра. Для кристаллического олова это означало бы несвойственное уменьшение коэффициента термического расширения (КТР) при нагреве. Особенность этих данных, с нашей точки зрения, состоит в том, что при атомной модели расплава, включающей наличие «дырок» [93–95], такой эффект невозможен принципиально. Согласно модели [93], перегрев расплава должен приводить к увеличению свободного объема, а соответственно и к увеличению радиуса первой координационной сферы.



**Рис. 48.** Структуры валентных полос In (1) и Sn (2) в твердом (—) и жидком (.....) состояниях.

Даже если, следуя авторам статьи [92], допустить, что «дырки» в основном сосредотачиваются по границам микрогруппировок, то и в этом случае угловые параметры дифракционных максимумов не должны меняться.

Отличительной особенностью частотного распределения колебаний атомов расплавов (натрия, алюминия, аргона и рубидия) является их двухзонное строение [87]. Коротковолновая часть спектра по строению близка к спектральной плотности коллективных мод твердого состояния. Возникновение спектра длинноволновых гармоник, как правило, сопутствует плавлению и связывается с зоной активированных атомов [96]. Указанная интерпретация, с первого взгляда, является как бы логичной, но, тем не менее, возникает вопрос, насколько обосновано такое сопоставление. Сомнения возникают в связи с тем, что в короткоживущей ( $\sim 10^{-6}$  с) сфероподобной микрогруппировке колебания атомов в радиальном направлении привели бы к возникновению колоколообразной кривой частотного спектра, подобной спектру продольных мод. В кристалле коллективные смещения происходят как в продольном, так и в двух поперечных направлениях. Анизотропия упругих свойств в указанных направлениях обуславливает широкозонную, а не колоколообразную кривую плотности состояний, образующуюся при размытии пиков дисперсионных кривых. Поэтому кривые, отображающие динамику атомов в расплавах, свидетельствуют о присутствии в них кристаллически упорядоченных фрагментов [96].

В работе [97] проведены сравнительные исследования изменений структуры валентных полос и внутренних  $3d$ -уровней олова и индия при переходе из твердого в жидкое состояние. Исследовались  $\text{Sn}3d$ - и  $\text{In}3d$ -уровни в твердом состоянии при температуре  $T = 293$  К и в жидком состоянии ( $T = 533 \pm 20$  К для Sn и  $T = 473 \pm 20$  К для In), а также валентные полосы. Экспериментальные данные по  $\text{In}3d$ - и  $\text{Sn}3d$ -спектрам приведены в табл. 5, кривые валентных полос — на рис. 48.

Валентные полосы указанных металлов (рис. 48), сформированные  $s$ - и  $p$ -электронами, имеют относительно низкую интенсивность. Изменения в

**Таблица 5.** Параметры  $3d$ -спектров Sn и In в жидком и твердом состояниях (эВ).

Линия	$E_{\max}$	$E_m^{\text{ж}} - E_m^{\text{ТВ}}$	$\Delta E^{\text{ж}^*})$	$\Delta E^{\text{ТВ}^*})$
Sn $3d_{5/2}$	484,6	$0,05 \pm 0,03$	$1,29 \pm 0,015$	$1,27 \pm 0,015$
Sn $3d_{3/2}$	493,0	$0,05 \pm 0,03$	$1,43 \pm 0,015$	$1,46 \pm 0,015$
In $3d_{5/2}$	443,1	$0,04 \pm 0,03$	$1,22 \pm 0,015$	$1,23 \pm 0,015$
In $3d_{3/2}$	450,7	$0,04 \pm 0,03$	$1,25 \pm 0,015$	$1,26 \pm 0,015$

<sup>\*)</sup>  $\Delta E$  — ширина пика на половине высоты.

валентных полосах при переходе от твердого состояния в жидкое можно рассматривать лишь как тенденцию.

В целом эксперимент показывает, что изменения в рентгеновских фотоэмиссионных спектрах при переходе из твердого состояния в жидкое для индия и олова незначительны и могут быть интерпретированы как сохранение химсвязи и характера упаковки атомов в кластерах, образовавшихся при плавлении.

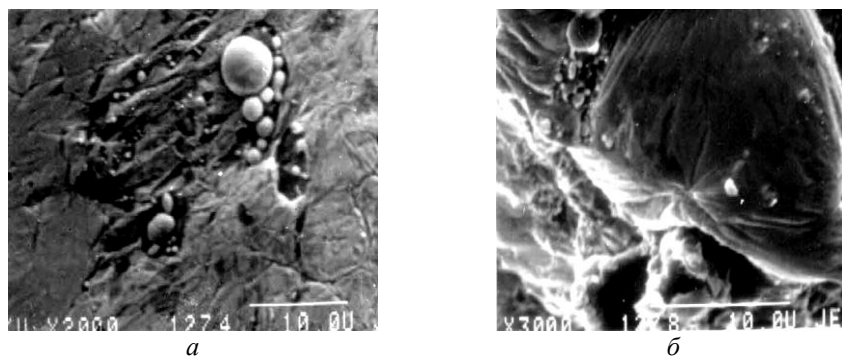
### **Исследование микроскопического строения поверхности Ga и Sn при плавлении и перегреве расплава (*in situ*) в условиях высокого вакуума**

В области температур, превышающих в 1,5–2 раза температуру Дебая ( $\Theta_D$ ), когда атомы колеблются с максимальной частотой, происходят и максимальные смещения ( $\varepsilon$ ) из их положения равновесия. Эти смещения  $\varepsilon \sim 10^{-2}$ , обуславливают возникновение термических напряжений, значительно превышающих деформацию срыва дислокаций  $\varepsilon \sim 10^{-3}$  при  $\sim 293$  К, всегда присутствующих в реальных кристаллах. Самоорганизация этого процесса по типу полигонизации в условиях повышенных температур, когда критическая деформация срыва дислокаций понижается до  $\varepsilon \leq 10^{-4} - 10^{-5}$ , приводит к образованию устойчивой диссипативной структуры (ДС) рассеяния энергии, аналогично амплитудозависимой части внутреннего трения [98]. При практическом сохранении частотного спектра колебаний атомов при нагреве выше  $\Theta_D$  [45], формирование ДС дислокационной природы связано с возникновением специфических движений атомов в кристалле за счет частичного (локализованного в области ядра дислокаций) разупорядочения и соответствующего повышения энтропии [85, 99, 100]. В теории строения твердых тел роль дислокаций не сводится только к понижению на один-два порядка предела прочности кристаллов по сравнению с теоретическими значениями. По-видимому, вторая, не менее фундаментальная роль дислокаций, состоит в образовании при нагреве ДС утилизации и рассеяния энергии и, соответственно, поэтапного производства энтропии как новой степени свободы в макроупорядоченной системе. Впервые диссипативная модель была разработана Тьюрингом [101] для биологических систем, а позднее начала разрабатываться и применительно к жидким сплавам.

ДС наблюдаются в виде полосчатой фрагментации, а блоки мозаики находятся в состоянии колебательного движения. Переходит ли ДС при плавлении кристалла в разупорядоченную область активированных атомов, существующую вокруг кристаллоподобных микрогруппировок — ответить однозначно пока нельзя. Неоднозначность связана не только с трудностями экспериментального характера, но и с тем, что в модели кристаллоподобного строения жидкостей однокомпонентные расплавы должны состоять из двух фаз — упорядоченных микрогруппировок и «бесструктурной» зоны. Однако, наличие в однокомпонентной жидкости двух фаз находится в противоречии с правилом фаз Гиббса, если оно справедливо для нанокристаллических систем. Попытка устранить это противоречие малым временем жизни «кластеров» не убедительна. Структурный фактор рассеяния имеет дополнительно еще и тонкую структуру (Al, Mg, Si, In, Ga, Sn), которая отражает не вероятностно-флюктуационное распределение атомов, а определенное долговременное упорядочение. Поэтому, принимая долговечность микрогруппировок как устоявшийся факт, «бесструктурную зону» или «зону активированных атомов» необходимо относить к зоне внутренних границ между упорядоченными микрогруппировками или другими структурными элементами расплава. В общем случае проблема строения межкластерных границ или зон требует детального изучения.

Текущность (коалесценция) и сфероподобная гладкая поверхность капли, обусловленная силами поверхностного натяжения, являются одними из основных признаков жидкости. Для выделения из перегретого расплава структурных элементов необходимо уменьшить их взаимное скольжение, ведущее к коагуляции металла, а также окисление поверхности. Это достигалось, применением металлов, имеющих относительно малое давление насыщенных паров (Ga, Sn), а опыты проводились при сверхнизком давлении [102–104].

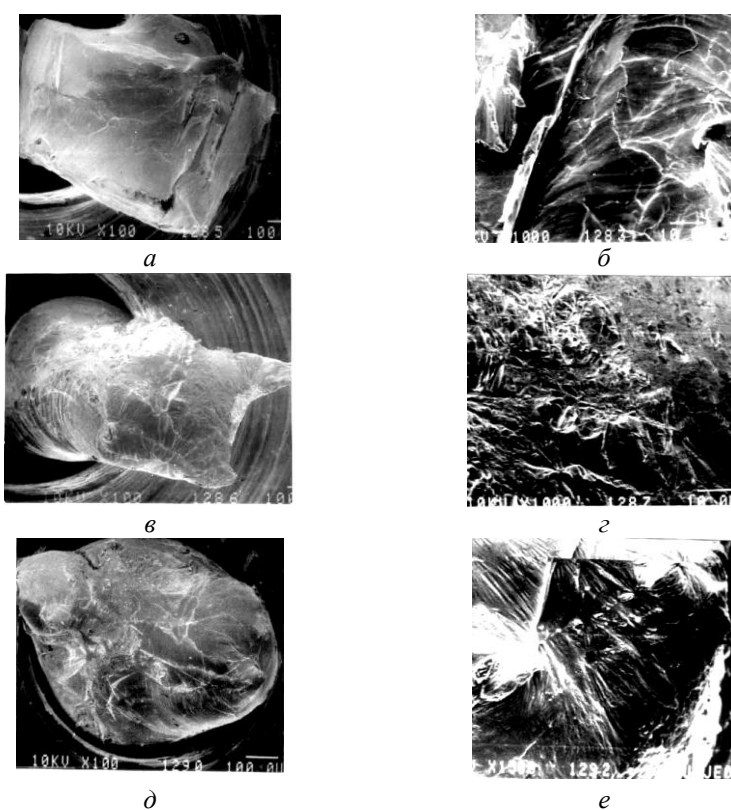
Исследования осуществлялись на растровом Оже-электронном микроскопе, снабженном приставкой для нагрева до 920 К в вакууме  $\leq 10^{-7}$  Па.



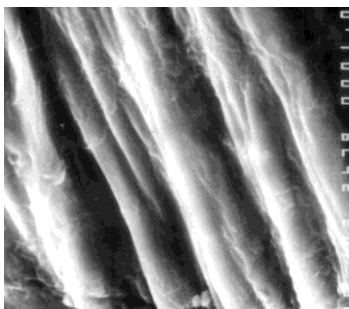
**Рис. 49.** Изображение поверхности исходного галлия, чистоты 99,9999% мас. при 293 К (*а*); поверхность галлия при температуре 673 К (*б*).

Нагрев образца проводился в тигле, особенностью конструкции которого является наличие наклонной конической поверхности для растекания металла после его плавления [103].

Морфология исходной поверхности галлия, чистоты 99,9999% мас. приведена на рис. 49, *а*. Локальное оплавление при резании и последующее застывание металла на воздухе приводит к формированию микрочастиц сферической формы на поверхности образца. На рис. 49, *б* приведено изображение той же поверхности при 673 К, на которой сохраняется микро-рельеф, характерный для твердого состояния. По данным Оже-спектрального анализа исследуемые приповерхностные слои после пятиминутной чистки ионами Ag при температуре 653 К содержат кроме галлия кислород и углерод около 4–5% ат. Кислород в таких количествах не может образовывать сплошных твердых пленок при указанной температуре. Глубина приповерхностной зоны, формирующей характеристический спектр,



**Рис. 50.** Изображение одного из лепестков олова в исходном состоянии (*а*) и его поверхности (*б*); тот же лепесток, но при температуре предплавления  $\sim 488$  К (*в*), морфология поверхности (*г*); коалесценция лепестков олова при 773 К (*д*) и поверхность перегретого расплава (*е*).



**Рис. 51.** Растрово-микроскопическое изображение поверхности образца олова, охлажденного до 293 К в Оже-спектрометре.

составляет 0,8–1 нм. Поэтому, если допустить, что оксидные и углеродные пленки все же создают на поверхности определенный рельеф, то высота этих неровностей при указанных увеличениях на изображении не разрешается. Поэтому наблюдаемые террасные фрагменты являются структурными элементами перегретого расплава галлия (эффект расслаивания расплава).

Пластинчатый рельеф при температуре 673 К отчетливо наблюдается практически на всех участках поверхности образца. Расплав, затвердевший в приборе, сохраняет пластинчатый рельеф. Если же взять новый образец и в вакууме  $\sim 10^{-7}$  Па довести температуру расплава до 673 К, а затем тигель перегрузить в шлюзовую камеру, напустить воздух до атмосферного давления и выдержать до кристаллизации, то форма капли становится овальной, а полосчатый рельеф исчезает. Очистка поверхности аргоном не приводит к появлению полосчатого рельефа. Образование микроскопически гладкой поверхности связано с ее окислением и дополнительно свидетельствует о том, что образцы при исследовании действительно перегревались гораздо выше температуры плавления.

Исследования плавления олова [104] проведены на образцах чистотой 99,999% мас. С целью дополнительного контроля температуры плавления образец изготавливался Г-образной формы и в виде двух соприкасающихся по вертикальной оси частей вставлялся в отверстие тигля. При плавлении две части образца должны соединиться в единую каплю, что и позволяет убедиться в правильности показаний прибора.

Рельеф исходной поверхности (рис. 50, а, б) образовался в процессе механического резания образца. При повышении температуры до 488 К обе части образца оседают (рис. 50, в), но не объединяются в единую каплю. Вид поверхности меняется, возникает полосчатый рельеф (рис. 50, г), который может быть отнесен к полосам скольжения. Эффект осадки металла под действием гравитационных сил, как было показано на меди [80–82], свидетельствует о значительном снижении предела текучести и обусловлено аномальным дроблением структуры на стадии предплавления. При достижении температуры 503–513 К обе части образца объединяются в одну



каплю, что соответствует плавлению (рис. 50, *д*). Полосчатая морфология образца сохраняется при перегреве металла до 773 К, а на его поверхности при этом наблюдаются конусообразные выступы (рис. 50, *е*). Химический состав поверхности исследуемых образцов при Оже-спектральном анализе содержит до 4% ат. соответственно кислорода и углерода; остальное олово. При таком содержании кислорода образование сплошных оксидных пленок маловероятно. При кристаллизации олова в вакууме  $\geq 10^{-7}$  Па форма образца с выступами и полосчатый рельеф сохраняются (рис. 51). Если опыт повторить, но тигель при температуре  $\sim 673$  К перенести в шлюзовую камеру и внешнее давление довести до атмосферного, то капля в пределах данного увеличения становится круглой и гладкой, без всяких полос. В этом случае пластинчатые фрагменты не наблюдаются после «чистки» поверхности образца ионами аргона.

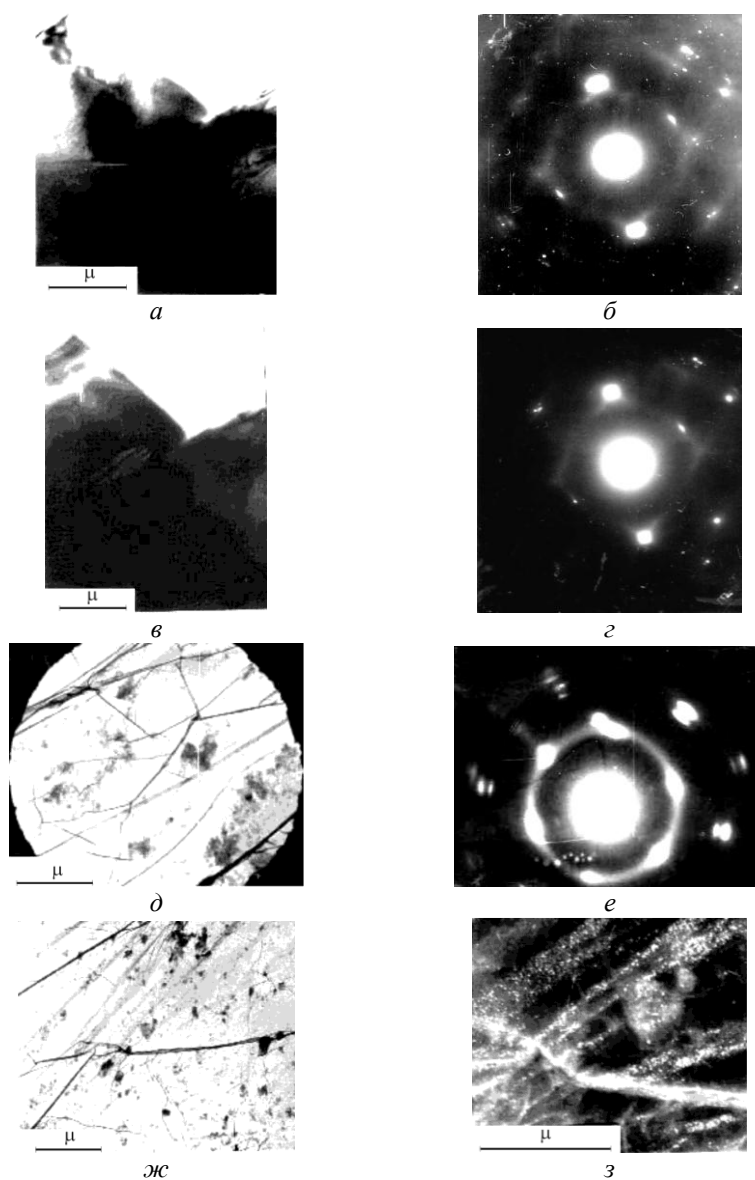
Из этих экспериментов следует, что расплав олова состоит из подвижных полифрагментов реечно-пластинчатых форм. Кратковременное пребывание расплава на воздухе подавляет нанофрактальное строение его поверхности.

### **Электронно-микроскопические и рентгенфотоэлектронные исследования процесса плавления и перегрева индия**

Метод электронографии для исследования строения расплавов впервые был применен в работе [105]. Однако, в цитируемой статье, к сожалению, не приводятся электронограммы, имеются лишь фотометрические кривые распределения радиальной интенсивности дифракционного максимума вдоль линии сканирования. По этим данным невозможно судить о характере азимутального распределения интенсивности по кольцу и дифракционной картине в целом, включающей все линии электронограммы и их точные координаты.

В работе [106] не использовалась возможность получения изображений, а температурный интервал исследований находился вблизи области плавления. Однако состояние исследуемого металла в области фазового перехода (предплавления и послеплавления) является в структурном плане неравновесным состоянием, и кинетические аспекты наследования при плавлении существенно меняют атомное упорядочение [75, 85]. Скорее всего, именно так следует рассматривать результаты работы Котерилла [107] при исследовании плавления алюминия. В этой работе не приводятся ни изображения кристаллической пленки Al в «рубашке оксида», ни электронограммы образца в исходном состоянии, на которой должны присутствовать линии алюминия и оксида, а также отсутствуют замеры температуры в процессе нагрева и выдержки. Качество электронограмм и отсутствие таковых при нагреве расплава не дают оснований судить об атомном упорядочении жидкого алюминия.

Тем не менее, характер изменения интенсивности очень уширенных дифракционных колец не исключает множественного рождения дислокаций типа Шокли. Однако этот процесс может относиться и к стадии предплавления и свидетельствовать о спонтанном фрагментировании кристалла на указанной стадии.



**Рис. 52.** Субструктура (*a*) и микродифракция исходного деформированного индия (*б*), пленка индия при температуре 498 К (*в*) и ее микродифракция (*з*), светлопольное изображение и электронограмма тонкой пленки индия, образовавшееся при 563 К (*д*, *е*), светлопольное изображение фрагмента тонкой пленки при 563 К (*ж*) и ее темнопольное изображение в рефлексе (110) (*з*).

Эффекты такого рода наблюдались [82, 85] на меди. При этом было ус-

тановлено возникновение в структуре Cu двойников, которые могут быть ограничены частичными дислокациями типа Шокли. Для Al стадия предплавления (903–923 К) характеризуется спонтанным диспергированием структуры [75]. Возникновение дефектов упаковки наблюдается на более ранней стадии (813 К).

И двойникование и фрагментирование [75, 82, 85] не противоречат возможности генерации дислокаций типа Шокли [108]. Однако в случае двойникования исчезновение отдельных дифракционных колец на электронограмме может быть связано и с изменением ориентационных условий по отношению к электронному пучку. Поэтому в экспериментах с нагревом образца необходимо проводить точный замер температур. Тем не менее, данные работ [75, 82, 85, 107, 108] принципиально не противоречат друг другу, а свидетельствуют лишь о необходимости дальнейшего более детального изучения структурной неустойчивости на предпереходных стадиях.

При дифракционных методах исследований кластерных фрагментов и наноразмерных блоков существенное значение приобретает длина волны зондирующего излучения. Интерференционные максимумы уширяются, как вследствие искажений кристаллической решетки, так и вследствие уменьшения блока когерентного рассеяния ( $D$ ), а точнее, количества атомных плоскостей, «участвующих» в дифракции. При отсутствии искажений физическое уширение структурного максимума ( $\beta$ ), измеряемое в радианах, описывается выражением [88]:

$$\beta = \frac{0,94\lambda}{D_{hkl} \cos\Theta}, \quad (9)$$

где  $\Theta$  — угол рассеяния интерференционного максимума.

При длине волны  $\lambda = 0,0037$  нм предельным параметром неопределенности в части атомного упорядочения является область когерентного рассеяния размером  $\leq 1$  нм. В связи с этим изучение кластерного строения расплавов весьма информативно при использовании высокотемпературной электронной просвечивающей микроскопии (*in situ*).

Утонение до толщин 50–100 нм кристаллической пленки индия, чистоты 99,98% мас., проводилось деформационным способом [109]. Указанный прием, в отличие от химического утонения, исключает образование толстых оксидных пленок. Тонкий край такой пленки индия [102, 110], представлен на рис. 52, а. На микродифракционной картине (рис. 52, б) между матричными рефлексами наблюдаются тяжи, свидетельствующие о наличии пластинчатых фрагментов. Два дифракционных рефлекса максимальной интенсивности имеют овальную форму. Межплоскостные расстояния соответствуют тетрагональной решетке индия. При нагреве образца до 498 К (рис. 52, в) в субструктуре металла происходят незначительные изменения. Формы двух рефлексов максимальной интенсивности (рис. 52, г) приобретают почти прямоугольную конфигурацию. При увеличении температуры до 563–623 К происходит коагуляция металла от центрального отверстия к

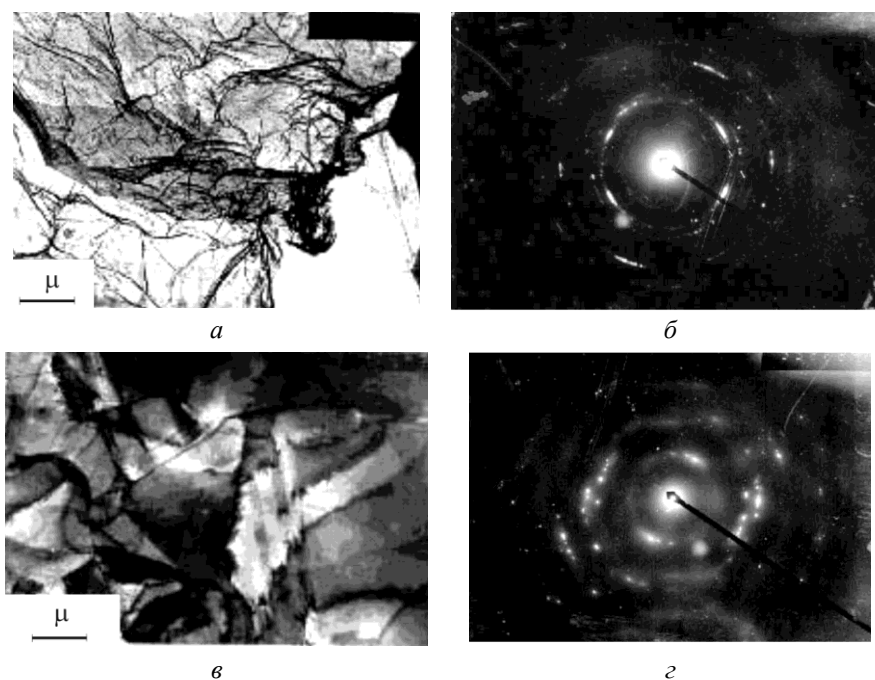
периферии, которая сопровождается выделением «прозрачных» пленок толщиной 1–3 нм. В одних случаях пленки имеют электронограммы с признаками текстуры, в других — кольцевые электронограммы. Отличительной особенностью наиболее тонких пленок (рис. 52, *д*, *е*) является наличие на электронограммах уширенных колец (рис. 52, *е*), что свидетельствует о нанокристаллическом строении изучаемого фрагмента. Дифракционный анализ темнопольных изображений показал (рис. 52, *з*), что уширенные кольца присущи пленкам, а текстурные максимумы получены от областей когерентного рассеяния, которые на темнопольном изображении присутствуют в виде отдельных светящихся штрихов (рис. 52, *з*), либо их колоний.

Ширина штриховых зон составляет 2,5–5 нм, а длина 15–30 нм. Наблюдаемые светящиеся области когерентного рассеяния соответствуют кластерам или микрогруппировкам жидкости, которые в данном случае имеют вытянутые формы и кристаллическое упорядочение. При выдержке в течение 10 мин наблюдается дрейф исследуемых зон расплава, но качественно темнопольное изображение не меняется. Это дает основание утверждать, что наблюдаемые области когерентного рассеяния существуют как стабильные нанокристаллы.

После охлаждения образец исследовался в Оже-электронном растровом микроскопе с зондовым микроанализатором. Изображение представлено на рис. 53, где кружками обозначены места и диаметр зондирования. Перед зондированием пленка подвергалась ионной очистке. Химический состав «прозрачной» выделившейся пленки состоит из атомарного углерода 3,2, индия 93,1 и кислорода 3,7% ат., а «толстого» коагулянта, соответственно 3,1; 93,2 и 3,7% ат. [114]. Это свидетельствует, что «прозрачная» пленка,



**Рис. 53.** Изображение в Оже-электронах края образца индия после высокотемпературных исследований в просвечивающем микроскопе. Кружком обозначена область зондового Оже-анализа.



**Рис. 54.** Субструктура и микродифракция «прозрачной» части (*а, б*) и утолщенной части (*в, г*) пленки индия после переплава.

содержащая на поверхности нанокристаллики, имеет тот же состав, что и более массивная часть и обе зоны преимущественно состоят из индия.

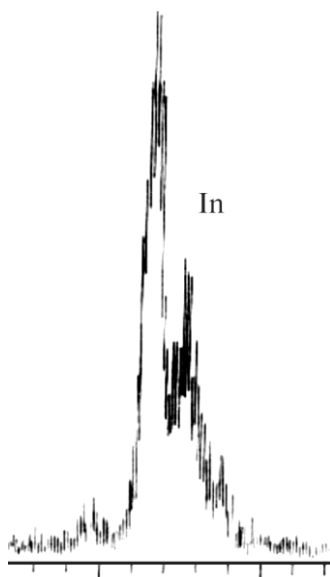
Для исследований образцов после переплава использовался электронный просвечивающий микроскоп «JEOL 100CX», который снабжен приставкой для зондового анализа «Link 860/500». На рис. 54, *а, б* представлено изображение «прозрачной» пленки и электронограмма, отвечающая ей. Рефлексы электронограммы (рис. 54, *б*) соответствуют табличным значениям индия. Субструктура утолщенной части образца (рис. 54, *в*) является мелкодисперсной, по-видимому, содержит двойники. Об этом свидетельствуют тяжи на электронограмме (рис. 54, *г*). Рентгеновский спектр, представленный на рис. 55, от утолщенной части образца состоит из индия. Тонкая часть пленки при зондировании и анализе системой «Link» не дает характеристического спектра, очевидно в связи с недостаточным объемом.

Значительный перегрев над температурой плавления с сохранением внешних микроформ удастся получить в колонне микроскопа лишь на образцах, имеющих исходную пластинчатую мелкодисперсную фрагментацию, которая обуславливает наличие тяжей на электронограмме (рис. 53, *б*). Подобное субструктурное состояние достигается ковкой или прессованием пластинки индия до толщины  $\sim 0,1$  мм. Если указанную толщину фольги получать прокаткой, то при нагреве до температуры на 20–40 К ниже тем-

пературы плавления, происходит коагуляция острия пленки в каплю. При этом на начальной стадии также выделяются тонкие прозрачные фрагменты пленки. Однако такой процесс происходит скоротечно и дифракционный анализ пленок затруднен.

В [111] исследовались также процессы плавления и перегрева конденсированных пленок индия различной толщины. Исходная структура конденсированной пленки индия и электронограмма, соответствующая ей, представлены на рис. 56, а, б. Пленка имеет квазинепрерывное островковое строение. Межплоскостные расстояния кольцевых линий имеют значения  $d$  (нм): 0,271; 0,241; 0,225; 0,164; 0,160; 0,143; 0,136; 0,106; 0,103 и относятся к тетрагональной решетке  $T2$  металлического индия. Внутри первого кольца присутствует слабая размытая линия оксида  $In_2O_3$ . При нагреве пленки до 683 К ее морфология практически не меняется, но при повышении температуры до 773 К (перегрев расплава составляет  $\sim 343$  К) в отдельных местах наблюдается уменьшение островков в результате испарения металла (рис. 56, в). Однако их коалесценция в более крупные капли с образованием сферичных форм не происходит. Электронограмма (рис. 56, г) отличается резким усилением интенсивности линий 0,229; 0,253; 0,215; 0,198 и 0,178 нм, межплоскостные расстояния которых в пределах невысокой точности данных микродифракции совпадают с кубической решеткой оксида  $K16$ . Наблюдаются также линии твердой фазы индия, первая из которых находится в области уширенного кольца  $d$  (0,270 нм).

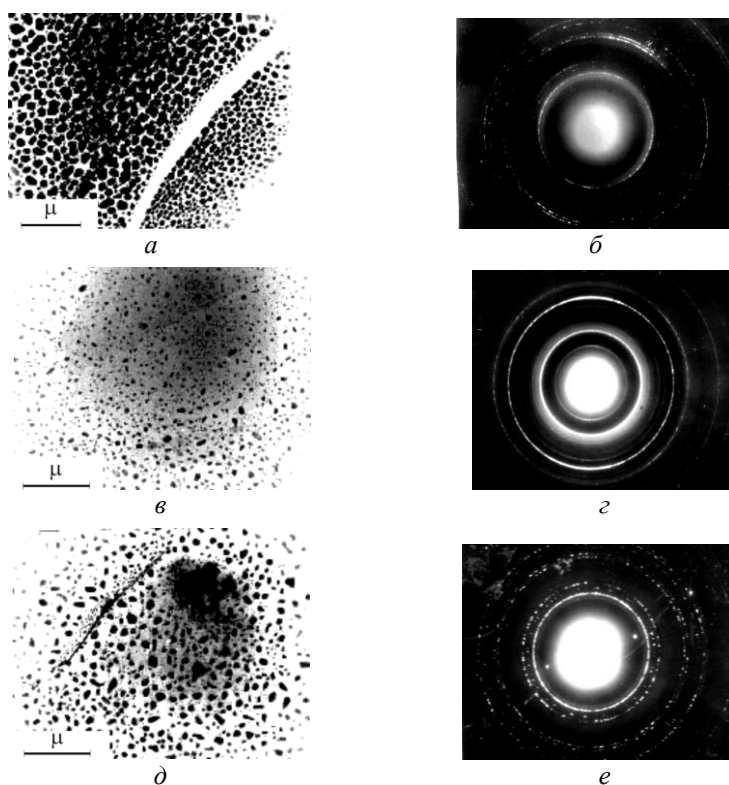
После затвердевания расплава, который перегревался до 683 К, остров-



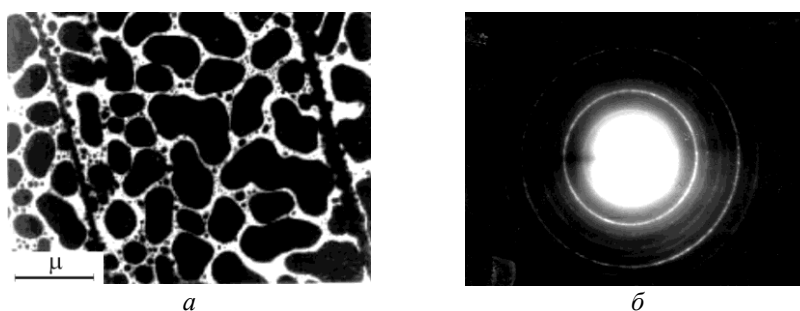
**Рис. 55.** Рентгеновский спектр от утолщенной области образца индия после плавления, полученный при использовании системы «Link».

ковоподобные зоны плавления сохраняют свою морфологию (рис. 56, *д*), а электронограмма (рис. 56, *е*) состоит из кольцевых линий металлического индия, имеющего тетрагональную решетку  $T2$ . Два точечных рефлекса с межплоскостным расстоянием 0,339 нм, наиболее вероятно относятся к графиту. Внутри кольца наибольшей интенсивности видны следы линии  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Аналогичные процессы наблюдаются на пленке индия толщиной  $\sim 32$  нм при нагреве до 683 К. Как видно из рис. 57, *а*, островки «жидкой» фазы не имеют сферичных форм (морфология исходного состояния и после затвердевания аналогична изображению на рис. 57, *а*). Электронограмма образца (рис. 57, *б*) свидетельствует о кристаллоподобном упорядочении атомов в островках. С увеличением толщины конденсата наблюдается повышение интенсивности дифракционных колец. На рис. 58, *а* приведена электронограмма от пленки индия толщиной 75 нм при 683 К, из которой видно, что фрагменты расплава имеют кристаллическое упорядочение. При затвердевании (рис. 58, *б*) электронограмма содержит преимущественно линии «ре-



**Рис. 56.** Пленка конденсат In (18 нм) на угольной подложке при 293 К (*а*) и ее электронограмма (*б*); тот же образец при 683 К (*в*) и его электронограмма (*г*); исследуемый образец после охлаждения до 293 К (*д*) и его электронограмма (*е*).

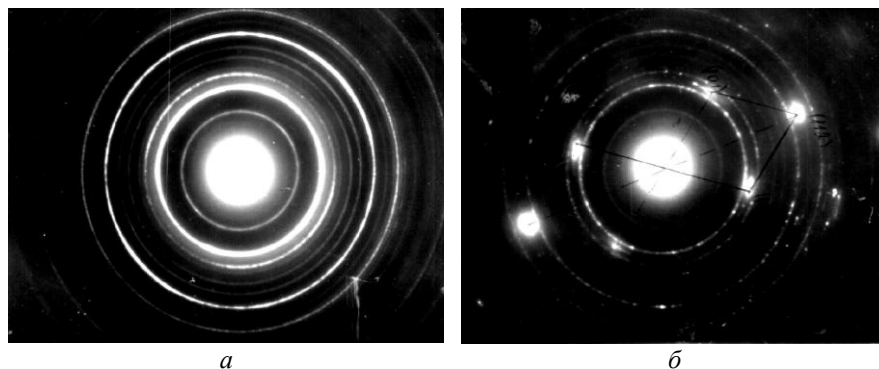


**Рис. 57.** Пленка конденсат In толщиной 32 нм на угольной подложке при 683 К (*a*) и ее электронограмма (*б*).

шетки» расплава. Восстановление решетки  $T2$  при охлаждении исключает в данных условиях наличие в расплаве оксида.

Изучение процесса окисления, в том числе и жидкого, индия проводилось с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭС 2401 (РФЭС) с применением  $MgK_{\alpha}$  рентгеновского излучения [111]. Типичные фотоэлектронные спектры  $In3d$  после соответствующих обработок приведены на рис. 59. В табл. 6 даны усредненные результаты обработки полученных спектров. Цикл исследования проводился следующим образом. Приготовленную пробу выдерживали несколько часов (иногда — суток) на воздухе и загружали в прибор. Спектр  $In3d$  таких проб приведен на рис. 59 (кривая 5), его характеристики не зависели от времени выдержки на воздухе (час и более). Контрольное травление одного из таких образцов ионами Ag показало, что этот слой не превышает 2–3 нм по толщине.

Исходные пробы возвращали в подготовительную камеру, где нагревали до 563 К при давлении остаточных газов  $p = 2 \cdot 10^{-3}$  Па; выдерживали в течение 45 мин, после чего нагрев отключали, и образец остывал до 300 К в



**Рис. 58.** Электронограммы от пленки конденсата In толщиной 75 нм на угольной подложке при 683 К (*a*), после охлаждения до 293 К (*б*).



**Таблица 6.** Усредненные результаты проведенных экспериментов на In<sup>\*\*\*</sup> [83].

Условия эксперимента: температура, давление	$E_{св}$ , эВ			Отношение интенсивностей		Коэффициент $x$ в InO <sub>x</sub> <sup>**</sup>	Толщина окисленного слоя, нм
	In3d <sub>5/2</sub>	In3d <sub>3/2</sub>	O1s	In3d(металл) In3d(окисел)	In3d(металл) O1s(окисел)		
In	444,55 (0,07)	451,07 (0,08)	—	—	—	—	—
273 К, 1 атм.	444,5 (0,15)	452,1 (0,2)	530,71 (0,2)	—	14	1,3	2,0
523 К, 2·10 <sup>-3</sup> Па	444,7 (0,3)*	452,2 (0,3)*	530,2 (0,2)	6,0	11	1,0	0,2
523 К, 4·10 <sup>-3</sup> Па	444,7 (0,2)*	452,2 (0,2)*	530,1 (0,2)	0,2	10	0,9	1,6
623 К, 4·10 <sup>-3</sup> Па	444,7 (0,2)*	452,2 (0,2)*	530,2 (0,2)	0,5	11	1,0	1,0

\*Для составляющих In3d в оксиде.

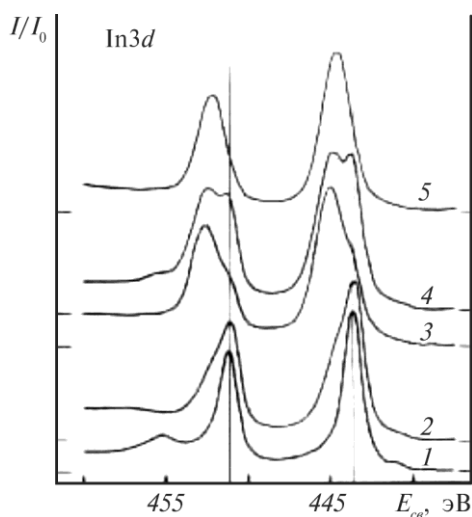
\*\*Для окисленного слоя.

\*\*\*Значение в скобках соответствует доверительному интервалу 95%.

той же атмосфере (~ 15 мин). Лишь после этого отключали натекание воздуха и по достижении рабочего вакуума (10<sup>-6</sup> Па) пробу перемещали в измерительную камеру. Полученные In3d спектры приведены на рис. 59 (кривая 2). Расчет этих данных показывает, что толщина оксида составляет 0,2 нм, т. е. поверхность индия при нагреве до 563 К и выше в вакууме 2·10<sup>-3</sup> Па является практически чистой. Та же проба, в той же последовательности подвергалась дальнейшим обработкам: 563 К, 4·10<sup>-3</sup> Па (рис. 59, кривая 3) и 663 К, 4·10<sup>-3</sup> Па (кривая 4).

Приведенные в табл. 6 толщины оксидных слоев индия максимальны, так как рассчитаны при допущении наиболее неблагоприятных параметров съемки РФЭС. Однако в этом случае и в вакууме (4·10<sup>-3</sup> Па) при 663 К толщина слоя не превышает 1 нм. Из результатов следует, что при давлении воздуха ≤ 2·10<sup>-3</sup> Па и температуре свыше 563 К в течение 45 мин происходит сублимация оксида индия до нескольких ангстрем. Поэтому наблюдаемые в микроскопе микрозоны расплава In не относятся к оксидам.

Из результатов исследований следует, что плавление конденсированной пленки индия сопровождается частичным сохранением металлической фазы индия с решеткой T2 и образованием новой мелкодисперсной кристаллической фазы, возможно с решеткой K16, которая при охлаждении превращается в решетку T2 (рис. 56, e). Анализируя влияние толщины пленки на



**Рис. 59.** Фотоэлектронные спектры  $\text{In}3d$  пленки после соответствующих обработок: Кривая 1 — ионное травление ( $\text{In}$  — металлический); кривая 2 — 563 К,  $2 \cdot 10^{-3}$  Па, 45 мин; кривая 3 — 563 К,  $4 \cdot 10^{-3}$  Па, 45 мин; кривая 4 — 663 К,  $2 \cdot 10^{-3}$  Па, 45 мин; кривая 5 — 293 К, 1 атм., 60 мин.

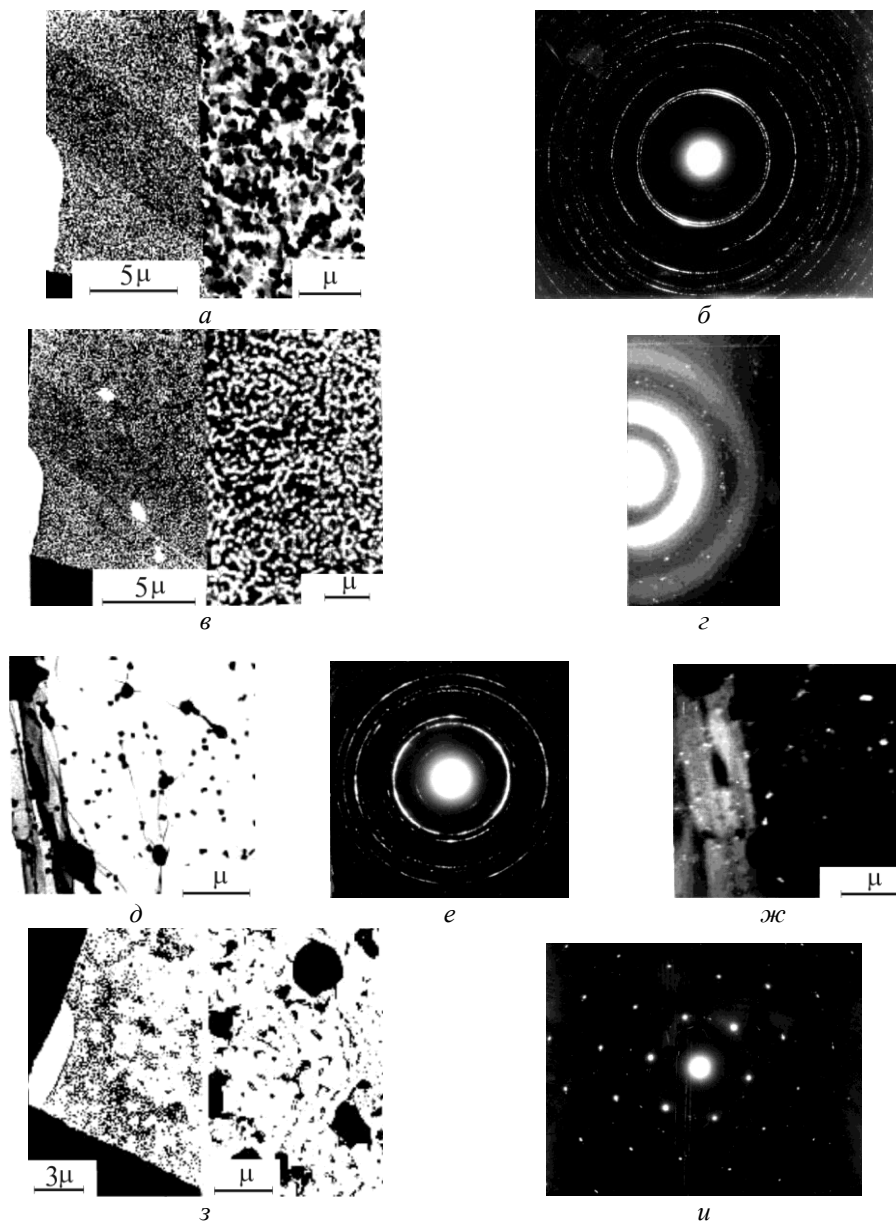
характер фаз плавления, следует отметить, что уширение дифракционных линий наблюдается на самой тонкой пленке 15 нм. Это совпадает с данными работ [104, 105], где показано, что при малых толщинах конденсата переход через точку плавления сопровождается возникновением на электронограмме преимущественного гало.

С учетом приведенных выше данных можно полагать, что плавление пленки  $\text{In}$  толщиной 15 нм и перегрев образца приводит к возникновению кристаллической упаковки, отличающейся от решетки  $T2$ . Для пленки  $\text{In}$  толщиной 75 нм при затвердевании характерно сохранение значительной доли высокотемпературной фазы (рис. 58, б).

### Плавления и затвердевания олова

Исследования плавления и затвердевания олова, чистоты 99,999% по массе, приведены на конденсированной пленке, толщиной 15 нм [112, 113].

Исходная мелкокристаллическая структура конденсированной пленки  $\text{Sn}$  на угольной подложке приведена на рис. 60, а. Межплоскостные расстояния  $d$  линий электронограммы (рис. 60, б) соответствуют тетрагональной решетке белого  $\text{Sn}$  ( $\beta$ -фаза). Возникновение слабого преимущественного направления при росте конденсата приводит к наличию на электронограмме (рис. 60, б) элементов текстуры. Стабильный оксид  $\text{SnO}$  до 473 К, если он имеется, существует как аморфное соединение [114] и поэтому на электронограмме должно присутствовать и гало.



**Рис. 60.** Исходное строение пленки толщиной  $\sim 15$  нм конденсата олова двух увеличений (*a*) и ее микродифракция (*б*); строение расплава пленки олова при 573 К (*в*) и его микродифракция (*з*); расплав конденсата олова при 723 К: *д* — светлоспольное изображение, *е* — электронограмма; *ж* — темнопольное изображение; строение пленочного образца Sn двух увеличений после охлаждения (*з*) и его электронограмма (*и*).

Однако отсутствие последнего (см. рис. 60, *б*) свидетельствует о незна-

чительном количестве оксида, наличие которого по этим данным все же не следует исключать. При повышении температуры образца до 494 К (температура плавления массивного Sn составляет 505 К) кольцевые линии на электронограмме превращаются в гало. С целью исключения возможных температурных ошибок образец перегревался до температуры 573 К. На рис. 60, *в* даны изображения этих же участков пленки олова при 573 К. Видно, что островки пленки приобрели формы растянутых микрокапель. В отдельных местах частичная коалесценция островков Sn сопровождается выделением «прозрачных» твердоподобных слоистых зон. Ширина дифракционных колец (рис. 60, *г*) свидетельствует об аморфном или нанокристаллическом строении исследуемых зон. От некоторых более толстых участков образца на электронограмме, кроме гало, имеются и точечные рефлексы, полученные от кристаллической фазы. При нагреве образца до 723 К и выдержке в течение 20 мин процессы коалесценции усиливаются. Это сопровождается взаимным перемещением «прозрачных» пленок и образованием подвижных капель (рис. 60, *д*). При контактировании капли объединяются. Электронограмма (рис. 60, *е*) свидетельствует о кристаллическом упорядочении фрагментов, составляющих капли. Это следует из темнопольных изображений образца (рис. 60, *ж*). Кольца электронограммы соответствуют межплоскостным расстояниям 0,299; 0,269; 0,195; 0,185 нм и т. д., которые близки к таковым для оксида SnO, имеющего тетрагональную решетку типа *T3*. Однако, отнести образовавшуюся фазу к оксиду нет оснований в связи с тем, что до  $T \approx 973$  К оксид SnO остается твердым [114] и не может вести себя как расплав. Если бы оксид SnO был на поверхности капли, то на электронограмме наряду с обозначенными кольцевыми линиями присутствовали и другие линии, либо гало.

Следует также отметить, что измененная электронограмма (рис. 60, *е*), возникает в течение нескольких секунд и свидетельствует о происходящем структурном превращении. Нарастивание SnO, если бы оно имело место, происходило бы крайне медленно по логарифмическому закону [115]. После охлаждения и длительной выдержки морфологические особенности сохраняются (рис. 60, *з*). Электронограммы от участков, содержащих капли и «прозрачные» фрагменты пленки, состоят соответственно из кольцевых линий (рис. 60, *и*) и точечных рефлексов решетки белого олова, т. е. имеет место полное восстановление исходной кристаллической структуры образца. Этот результат исключает соответствие линий электронограммы (рис. 60, *е*) оксиду и свидетельствует о произошедшем полиморфном превращении в структурных фрагментах расплава олова, при его нагреве до 723 К.

Отсутствие данных по окислению Sn применительно к адекватным условиям настоящего эксперимента восполнено, как в случае с In, при изучении указанного процесса с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра [112]. Образец для исследований получали так же, как и для электронно-микроскопических исследований, с той разницей, что вместо сетки применяли пластину из никеля, а толщина Sn составляла примерно 0,1 мм. Контроль поверхности пленки Sn проводился при 533, 573–873 К и

**Таблица 7.** Энергетические параметры слоев на Sn [112].

Номер образца	Характер обработки поверхности	Энергия связи, эВ			<i>d</i> , нм	Коэффициент <i>x</i> (в SnO <sub>2</sub> )
		Sn3 <i>d</i> <sub>5/2</sub>		O1 <i>s</i>		
		металл	оксид			
1	873 К, 15 мин, 4·10 <sup>-6</sup> Па	487,7 ± 0,05	—	—	—	—
2	873 К, 15 мин, 4·10 <sup>-3</sup> Па	487,7 ± 0,05	487,1 ± 0,20	530,5 ± 0,2	< 0,2	3,0
3	513 К, 1 ч, 2·10 <sup>-3</sup> Па	487,7 ± 0,05	486,6 ± 0,15	530,7 ± 0,2	0,3	1,9
4	603 К, 1 ч, 2·10 <sup>-3</sup> Па	487,7 ± 0,05	486,7 ± 0,15	530,7 ± 0,2	0,4	2,2
5	603 К, 1 ч, 4·10 <sup>-3</sup> Па	487,7 ± 0,1	487,1 ± 0,1	531,5 ± 0,2	0,6	2,7
6	293 К, 1,5 ч, 10 <sup>5</sup> Па	487,7 ± 0,2	486,5 ± 0,1	530,5 ± 0,15	1,3	1,5
	ионное травление оксид SnO <sub>2</sub>	—	486,7 ± 0,1	530,6 ± 0,1	—	2,0

давлениях в камере обработки 2·10<sup>-6</sup> Па, 2·10<sup>-3</sup> и 4·10<sup>-3</sup> Па. Характерные результаты исследования РФЭС (Sn3*d*- и O1*s*-спектры пленки Sn на Ni) приведены на рис. 61, а результат математической обработки спектров — в табл. 7.

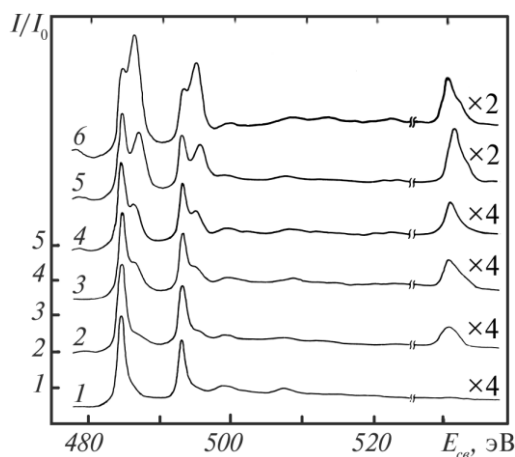
Для сравнения проводилось окисление чистой пленки Sn на воздухе при 474 К в течение 1,5 ч (кривая 6 рис. 61).

Во всех случаях слой оксида олова полностью стравливался ионной бомбардировкой уже за 20 с, что дает основание рассматривать его в виде тонкой пленки на поверхности металлического Sn. Оценка толщины слоя оксида проведена в рамках модели [115] по формуле:

$$d = \lambda \ln \frac{1 + \alpha}{\alpha}, \quad (10)$$

где  $\alpha = I_{\text{мет}}/I_{\text{ок}}$  — отношение интегральных интенсивностей, соответствующих Sn3*d*-пику,  $\lambda = 1,1$  нм — длина свободного пробега фотоэлектронов, соответствующих этим пикам ( $E_{\text{кин}} = 735$  эВ) [115].

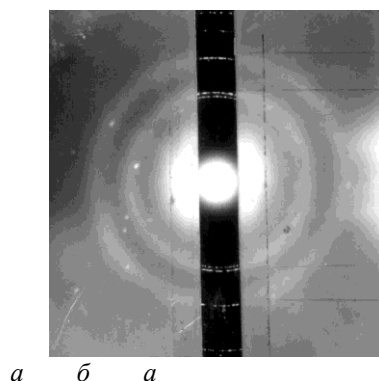
РФЭС-исследования показали [112], что в данных условиях, начиная с температуры 575 К, степень окисления поверхности Sn и толщина слоя не зависят от предыстории образца, а определяются только температурой и давлением воздуха. Окисление Sn при  $p = (2-4) \cdot 10^{-3}$  Па и температурах 533–623 К в течение 1–2 ч происходит в тонком слое ( $d < 0,6$  нм). В интервале 573–873 К степень окисления Sn зависит только от давления воздуха (2·10<sup>-3</sup> либо 4·10<sup>-3</sup> Па). Толщина образуемого оксидного слоя (за 1 ч) не превышала 0,6 нм. При  $T \approx 603$  К и выше происходит динамическое испарение пленки оксидов с поверхности Sn, тем более интенсивное, чем выше температу-



**Рис. 61.** Фотоэлектронные спектры  $\text{Sn}3d$  и  $\text{O}1s$  пленки после соответствующих обработок [112]: обозначение кривых см. таблицу 7.

ра. После 15 мин выдержки при 873 К в вакууме  $2 \cdot 10^{-3}$  Па поверхность Sn становится практически чистой.

Из электронно-микроскопических и рентгенфотоэлектронных исследований вытекает, что при плавлении и перегреве до 723–873 К в вакууме  $p \leq 2 \cdot 10^{-3}$  Па конденсата Sn возникает две фракции: нанокристаллическая в виде тонкой пленки и кластерная, образующая подвижные капли и кристаллическое упорядочение. Наблюдаемые фракции состоят из Sn. Оксиды имеют толщину не более 0,2 нм и существенно не влияют на результаты дифракционных исследований. Как следует из электронограммы (рис. 60, e), в интервале 673–723 К кристаллическое упорядочение микрозон расплавов подобно тетрагональной решетке  $T3$ . Характерно, что при исследовании вязкости расплава Sn при температурах 673 и 873 К наблюдается изгиб на кривых  $\eta = \eta(T)$ . Сопоставление этого результата с приведенными выше структурными исследованиями показывает, что первая ступенька на кривой кинематической вязкости может быть связана со структурными превращениями  $T1 \rightarrow T3$ . Для изучения природы второго изгиба на температурной зависимости вязкости расплав Sn перегревался до 973 К [113]. При температуре 873 К первые две линии электронограммы (см. рис. 60, e) уширяются, образуя гало с «наплывом» с внешней стороны кольца. При 973 К гало и наплыв разделяются (рис. 62, a). Первое кольцо (рис. 62, a) по параметрам совпадает с первой парой структурных линий тетрагональных решеток  $T1$  и  $T3$ . Второе кольцо располагается в области структурных линий белого олова ( $T1$ ) (220) и (221) с межплоскостными расстояниями 0,2051 и 0,201 нм (рис. 62, б). Третье кольцо (слабой интенсивности) соответствует расположению линий (301), (112) и (400)/(231), а четвертое, еще более слабое — линиям (312), (501)/(431) белого олова. После затвердевания образец состоит из фазы белого олова (решетка  $T1$ ; рис. 62, б) с межплоскостными рас-

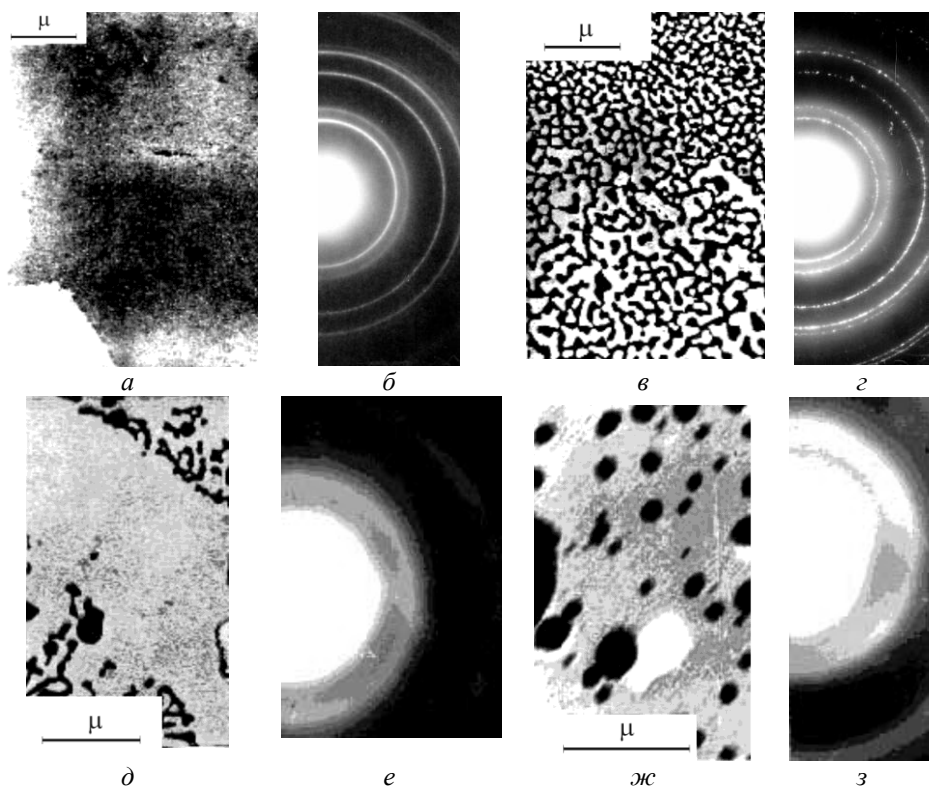


**Рис. 62.** Электронограммы, полученные от капель Sn при 973 К (*a*) и после охлаждения до комнатной температуры (*б*).

стояниями  $d = 0,288; 0,276; 0,2048$  и  $0,198$  нм, линии которой накладываются на размытые кольца слабой интенсивности. Эти параметры примерно на 1% меньше, чем аналогичные величины «исходного» Sn. После выдержки образца в течение 1 месяца межплоскостные расстояния восстанавливаются до табличных значений.

Анализ распределения интенсивности показывает, что угловое распределение дифракционных максимумов Sn при 973 К описывается уравнением Вульфа–Брэгга для тетрагональной решетки  $T1$  и свидетельствует о том, что существующая при 973 К фаза Sn состоит из броуновски подвижных кристаллических кластеров (рис. 62, *a*). Структурное превращение  $T3 \rightarrow T1$  в тонких пленках олова происходит в интервале 873–...923 К и, по-видимому, обуславливает второй излом на кривой вязкости. Из результатов прямых наблюдений следует, что островки пленки олова размером  $\sim 80 \times 80 \times 80$  нм, в вакууме  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  Па сохраняют прямоугольность своих форм (рис. 60, *д*, *ж*) и содержат  $\sim 2000$  кластеров. При увеличении количества наночастиц постепенно приобретают естественные сферические формы. По данным растровой и просвечивающей микроскопии в условиях соответствующего вакуума, наблюдаемую полидоменную структуру можно разделить на три степени дисперсности пластиноподобных элементов:  $\sim 1000$  нм; 100 нм и 5 нм. Слоистая, прозрачная фракция пленок возникает при течении металла и представляет собой плоское упорядочение кластеров с возникновением дополнительного фрагментирования. В нанокристаллических кластерах олова в интервале 673–723 и 873–923 К происходят полиморфные превращения тетрагональных решеток. Полиморфным превращениям предшествует аномальное уширение линий электронограмм, образующих гало, что наиболее вероятно связано с предфазовым диспергированием наночастиц.

Суммируя результаты исследований механизма плавления кристаллических [85, 99, 110, 116] и конденсированных [111–113] пленок меди, индия и



**Рис. 63.** Исходная пленка — конденсат золота при 293 К (*a*) и ее электронограмма (*б*); тот же образец золота при 673 К (*в*) и его электронограмма (*з*); островки золота при дальнейшем нагреве до 1073 К (*д*) и электронограмма (*е*), а также при 1273 К (*ж*) и электронограмма (*з*).

олова, приходим к выводу, что в субмикрообъемах расплавов наблюдаются нанокристаллические фрагменты. Эти результаты с точки зрения степени кристалличности кластеров не противоречат дислокационной модели Коттерилла [107, 108], согласно которой жидкость представляется в виде нанокристаллов, разделенных ядрами дислокаций. С учетом подвижности нанокристаллов полученные результаты работ близки модели Лесника [117], рассматривающего жидкость как термодинамическую систему, состоящую из кластеров, совершающих броуновское вращательное движение, и одиночных атомов между ними.

В исследуемых расплавах наблюдаются также ультратонкие слоистые фрагменты «прозрачных» пленок, электронограммы от которых содержат две-три уширенные кольцевые линии. Кристаллические кластерные фрагменты располагаются на поверхности указанных слоев в виде подвижных отдельных блоков или «нанокпель». Дифракция от «нанокпельной» зоны состоит из точечных рефлексов или тонких кольцевых линий. В соответст-



вии с результатами микродифракционных исследований и та, и другая фракции относятся к нанокристаллическому состоянию. Эти данные позволили сформулировать новую модель расплавов, включающую представления о диссипативной структуре [99, 100], которая возникает еще в кристалле при значительном превышении температуры Дебая [75, 78, 80–82]. Упорядоченные смещения в кристаллах наблюдаются на предпереходных стадиях [7, 58] и проявляются в виде полосчатого (твидового) контраста.

Экспериментальные данные [85, 99, 100, 102–104, 110–113, 120] подтверждают идею В. И. Данилова о коллоидном (квазиэвтектическом) строении расплавов, унаследованном от зерен. Кристаллы-зерна приобретают свойство текучести в результате образования устойчивой диссипативной структуры (ДС) дислокационной природы, которая фрагментирует зерно на полидоменную подвижную систему [99], расслаивающуюся при течении. Минимальный домен — блок когерентного рассеяния в микрокапельной зоне — имеет размеры по ширине 2,5–5 нм, а по длине 15–30 нм [102].

### **Электронно-микроскопические исследования плавления золота и серебра**

Для исключения артефактов химический состав исследуемых субмикробразований контролировался с помощью локальной Оже-спектроскопии [102], а наличие возможных химических соединений — методом рентгенофотозлектронной спектроскопии [111, 112]. Подтверждаемое таким образом изначальное соответствие изучаемых объектов исследуемым металлам, тем не менее, оставляет определенный элемент сомнения. Для исключения этого аналогичные исследования проведены на конденсированной пленке золота (99,999% мас.) толщиной ~ 20 нм, нанесенной на угольную подложку [100]. Такой двухслойный объект накладывался на сетку из нержавеющей стали. Исходная структура пленки Au приведена на рис. 63, а. Электронограмма (рис. 63, б) содержит кольца линий (111), (200), (220), (311), (222) и т. д. В интервале температур ~ 573–673 К наблюдается фрагментация пленки на отдельные микрзоны овальной формы (рис. 63, в), а кольца электронограммы преобразуются в прерывистые линии (рис. 63, г). При 1073 К перемещение островков металла на экране микроскопа выглядит как скачкообразное движение броуновских частиц. При соприкосновении островков происходит их объединение в более крупные микрокапли, а также при дрейфе берегов наблюдается выделение слоистых фрагментов (рис. 63, д). Электронограмма образца состоит из двух уширенных линий (200) и (311) (рис. 63, е). Это соответствует преимущественной ориентации плоскостей типа (200) и (311) вдоль электронного пучка ( $2\theta \leq 6^\circ$ ). При повышении температуры образца микрокапли начинают вибрировать. Это отчетливо видно при 1273 К и проявляется в виде размывания их контуров в двух противоположных направлениях (рис. 63, ж). На электронограмме появляется линия (111) (рис. 63, з).

Возникновение ДС в двух существенно различных по ориентации плос-

костях (базисных и диагональных), очевидно, отвечает макроскопической температуре плавления.

Изменения состояний образца контролировались как в режиме дифракции, так и по светло- и темнопольным изображениям. В процессе перехода от одного режима работы к другому образец слегка подогревался, и приводимая температура (1273 К) возникновения двух линий (111) и (200) на электронограмме может быть несколько занижена. Внешний вид образовавшихся микрообъектов не меняется при кратковременном нагреве образца до 1373–1433 К. Состояние металла при 1273–1393 К, которое характеризуется наличием дифракционных отражений от двух типов плоскостей (111) и (200), следует считать жидким потому, что верхний температурный интервал наблюдения (рис. 63, *ж*) почти совпадает с табличным значением температуры плавления Au (1376 К). Если эти корреляции принять за правило, то наличие на электронограмме отражений от одного типа плоскостей при 1073–1133 К очевидно следует отнести к стадии предплавления и не считать тонкую пленку Au жидкой, хотя коагуляционные процессы имеют место (рис. 63, *д*). В соответствии с наблюдаемым характером подвижности микрокапель (см. замороженное состояние; рис. 63, *ж*) можно полагать, что причиной броуновского перемещения оптически наблюдаемых частиц является не хаотическое движение отдельных атомов и молекул, а, прежде всего, колебания структурных полифрагментов расплава. Полученные данные на золоте [100] находятся в качественном соответствии с результатами работ по исследованию меди, галлия, индия и олова. На золоте, так же, как на индии, олове и меди, наблюдается возникновение «прозрачных», дрейфующих фрагментов, электронограммы от которых соответствуют ГЦК-решетке золота.

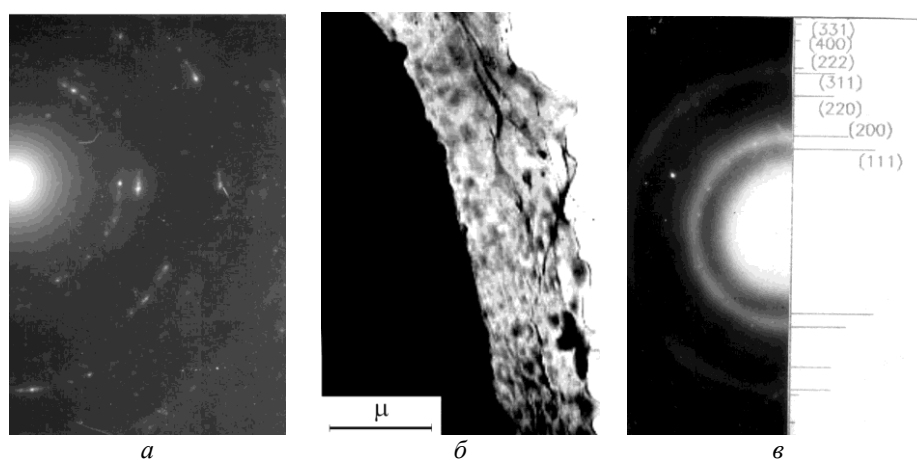
Исследование кинетики плавления серебра проводили с использованием кристаллической пленки [118] и пленки конденсата, нанесенной на конденсированную пленку никеля [119]. В обоих случаях применялось серебро чистоты 99,999% мас. Прозрачное острие кристаллической пленки получали продавливанием тонкой фольги (толщиной 0,05–0,1 мм) стальным шариком методом, подробно описанным в работе [116]. Этот способ не стимулирует возникновения окисленного слоя в отличие от химического травления.

Электронограмма исходного состояния (рис. 64, *а*) отвечает ГЦК-решетке Ag. Самая сильная линия оксида  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  (0,272 нм) на электронограмме не выявлена, что свидетельствует об отсутствии этого соединения в температурном интервале его существования (273–362 К) [114]. В процессе нагрева до 1053–1103 К на тонких краях наблюдается коалесценция металла в наноразмерные капли и выделение прозрачных фрагментов пленочного типа. Толщина этих пленок не превышает 3 нм и, поэтому эти микрзоны могут быть отнесены в терминологии Рихтера–Уббеллоде [89, 120] к «слоистой решетке». Одновременно кольцевые линии на электронограмме уширяются, подтверждая экспериментальные данные о том, что тонкие пленки приобретают свойства текучести (плавятся) при температурах на 200–300 К ниже точки плавления массивного объекта. Температура плавления массивного Ag составляет 1234 К. В процессе последующего нагрева до 1153–1193 К

коалесценция усиливается (рис. 64, б). На ее поверхности наблюдаются отдельные островки перемещающегося расплава. В процессе взаимного контакта островки объединяются в наноразмерные фрагменты. Высокая подвижность таких фрагментов на поверхности слоистой микрозоны свидетельствует о том, что они находятся в жидком состоянии. Если кратковременно образец нагреть до 1223 К, то морфология жидких микрозон и характер микродифракции качественно не меняется.

Происходит только интенсивное испарение металла и массивная часть образца изгибается. Электронограмма от прозрачного места (рис. 64, в) содержит уширенные кольца, имеющие индексы (200) и (311). В соответствии с данными темнопольных исследований [118], уширенные дифракционные кольца принадлежат слоистой зоне. Уширение дифракционных колец связано с субнанодисперсным строением пленки в радиальном направлении от первичного пучка (размер блока не превышает 1 нм).

Отсутствие на электронограмме рефлексов (111) и (220) свидетельствует о том, что в слоистой зоне диагональные плоскости ориентированы преимущественно под большими углами к электронному пучку. В рамках дислокационной и диссипативной моделей [78, 99, 100, 102, 107] можно предположить, что скольжение дислокационных петель или возникновение системы полос кооперативных смещений наноструктурных фрагментов, происходит преимущественно по плотноупакованным плоскостям. На электронограмме (рис. 64, в) наблюдается отдельный рефлекс (220). С внутренней стороны кольца (200) располагаются точечные рефлексы от островковых зон Ag. Смещение уширенной дифракционной линии в сторону больших углов свидетельствует об уменьшении межплоскостных расстояний во



**Рис. 64.** Электронограмма кристаллической пленки Ag в исходном состоянии (а); прозрачный фрагмент пленки Ag, выделившийся в процессе коалесценции при температуре 1153–1193 К (б); электронограмма и табличное расположение дифракционных рефлексов (в).

фрагментах слоистой зоны. Вероятно, фрагментация кристаллов на колеблющиеся блоки уменьшает количество длинноволновых частот спектра. Последнее уменьшает величину теплового расширения блоков когерентного рассеяния и, соответственно, сокращает межплоскостные расстояния. При охлаждении образца до комнатной температуры морфология микрозон и вид электронограмм не меняются. От островковых микрозон формируются точечные рефлексы, а от слоистых зон — уширенные дифракционные кольца [118].

Как видно из рис. 64, б при плавлении острия кристаллической пленки серебра на выделившихся в процессе коагуляции прозрачных участках отсутствует достаточное количество капельных микрозон для наблюдения за их динамикой, как, например, на золоте (рис. 63, ж). Поэтому исследование характера подвижности жидкоподобных фрагментов было продолжено при плавлении конденсированной пленки Ag [119]. Жидкое серебро слабо растворяется как в твердом, так и жидком никеле, поэтому пленку Ag, чистоты 99,999% мас. толщиной 20 нм получали электронным испарением и осаждением на конденсат никеля толщиной ~ 40 нм. Двухслойный образец располагали на объектной сетке из никелевого сплава. На рис. 65, а, б приведены светлорольное изображение двухслойного конденсата Si–Ag и электронограмма, которая свидетельствует о двухкомпонентном составе образца. При 573–673 К на кольцах линий (111) и (220) Ag наблюдается появление точечных рефлексов, свидетельствующих об укрупнении микрозерен пленок. Такой характер микродифракции сохраняется до 1023 К (рис. 65, в, г). При 1053 К наблюдаются изменения основы из Ni, обусловленные образованием микроотверстий и пор овальной формы. В целом объект исследований напоминает «решето» или металлический скрап, на поверхности которого происходит постоянное перемешивание островков Ag, их коалесценция. Последнее является формальным признаком жидкого состояния серебра.

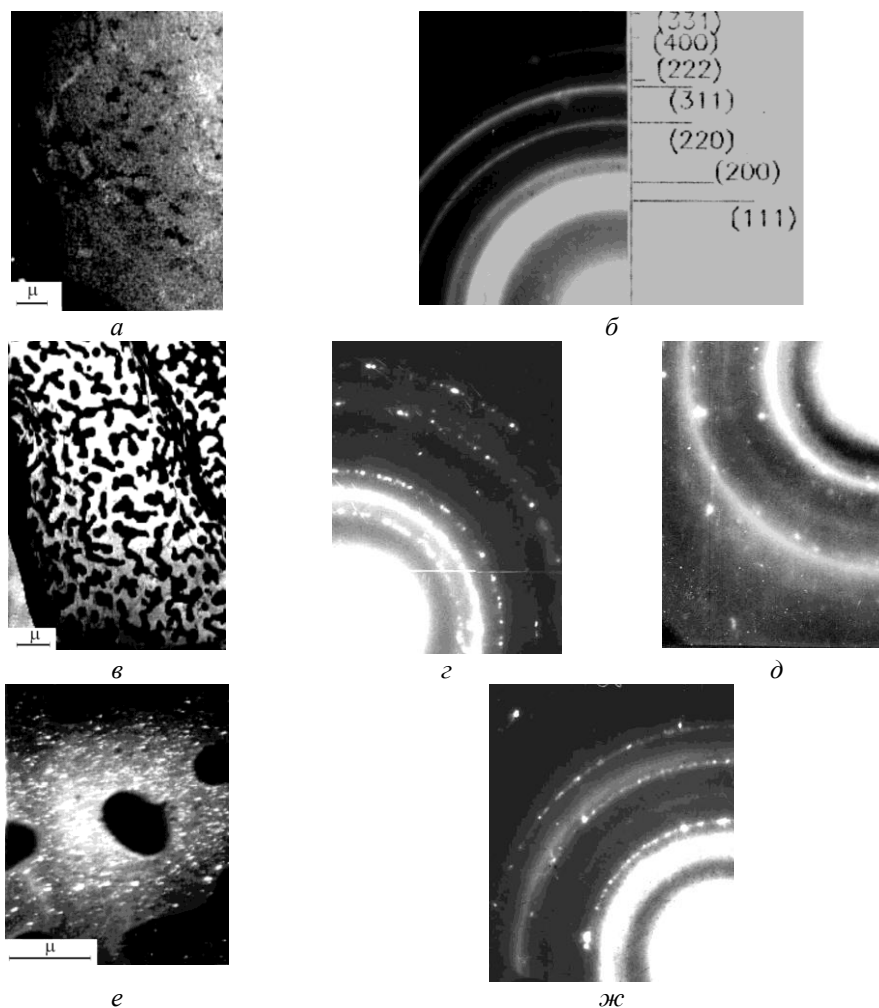
Электронограмма (рис. 65, д) содержит уширенные линии Ag. В пользу его нанокристалличности свидетельствует уширенная линия (220). Точечные рефлексы на дифракционных кольцах относятся к никелю. Данная электронограмма практически не меняется при нагреве до 1173 К. Однако, микрозоны при этом вибрируют. Это проявляется в потере контрастности контуров микрокапель в диаметральных направлениях, островки приобретают форму ориентированных штрихов. Эти результаты коррелируют с данными, полученными на золоте.

После охлаждения островки Ag, находящиеся на поверхности Ni, сохраняют вытянутое строение (рис. 65, е). Электронограмма (рис. 65, ж) принципиально не отличается от таковой при температуре 1123–1173 К. Отличия наблюдаются лишь в резкости изображения микроостровков и их фрагментаций. Размытие контуров, вероятно, связано с подвижностью наноструктурных фрагментов микрокапли. В зоне наблюдения динамика их движения выглядит в виде пульсаций вдоль длинной оси микрообъекта.

Сравнивая эти результаты с данными работы [118], можно отметить, что при 1093 К на электронограмме присутствуют все дифракционные рефлексы Ag в порядке увеличения индексов ( $h, k, l$ ). Это свидетельствует об изотоп-

ной кристаллографической ориентации островков Ag. Наличие дифракционных рефлексов (220) (см. рис. 65, *д*) свидетельствует, что микрозоны, которыми характерна высокая подвижность, имеют кристаллическое строение.

Из результатов *in situ* наблюдений следует, что плавление и перегрев тонких пленок ряда металлов не сопровождается атомным разупорядочени-



**Рис. 65.** Светлопольное изображение исходного состояния двухслойного конденсата Ni ~ 40 нм и Ag ~ 20 нм при 293 К (*а*); электронограмма образца и табличные данные линий Ag (*б*); изображение темных микрокапельных островков Ag на конденсате Ni при 1023 К (*в*) и электронограмма образца, имеющего линии Ni и Ag (*з*); электронограмма образца при 1098 К (*д*); темнопольное изображение исследуемого образца в рефлексе (111) Ag после охлаждения до 293 К (*е*) и его электронограмма (*ж*).

ем. При переходе области скрытой теплоты плавления наблюдается коалесценция металла, а основным структурным аспектом является возникновение в кристаллической системе дополнительной кластерной фрагментации с размером  $\sim 3$  нм, а также броуновской подвижности полифрагментов.

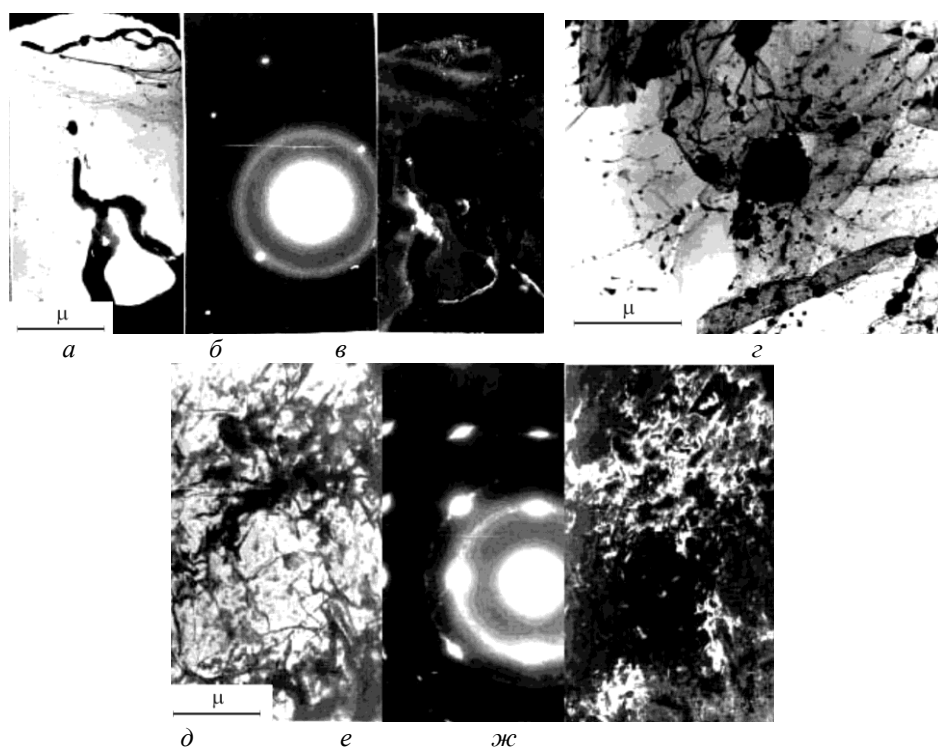
## ЗАТВЕРДЕВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

### Текстурирование при плавлении и затвердевании олова

Традиционно экспериментальное изучение процесса затвердевания сводится к обработке термографических кривых  $\Delta T/T$  охлаждения расплава, полученных при использовании высокотемпературного дифференциального термического анализатора (ВДТА). Из вышеприведенных результатов ВДТА модель строения исследуемых металлических жидкостей схематически выглядит следующим образом. Если за основу взять исходный монокристалл или отдельное зерно, то при превышении в 1,5–2 раза температуры Дебая в последнем возникает наблюдаемое микроскопически термически активируемое полосчатое фрагментирование, которое усиливается по мере нагрева. Стадия предплавления отличается потерей жесткости, повышением пластичности, переходящей в «предтекучесть», но отсутствием коалесценции и наличием дисперсной полифрагментной структуры. Однако, дисперсность блоков когерентного рассеяния в алюминии, меди и железе не приближается к таковым для кластеров ( $\sim 5 \times 15$  нм). Поэтому состояние предплавления отличается от расплава отсутствием свойств коалесценции (рис. 50, в) и кластерных фрагментов. Переход через точку плавления сопровождается кластерной фрагментацией (рис. 52, з) и возникновением свойств коалесценции (текучести) (рис. 50, д). Таким образом, монокристалл или зерна поликристалла (см. рис. 44, з) превращаются при плавлении в коллоиды, отличающиеся между собой направленностью фрагментационных или диссипативных систем, наследуя соответствующую ориентацию кристалла или зерна. Затвердевание расплава является самоорганизующимся процессом и сопровождается обратной последовательностью структурных изменений. В соответствии со структурной терминологией, переход от жидкого к твердому состоянию означает исчезновение кластерной фрагментации, их динамики и свойств коалесценции. При дальнейшем охлаждении наблюдается исчезновение полосчатых фрагментаций возрастающих уровней.

Такая модель позволяет применять как минимум два приема воздействия на объемы расплава, существенно влияющих на его переохлаждение и, как следствие, на структуру слитка. Это термовременные выдержки в области полиморфного превращения и течение расплава. Кластеры и более крупные полифрагментные элементы, находясь в расплаве в колебательном движении (рис. 63, ж). Самоупорядочение при такой динамике должно приводить к возникновению текстуры в микрообъемах расплава и ее сохранения при затвердевании.

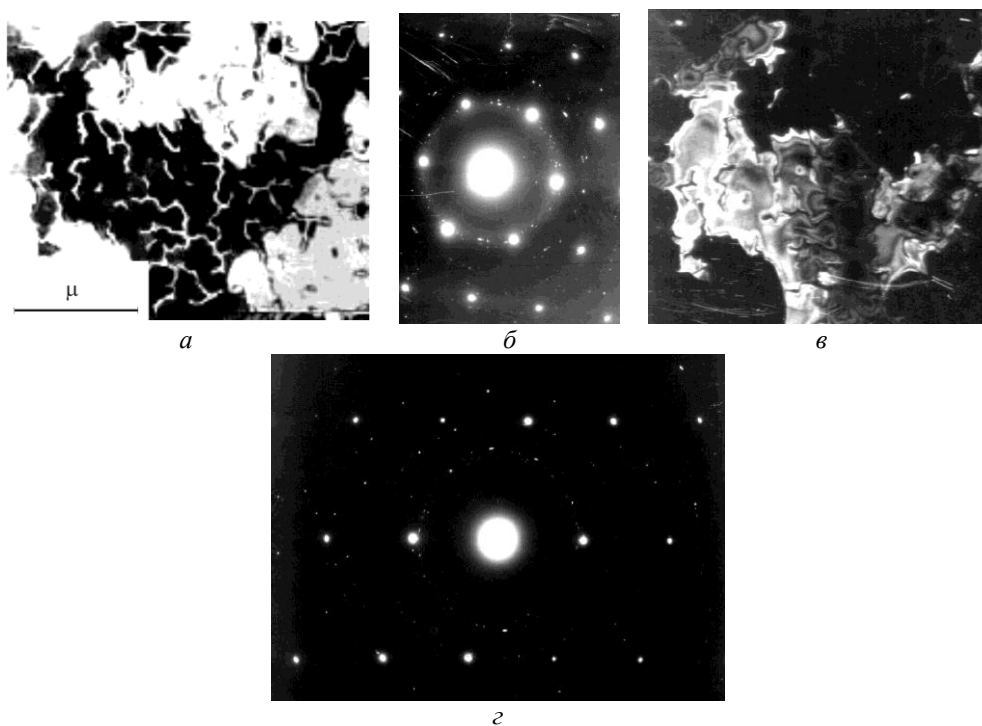
Одинаковая ориентация разрозненной кристаллической фракции, находящейся на поверхности отдельных участков пленки, впервые наблюдалась на олове [116] при плавлении кристаллической пленки в электронном микроскопе (рис. 66, *а*). Уширенное дифракционное кольцо (рис. 66, *б*) свидетельствует, что слоистая фракция вдоль плоскости пленки фрагментирована на наноразмерные блоки. Равномерное распределение интенсивности по дифракционному кольцу (рис. 66, *б*) обусловлено либо отсутствием преимущественной азимутальной ориентации блоков, либо наличием вращательных движений блоков. При тчении металла выделяющиеся пленки образуют перегибы и нагромождения (рис. 66, *з*). Учитывая нестандартность наблюдаемых эффектов (рис. 66, *б*), в [121] исследовали структурные аспекты, возникающие при плавлении тонкой кристаллической пленки олова, полученной при растекании перегретого до 673 К расплава ( $T_{пл} = 505$  К) по стальной полированной поверхности. Для сравнения в тех же условиях *in*



**Рис. 66.** Фрагмент кристаллической пленки олова, возникший при 683 К и охлажденный до 583 К (*а*), его электронограмма (*б*) и темнопольное изображение в рефлекс (200) (*в*); слоистые фрагменты расплава олова, возникшие при перегреве образца до 723 К (*з*); светлопольное изображение исследуемого образца олова, затвердевшего из расплава (*д*), и его электронограмма (*е*) и темнопольное изображение в рефлекс (200) (*ж*).

*situ* исследовалась конденсированная пленка, полученная испарением навески высокочистого олова (99,999% мас.) на угольную подложку.

В исходном состоянии кристаллическая пленка имеет субструктурное строение, характерное для сильно деформированного образца [116]. Процессы, происходящие при плавлении и перегреве микрообразца аналогичны тем, которые приведены на рис. 66, *а–г*. После охлаждения до 300 К на слоистых микрообразованиях (рис. 66, *д*) в виде пятен и разводов видны микросгустки белого олова. Это следует из электронограммы (рис. 66, *е*). Кристаллические блоки имеют ориентацию (001). Диффузные максимумы в области линий (200) и (400) относятся к слоистой зоне. Темнопольное изображение (рис. 66, *жс*), полученное в рефлексе (200), показывает, что островки металла, находящиеся на поверхности «слоистой» зоны, значительно разрознены. Возникновение в плоскости (011) преимущественной направленности кристаллов, например [100], обусловлено взаимной динамикой структурных элементов слоистой зоны, выполняющей функции подложки для кластерных зон, и, собственно, броуновской подвижностью кластерных



**Рис. 67.** Квазиостровковый участок затвердевшей конденсированной пленки олова с ориентацией (111) после нагрева до 673–723 К (*а*), электронограмма участков того же образца с ориентациями (111) (*б*) и его темнопольное изображение в рефлексе (200) (*в*); электронограмма с ориентацией (113) (*г*) [121].



фрагментов.

Получение металлических конденсированных пленок при определенных условиях сопровождается возникновением текстуры [122]. Этот эффект значителен при повышенных температурах подложки. Явление связывается с упорядочением дефектов кристаллического строения, выступающих на поверхности подложки и являющихся центрами конденсации. Поэтому для исключения текстуры в исходном состоянии пленки Sn получали конденсацией на холодной подложке.

Строение конденсированной пленки является квазиостровковым с почти изотропной азимутальной и угловой разориентацией субмикрозерен как на рис. 60, *а*, *б*. Диаметры дифракционных колец соответствуют межплоскостным расстояниям тетрагональной решетки белого олова  $Tl$ . После выдержки в течение 20 мин при 723 К образец охлаждался до комнатной температуры. На рис. 67, *а* изображены колонии затвердевших капель. В отличие от исходного состояния, островки однородны по составу и обладают почти одинаковой поглотительной способностью. К поверхности подложки островковая колония ориентирована плоскостью (111) (рис. 67, *б*). Темнопольное изображение в рефлексе (200) (рис. 67, *в*) свидетельствует о наличии преимущественного направления для затвердевших капель, значительно рассеянных по поверхности образца. Анализ светимости «белых» пятен (рис. 67, *а*) не исключает наличия слоистой зоны, образовавшейся при коалесценции жидкого металла (при 673–723 К) и расположенной между угольной подложкой и остатками колоний островковой части конденсата. На отдельных участках образца наблюдается ориентация (113) (рис. 67, *г*) [121].

Так же, как и в случае с исходной кристаллической пленкой, причиной ориентационного эффекта кристаллов конденсата являются термически активируемые динамические процессы, протекающие в расплаве при высоких температурах. Броуновская подвижность структурных полифрагментов расплава, имеющих вытянутые формы, приводит их к самоупорядочению и возникновению преимущественной кристаллографической направленности нанокристаллов, которая наследуется при затвердевании. Следует отметить, что в затвердевшем состоянии (рис. 67, *а* и *в*) пленки не имеют кластерной фрагментации.

### **Особенности переохлаждения железа при затвердевании**

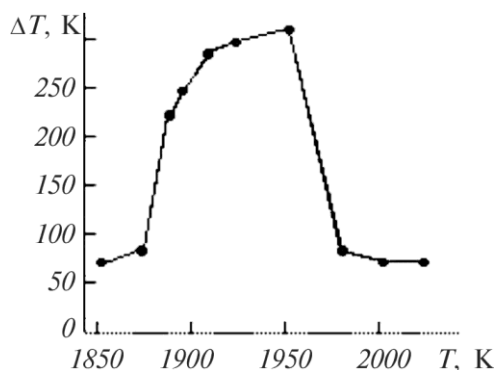
Если затвердевание рассматривать как упорядочение броуновски подвижных кластеров в более крупные блоки  $\geq 20$ –30 нм, то для повышения степени переохлаждения расплава следует максимально увеличить взаимную разориентацию кластеров. Этого можно достичь, используя существующий в некоторых жидких металлах полиморфизм, полагая, что структурное превращение в кластерах сопровождается их диспергированием в условиях высокой броуновской подвижности.

Известно, что в железе в интервале 1893–1923 К происходит молекуляр-

но-полиморфное превращение, обусловленное изменением упорядочения в микрогруппировках ОЦТ→ГЦТ-«симметрии». Принимая наличие кристаллического состояния кластеров и полагая, что превращение происходит посредством двойникования, можно ожидать максимальных ориентационных разупорядочений мозаики кластерной жидкости. Полагается, что именно этот процесс разупорядочения и лежит в основе наблюдаемых аномальных переохлаждений железа [123]. Для выяснения этого предположения были проведены исследования зависимости степени переохлаждения железа от температуры перегрева, времени выдержки и скорости охлаждения.

Исследование величины переохлаждения жидкого железа за исключением одной работы [123], не обнаруживают пока единой закономерности. В работах [124, 125] показано, что кристаллизация начинается на стенках изложницы, шероховатость которых всегда превышает критический размер центра кристаллизации, и, тем не менее, наблюдаемые величины переохлаждения железа составляют 300–500 К [125]. В работе [123] переохлаждение в 300 К наблюдалось при выдержке расплава в области молекулярно-полиморфного превращения (рис. 68) 1873–1923 К ( $\delta_{ж} \rightarrow \gamma\gamma_{ж}$ ). Время выдержки в каждой точке составило 15 мин. Если в интервале 1873–1923 К выдержка не проводилась, то переохлаждение составило 100–120 К. Поэтому полагаем, что приводимый в литературе разброс данных относительно переохлаждения связан с разной выдержкой расплава в указанной области температур.

Характерно, что повышение температуры выдержки расплава свыше 1953 К, при сохранении условий эксперимента, приводит не к очевидному сохранению, либо повышению переохлаждения, а к обратному эффекту (нисходящая ветвь кривой рис. 68). Варьирование скоростью охлаждения расплава в интервале 0,75–6,7 К/с не приводит к существенным изменениям степени переохлаждения (рис. 69). Как видно из фрагментов термограмм, при температуре расплава 1833 К (кривая 1), затвердевание происходит с переохлаждением  $\sim 70$  К, а  $\delta\delta \rightarrow \gamma$ -превращение — с переохлаждением  $\sim 140$

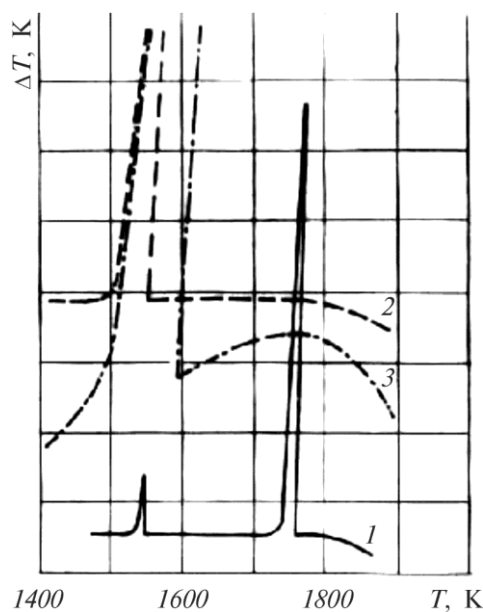


**Рис. 68.** Зависимость степени переохлаждения жидкого железа от температуры перегрева расплава при выдержке в каждой точке 15 мин.

К.

При исследовании природы химической и структурной микронеоднородности среднеуглеродистых сталей [126] получены данные о модифицирующем влиянии присадок расплавленного феррита на строение слитка и на повышение пластичности литого и катанного термоупрочненного металла. Аналогичные исследования о влиянии расплава феррита на условия затвердевания и на строение слитка проведены при использовании высокочистого железа [127]. Фрагменты полученных термограмм приведены на рис. 70.

Уменьшение скорости охлаждения до 0,25 К/с — кривая 1 на рис. 70, в отличие от кривой 1 на рис. 69, сводит к минимуму переохлаждение расплава и  $\delta\delta \rightarrow \gamma\gamma$ -превращение. Из сопоставления кривых 1 на рис. 69 и 70 следует, что основные релаксационные процессы при затвердевании и перекристаллизации  $\delta\delta \rightarrow \gamma\gamma$  железа протекают в течение  $\geq 10$  мин. Кривая 2 (рис. 70) соответствует нисходящему участку зависимости (рис. 68) и получена при той же скорости охлаждения (0,75 К/с). Для изучения влияния присадки феррита на условия кристаллизации в расплав, подобный кривой 2 (рис. 70), вводится небольшое количество того же железа. Вследствие этого температура расплава понижается до  $\sim 1873$  К (кривая 3) и при этой температуре ванна выдерживается 15 мин. Этого времени достаточно для полного плавления присадки и «гомогенизации» расплава. На кривой 3 (рис. 70) этот прием обозначен ступенькой. Как видно из термограммы, на-



**Рис. 69.** Термограммы затвердевания капель железа при скорости охлаждения 1 и 2 — 0,75 К/с, 3 — 6,7 К/с.

чало кристаллизации происходит при 1783 К, а  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращение происходит практически без переохлаждения. По-видимому, такие условия затвердевания следует отнести к идеальным. Сопоставление макроструктур массивных отливок железа [127], как и в случае со сталью [126], подтверждает наличие эффекта модифицирования при введении в расплав плавящейся присадки того же металла.

Из этих результатов следует, что затвердевание происходит по квазиэвтектоидному механизму упорядочения полифрагментных элементов, образующих композиционный мотив строения расплава и составляющих основу центров кристаллизации.

### Эффекты раслаивания расплавов Sn, Ni, Al и сплава In–Sn

Второй прием, меняющий структуру слитка, обнаруживается при течении расплава перед затвердеванием, причем речь идет не о намораживании металла в процессе интенсивной конвекции, а о течении металла перед относительно продолжительной выдержкой расплава перед кристаллизацией. Впервые эффект возникновения полосчатой микрофрагментации или террасных структур в слитках был обнаружен на затвердевшей поверхности образца при его резком извлечении (декантации) из расплава Чедвиком [128]. Однако, в этом случае террасные структуры могут быть и следствием механизма роста твердой фазы, а не следствием структурного мотива расплава. Для разделения влияния этих двух факторов Чедвик с помощью ори-

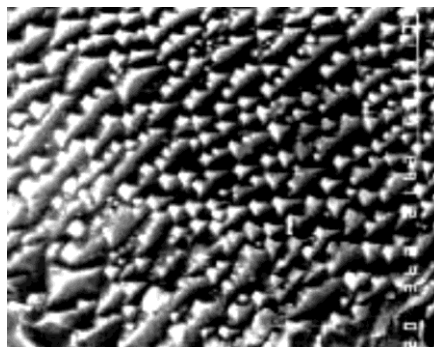


**Рис. 70.** Термограммы затвердевания железа при скоростях охлаждения: 0,25 К/с (кривая 1), 0,75 К/с (кривые 2 и 3) от температуры перегрева расплава (1, 2) и после введения присадки (3).

гинальной методики показал, что полосчатость возникает не со стороны фронта кристаллизации, который распространялся со стороны подложки, на которой находилась капля, а с внешней стороны поверхности жидкой капли, которая была подвергнута только течению. Какого-либо дальнейшего развития это явление не получило.

В соответствии с нашей моделью, после плавления течение расплава представляет собой его расслоение по границам структурных фрагментов жидкости. Для расслоения коллоида на микрофрагменты не требуется дополнительных усилий, кроме гравитационных. Для разделения расплава на более дисперсные полиструктурные элементы необходимы определенные «силовые» воздействия на жидкость. Вместе с тем в момент затвердевания объемов расплава нет возможности полностью исключить влияние конвекции вблизи фронта кристаллизации. Достаточно смещения полифрагмента в момент замораживания на величину, меньшую межатомного расстояния ( $< 0,2$  нм), для возникновения линии светового контраста при исследовании пленки на просвет. Поэтому, наиболее убедительным является все-таки сопоставление структурных элементов расплава, наблюдаемых «*in situ*» и структурных фрагментов слитков [7, 103, 104]. Необходимо, однако, отметить, что на структурные превращения, протекающие в тонкопленочных объектах, оказывают влияние размерные эффекты, состояния поверхности и т. п. Поэтому кинетика и механизмы структурных превращений в массивных и пленочных объектах могут отличаться.

Для структурного расслоения использовалось течение расплава при отборе его методом всасывания в алундовую трубку, диаметра 4–6 мм на высоту 120–150 мм. Минимальный перегрев расплава составлял 150 К. После забора пробы металла в трубку, последняя торцом упиралась в днище тигля и выдерживалась до затвердевания металла, находящегося в трубке над зеркалом ванны (~ 20 с). После выдержки пробы до затвердевания, металл по высоте трубки от торца до зеркала ванны выливается, а верхняя, затвердевшая часть используется для исследований.



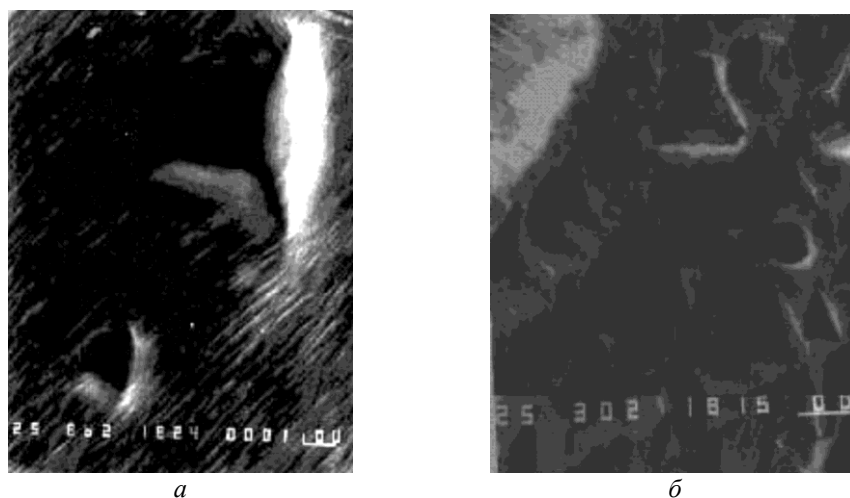
**Рис. 71.** Структура цилиндрической пробы олова, отобранной при температуре расплава — 673 К.

На рис. 71 приведена структура шлифа пробы олова, чистоты 99,999% мас., полученной по указанной методике. Структура пробы содержит характерную полосчатость, мало отличающуюся от микрополосчатости поверхности расплава олова (рис. 50, *e*) и той же поверхности после затвердевания (рис. 51).

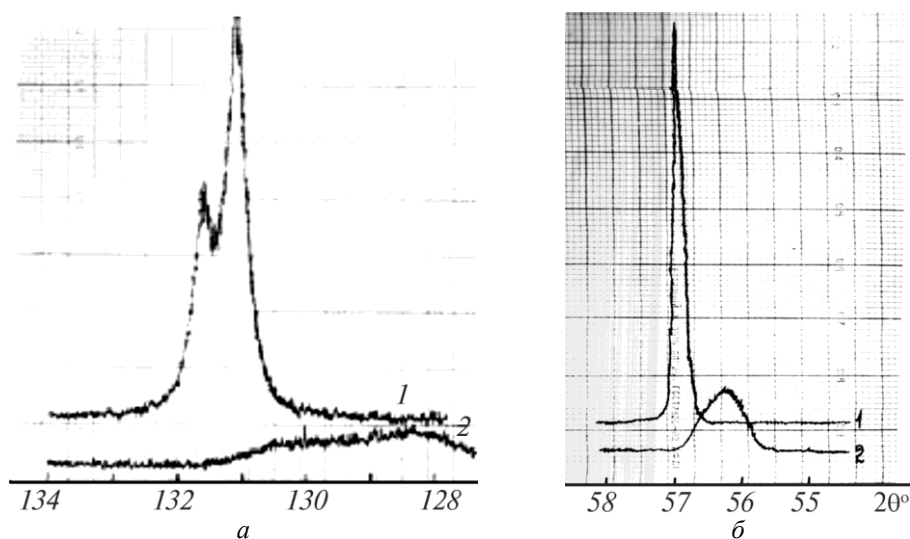
Отбор пробы никеля производился при температуре расплава 1773 К [129]. Морфология ямок травления (рис. 72, *a*) указывает, что плоскость травления шлифа параллельна плоскости (100). Наличие полосчатого рельефа свидетельствует, что направление микродвигов составляет угол более  $45^\circ$  с плоскостью (100). Как показано в работе [130], после восьмичасовой выдержки образцов при 1173 К полосчатость поверхности (100) исчезает. Исследование морфологии поверхности различных зерен образца показало, что если ямки травления имеют форму тетраэдра, то полосчатый контраст отсутствует (рис. 72, *б*). Это свидетельствует о том, что расслаивание расплава при получении образцов происходит преимущественно по плотноупакованным плоскостям, которые после затвердевания наследственно сохраняются.

На рис. 73, *a*, *б* представлены формы кривых и угловое положение структурных линий рентгенограмм соответственно (111) и (311). Расчеты показали, что зональные напряжения исследуемых образцов Ni составляют 2–2,3 ГПа, а микронапряжения ( $\Delta a/a$ ) составляют  $\sim 1,2$ – $1,4$  ГПа.

Из электронно-микроскопических исследований [129] следует, что значения микронапряжений могут быть существенно завышены. Это связано с чрезвычайно высокой дисперсностью фрагментов структуры Ni. На рис. 74, *a* представлено светлопольное изображение субструктуры образца Ni, а его электронограмма — на рис. 74, *б*. Расположение рефлексов этой электроно-



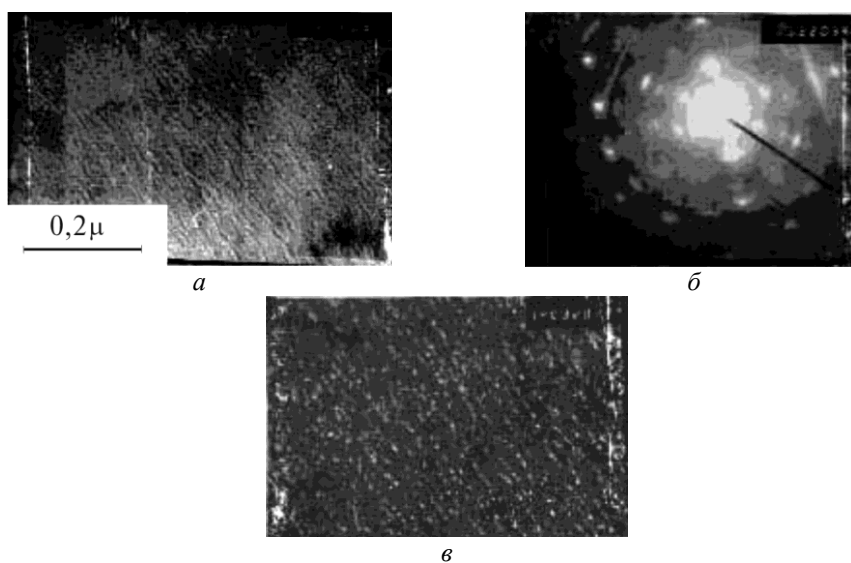
**Рис. 72.** Микроструктура поперечного сечения цилиндрической пробы никеля (*a*); микроструктура той же пробы произвольного сечения (*б*).



**Рис. 73.** Углы отражения и формы линий Ni (111) (а) и (311) (б). Излучение  $K_{\alpha Fe}$ . Кривые 1 — эталон, кривые 2 — исследуемый образец [129].

граммы указывает, что ориентация образца относительно поверхности близка к (100). В субструктуре наблюдается квазиполосчатый контраст с характерным масштабом 20–30 нм. Между этими фрагментами располагаются кристаллические блоки Ni размером  $\sim 3$  нм. Это следует из темнопольного изображения субструктуры образца (рис. 74, в), полученного в рефлексе Ni (200).

Аналогичные исследования проводились также и на алюминии. Цилиндрическая проба металла чистоты 99,999% мас. и диаметра 4 мм получена из расплава, перегретого до 1373 К [131]. На рис. 75, а–в приведена структура поперечного сечения прутка, которая состоит из зерен, отличающихся между собой направлением полосчатой фрагментации. Полосчатая фрагментация — не что иное, как пластинчатые блоки (рис. 12, б), которые сопоставимы с пластинчатой морфологией поверхности образца, образовавшейся вблизи температуры плавления. При плавлении зерна образуют коллоиды, которые при затвердевании снова преобразуются в зерна. Если коллоиды подвергнуть воздействию, например течением, то их сдвиговое расслоение приводит к соответствующему полосчатому фрагментированию. Параметр микрополосчатости составляет  $\sim 40$ – $50$  мкм (рис. 75, а, б), а параметр субмикропластинчатой фрагментации по толщине пластин составляет  $\sim 0,5$ – $0,7$  мкм (рис. 75, в). Структура алюминиевого стержня вдоль оси цилиндра при том же параметре пластинчатой фрагментации (рис. 75, з) отличается огранкой ямок травления, указывающих на ориентацию (111) (рис. 75, д). Течение расплава Al происходит преимущественно скольжением по направлениям, соответствующим в кристаллах плоскостям (111).



**Рис. 74.** Субструктура пробы Ni [129]: *a* — светлопольное изображение; *б* — электронограмма; *в* — темнопольное изображение в рефлексе (200), указанном меткой.

Электронно-микроскопические исследования также подтверждают структурные различия между металлом, переплавленным в тигле и металлом цилиндрической пробы. Электронограмма исходного образца (рис. 76, *a*) имеет стандартный вид. Субструктура образца из цилиндрической пробы (рис. 76, *б*) имеет преимущественно микропластинчатое строение. Дополнительные рефлексы и тяжи электронограммы (рис. 76, *в*), свидетельствуют о наличии мелкопластинчатой фрагментации образца, которая получена вследствие предварительного течения расплава через тонкую трубку. При использовании темнопольной методики блоков когерентного рассеяния, близких по размерам к кластерным ( $\sim 5$  нм), не выявлено.

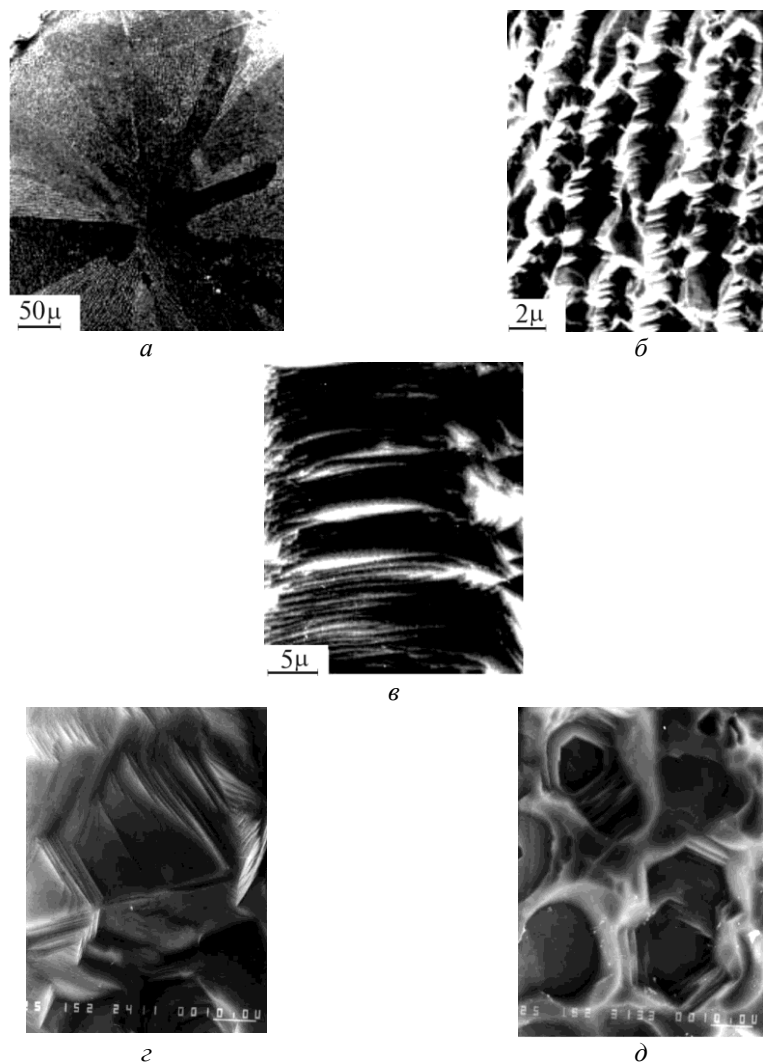
Не исключая влияния условий кристаллизации, полагаем, что увеличение скорости конвекции расплава или его истечения из сопла и скорости вращающегося кристаллизатора позволит перед затвердеванием расслоить коллоид на соответствующие более дисперсные структурные фрагменты расплава. Это, например, наблюдается при формировании нанокристаллической структуры ленточных образцов при подаче расплава на быстровращающийся холодный диск. Для проверки этого предположения были проведены исследования алюминиевой пленки, полученной закалкой на медный диск, вращающийся со скоростью 60 об/с. Расплав имел температуру 1373–1473 К. Скорость истечения металла из сопла составляла 0,5–0,8 м/с. Субструктура пленки напоминает речно-подобное строение.

Электронограмма от межречного пространства (рис. 77, *a*) свидетельствует о наличии мелкопластинчатой наноразмерной фрагментации, основу которой могут составлять дефекты упаковки или двойники, образовавшиеся



в условиях быстрого затвердевания расплава. При деформации, как известно, возникновение дефектов упаковки в алюминии при 300 К маловероятно. Светлопольное (рис. 77, б) и темнопольное изображения в матричном рефлексе (рис. 77, в) подтверждает наличие тонкопластинчатого контраста с толщиной прослоек  $\sim 50$  нм.

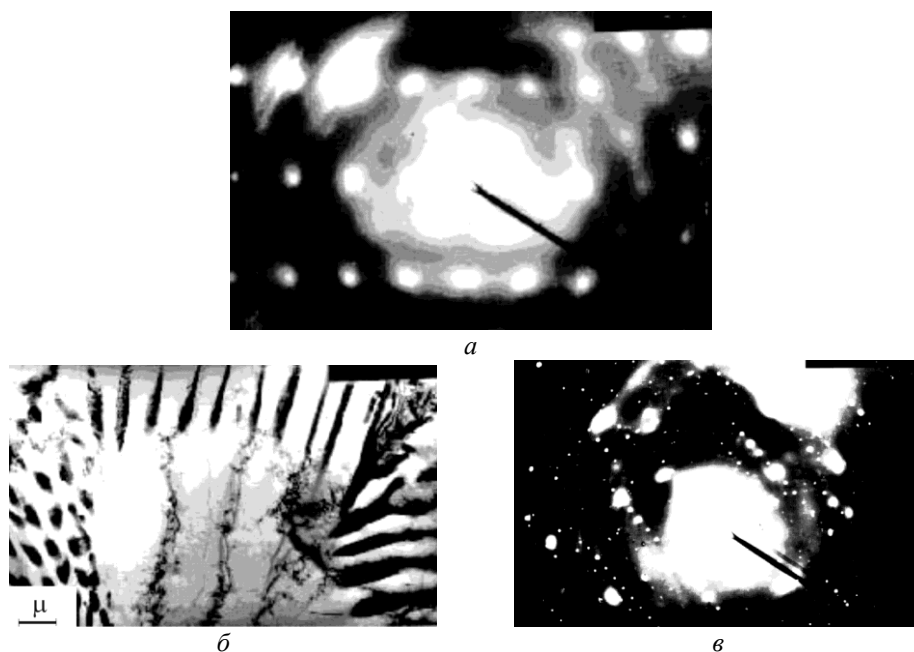
Электроннограмма от области «рейки» (рис. 77, г) и темнопольное изо-



**Рис. 75.** Структура цилиндрической пробы алюминия: *a* — общий вид шлифа; *б* — микрополосчатое строение; *в* — субмикропластинчатая фрагментация; преимущественный тип субмикропластинчатой фрагментации пробы А1 вдоль оси цилиндра (*г*) и огранка ямок травления (*д*). Температура расплава 1373 К [131].

бражение (рис. 77, *д*) также свидетельствуют о наличии двух систем мелкопластинчатой сверхструктуры, но более мелкодисперсной по толщине (25 нм). Данный тип структуры, по-видимому, следует отнести к пластинчатому наноструктурному состоянию. Областей когерентного рассеяния размером  $\sim 5$  нм в быстрозакаленной пленке алюминия не выявлено. Возможно, это свидетельствует об отсутствии таковых в расплаве. По-видимому, микрогруппировки алюминия или, в терминологии данной модели — кластеры, имеют размеры, превышающие 3–5 нм.

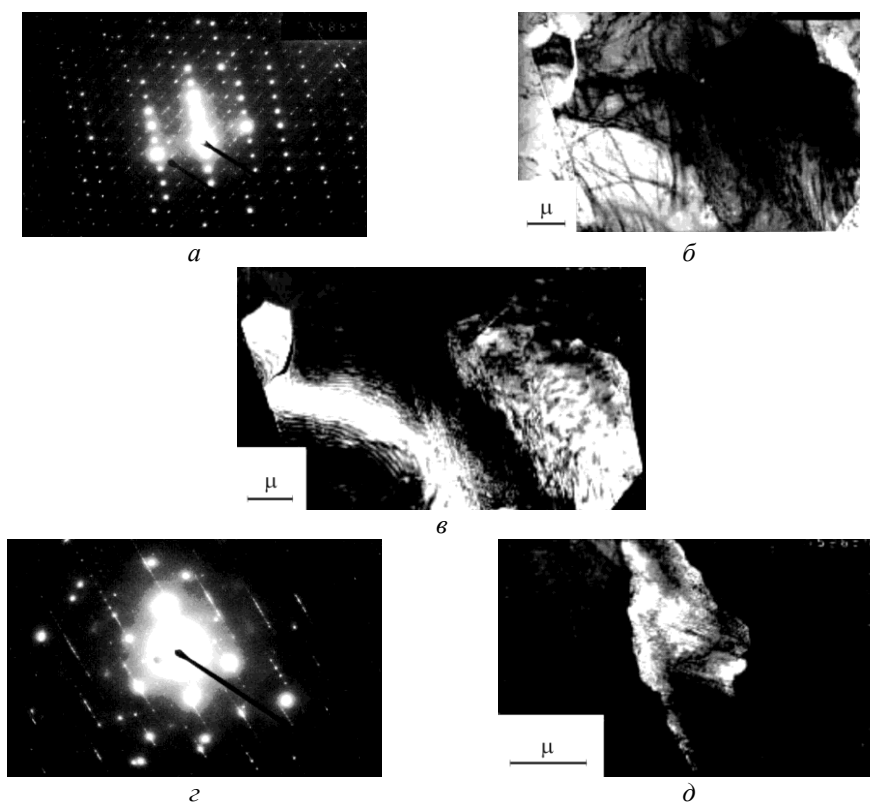
Важные результаты получены при исследовании наследственных структур сплава InSn. В качестве исследуемого металла логичным было бы использование индия, но при спининговании лента трудно отделяется от вращающегося диска. Поэтому в качестве исследуемого объекта использован сплав In и Sn в равных долях. Этот состав близок к эвтектическому (48% ат. Sn) и является жидким до температуры  $\sim 390$  К. Это уменьшает время затвердевания при спининговании и, соответственно, затормаживает процессы роста. Плавление сплава осуществляли в алундовой трубке диаметра 8 мм, в днище которой имелась щель шириной 1 мм. После нагрева до 623 К расплав под давлением подавали на вращающийся медный диск. Скорость спинингования в первом случае составляла 20 м/с. Лента по толщине неоднородна, имеет отверстия и тонкие края. Максимальная толщина составляет



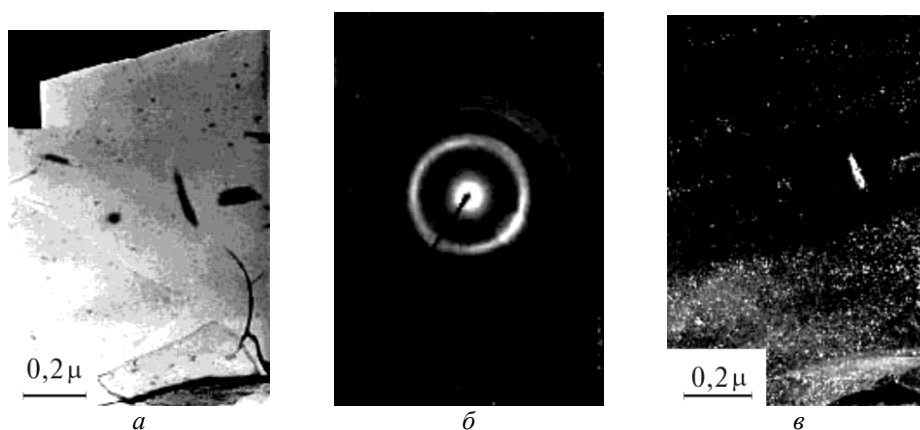
**Рис. 76.** Фрагмент электронограммы кристаллической пленки литого алюминия (*а*), субструктура (*б*) и ее электронограмма (*в*) кристаллической пленки Al, полученной из цилиндрической пробы.

0,1 мм.

На рис. 78, *a* дано светлопольное изображение тонкого края ленты. Электронограмма (рис. 78, *б*) состоит из уширенных линий с межплоскостными расстояниями 0,272–0,229 нм для первого кольца и 0,167 и 0,139 нм для второй пары линий. Азимутальная неоднородность интенсивности дифракционных рефлексов с параметрами  $d$ , равными 0,272, 0,229, 0,167 и 0,139 нм, свидетельствует о наличии слабой текстуры. Точечные рефлексы внутри первого кольца соответствуют параметру  $d = 0,272$  нм. Приведенные величины межплоскостных расстояний в основном соответствуют или близки табличным значениям тетрагональной решетки In 0,272 нм (111); 0,246 нм (002); 0,229 нм (020); 0,168 нм (022); 0,1395 нм (131) и линиям (011) 0,279 нм; (031)–(231) 0,165–0,130 нм белого  $\beta$ -олова. В соответствии с данными электронного спектрального химического анализа состав ленты близок к  $\text{Sn}_{50}\text{In}_{50}$ .



**Рис. 77.** Электронограмма (*a*), общее светлопольное изображение субструктуры быстро охлажденной фольги Al (*б*) и темнопольное изображение (*в*); электронограмма (*з*) и темнопольное изображение субструктуры области рейки (*д*).



**Рис. 78.** Субструктура ленты SnIn, полученной спиннингованием расплава; *a* — светлопольное изображение, *б* — электронограмма, *в* — темнопольное изображение от фрагмента линий, обозначенных кружочком.

Темнопольное изображение (рис. 78, *в*) получено от дифракционного максимума, обозначенного на электронограмме кружочком (рис. 78, *б*). Светящиеся штрихоподобные зоны (рис. 78, *в*) имеют толщину от 2 до 5 нм. Этот размер совпадает с шириной кластерных блоков In и с шириной штрихоподобных кристаллических микрзон Sn [132]. Уширение дифракционных отражений наподобие гало свидетельствует о наличии в структуре фольги наноструктурных областей с размером  $\sim 0,8\text{--}1,2$  нм. Области с подобной дисперсностью наблюдаются в расплавах In и Sn [102, 116, 132] в виде «прозрачных» пленок толщиной 1–2 нм. Сохранение в отдельных местах фольги кластерных областей размером 2–5 нм свидетельствует о том, что причиной этому является как быстрое истечение расплава на вращающийся диск, так и малое время затвердевания. Приведенная субструктура (рис. 78, *в*) образуется при скорости 20 м/с. Уменьшение скорости вращения закалочного диска до 10 м/с, а равно и увеличение до 30 м/с, практически не сказывается на дисперсности блоков.

На никеле (см. рис. 74, *в*) блоки такой же дисперсности наблюдались на образцах, полученных всасыванием расплава в алундовую трубку диаметра 8 мм. Охлаждение цилиндрического образца в трубке при этом продолжалось  $\sim 10$  мин, а время охлаждения расплава и затвердевание — 20–30 с. Поэтому можно полагать, что основным фактором при наследовании строения расплава является его расслоение при потоковой обработке (течение через узкие отверстия или растекание по поверхности). Быстрое охлаждение без предварительного течения экспериментально трудно осуществимо [133]. Имеются лишь данные, полученные в результате резкого охлаждения в микроскопе расплавленных фрагментов индия [102] и олова [116]. Структуры затвердевших пленок в указанном случае не содержат кластерных фрагментов, т. е. структурный аспект затвердевания сопровождается

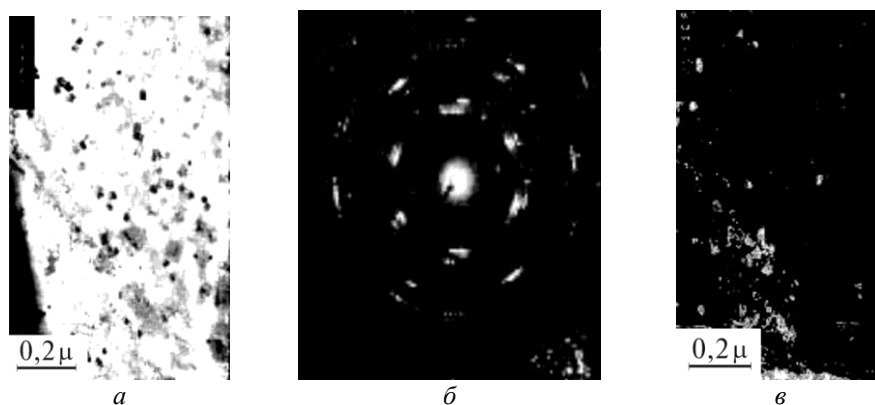
кластерным упорядочением и, практически, отсутствием мозаичности данной размерности. Очевидно, более быстрое охлаждение будет происходить, если пленку локально нагреть до плавления, например, лазерным или концентрированным световым излучением, а в качестве объекта использовать исследуемую пленку, содержащую кластерную фрагментацию (такую как на рис. 78, *в*).

С целью проверки этой идеи фольга SnIn подвергалась кратковременному локальному нагреву до плавления и охлаждению за счет собственной массы. Указанная термообработка осуществлялась с использованием излучения локального светового потока ксеноновой лампы. Диаметр фокального пятна составлял  $\sim 5$  мм, а нагрев осуществляли краем светового пятна. Длительность светового импульса составляла  $\sim 0,2$  с. Освещенность подбирали таким образом, чтобы подплавлялись лишь края фольги.

На рис. 79, *а* представлено светлопольное изображение субструктуры фольги после указанной выше термообработки. Субструктура оплавленного края отличается наличием фрагментов квадратной формы с размером 30–50 нм.

Электроннограмма от участка, изображенного вблизи маркировочных номеров (рис. 79, *б*) свидетельствует о произошедших процессах рекристаллизации и возникновении текстуры в зоне оплавления.

Ранее эффект текстурирования в результате плавления наблюдался на конденсированной пленке Sn [121]. Возникшее внутреннее кольцо слабой интенсивности соответствует межплоскостному параметру 0,375 нм и может быть приписано только  $\alpha$ -Sn (0,3751 нм). Ни In, ни оксиды Sn и In такого межплоскостного расстояния не имеют. Частично сохранено также диффузное кольцо в области линий (111) и (002) In и (011)  $\beta$ -Sn. Темнопольное изображение фрагментов субструктуры (рис. 79, *в*) практически не дает новой информации по сравнению со светлопольным (рис. 79, *а*).

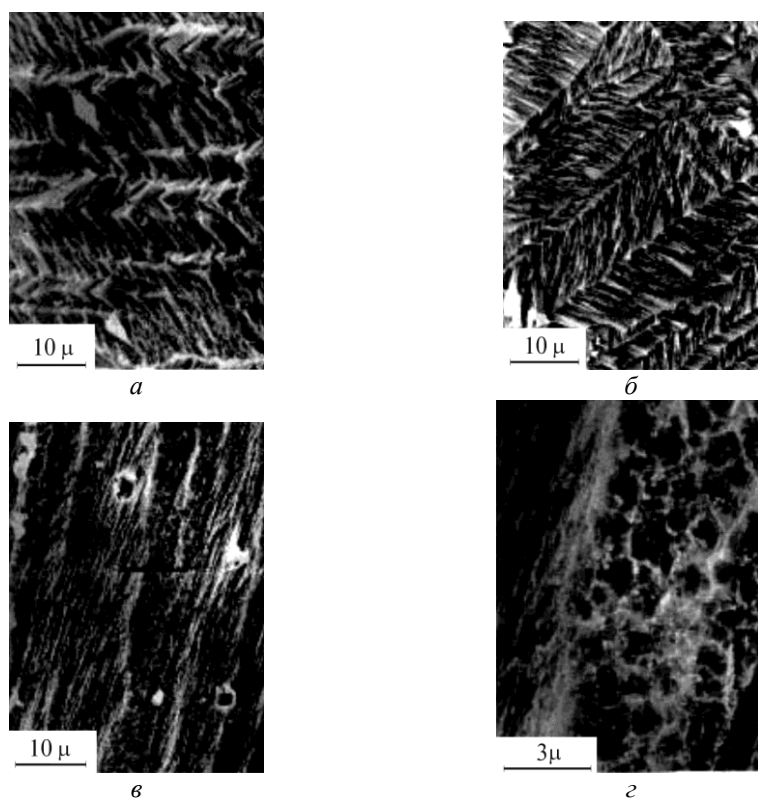


**Рис. 79.** Субструктура фольги SnIn (см. рис. 79), но после предварительного оплавления: *а* — светлое поле, *б* — электроннограмма, *в* — темное поле от трех рефлексов первой группы линий.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о частичной схожести кластерного строения расплавов In, Sn и структуры быстроохлажденной ленты сплава In и Sn, полученной спиннингованием. Наследование наноструктуры обуславливается в большей степени течением расплава перед затвердеванием. Вследствие локального оплавления тонкого края пленки структура сплава SnIn также относится к нанокристаллической, но при этом размер структурных фрагментов примерно на порядок выше в сравнении с кластерной структурой.

### Наследственные структуры цинка, полученные из кипящего расплава

Структура цилиндрических проб в основном представляет замороженное строение расплава. Это следует не только из сопоставления морфологии мозаик поверхности образцов, наблюдаемых *«in situ»* на стадии предплавления с рельефом, образующимся на поверхности жидкости в условиях вакуума, а также и из анализа структур образцов, полученных при различных

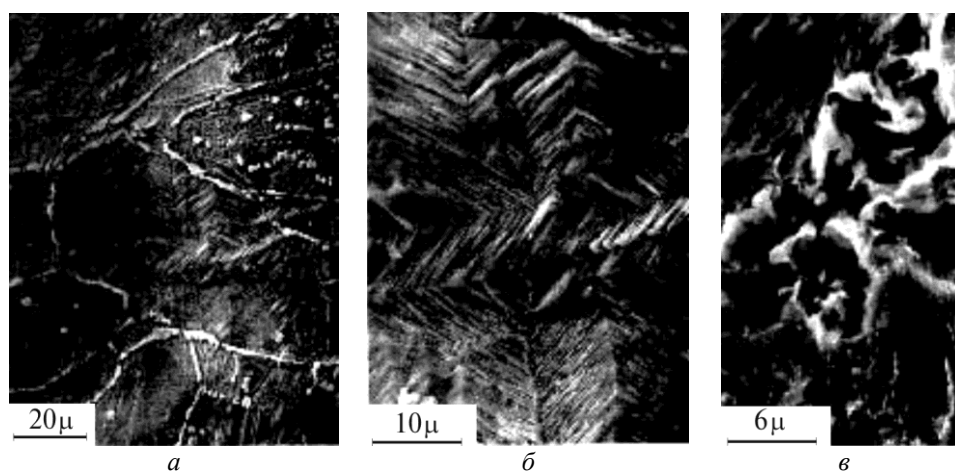


**Рис. 80.** Структура цилиндрических проб цинка, отобранных при различных температурах расплава, К: *a* — 823, *б* — 973, *в* и *г* — 1023.

температурах перегрева расплава. Прежде чем изложить доводы в пользу высказанного утверждения, представим результаты эксперимента. Работы проводились на цинке ЦО чистоты 99,96% мас. Пробы цилиндрических образцов отбирались в трубки диаметра 4 мм при температурах 823, 973, 1023 К и из кипящего расплава (1183 К). Во всех случаях исследовался косой срез образца под углом  $45^\circ$  к оси цилиндра.

Структуры шлифов цинка даны на рис. 80, *a–г*. Их анализ показывает, что повышение температуры перегрева расплава от 823 К (рис. 80, *a*) до 973 К (рис. 80, *б*) приводит к утонению пластинчатых фрагментов и, формально, к увеличению плотности центров кристаллизации. Структура стадии предкипания (рис. 80, *в*) отличается тонкополосчатым вытянутым строением, которое разделено слоистыми зонами ямочного или пузырчатого вида (рис. 80, *г*). Структура образца, полученного из кипящего расплава (рис. 81, *a*), является зеренной с внутренней тонкополосчатой фрагментацией (рис. 81, *б*), но более дисперсной, чем на рис. 80, *б*. В отличие от структуры металла, отобранного на стадии предкипания (рис. 80, *в, г*), внутренняя структура зерен, полученная из кипящего металла, не содержит пузырчатых зон (рис. 81, *б*). Строение этих границ подобно замороженным микрократерам кипящей вязкой жидкости.

Аргументы в пользу того, что приведенные структуры представляют собой замороженное строение расплава цинка следующие. Во-первых, структура на рис. 80, *a* близка к таковой, приведенной на рис. 41, *б*, и отражает переход к жидкому состоянию. Образец, полученный из расплава с большим перегревом, должен обладать меньшим числом центров кристаллизации и, соответственно, большими размерами дендритных игл или пластин. В данном же случае наблюдается обратный эффект. Пластины (иглы) на



**Рис. 81.** Структура типичного участка цинка цилиндрической пробы, отобранной из расплава в момент кипения ( $\sim 1183$  К): *a* — общий вид шлифа, *б* — внутренняя пластинчатая фрагментация зерна, *в* — строение межзеренной границы.

рис. 80, б тоньше, чем на рис. 80, а. Эта тенденция не случайна, ибо повышение температуры до 1023 К еще более утоняет полосчатые фрагменты (рис. 80, в). Стадия предкипания отличается интенсивным газообразованием. Этот процесс в виде пузырчатых зон, или «дырок» [95], имеющих огранку, наследуется структурой цилиндрических проб в виде замороженного коллоидного строения расплава, а коллоиды, в свою очередь, имеют наиболее мелкую пластинчатую фрагментацию.

В традиционном понимании кипящий металл должен обладать наименьшим числом центров кристаллизации, во всяком случае, при гомогенном зарождении кристаллов. В данном случае (рис. 81, б), приписывая каждой микропластине центр кристаллизации, мы вынуждены были бы констатировать, что их гораздо больше в кипящем расплаве, чем в расплаве при температуре 823 К (рис. 80, а). Обращает на себя внимание также, что поры, наблюдаемые в расплаве стадии предкипания (рис. 80, в, г) имеют огранку. Подобная огранка ямок травления наблюдается на никеле и алюминии (рис. 72, 75). Возможно, центрами ямок травления на Ni и Al являются не включения, поскольку для экспериментов использовались высокочистые материалы, а вакансионные скопления в расплавах, которые увеличиваются по мере его перегревания. Газовые пузыри, судя по рис. 81, в, образуются при температуре кипения путем наполнения вакансионных пор активируемыми атомами и миграции их к внутренней поверхности коллоидов и к зеркалу расплава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе результаты исследований свидетельствуют, что поликристаллическая структура ряда чистых металлов не является стабильной при понижении температуры до криогенных значений и при нагреве выше  $\Theta_d$ . В частности в области низких температур структура Cr и Fe испытывает спонтанное фрагментирование преимущественно полосчатого типа с возникновением двойников. На хrome этот процесс совпадает с температурой антиферромагнитного превращения. Фрагментирование железа при низких температурах, как предпереходной процесс, может быть связано с возможным полиморфизмом вследствие превышения когезионной энергии ГЦК-фазы по сравнению с ОЦК-фазой вблизи 0 К. Контраргументом этому является значительная удаленность эффекта на температурной шкале ( $\sim 140$  К). Процесс охрупчивания также чрезвычайно чувствителен к примесям, что выражается в дополнительном повышении температуры хрупкого перехода на 100 К и более. При подобном увеличении примесей точка полиморфного превращения изменяется на единицы градусов К. Поэтому более вероятной причиной спонтанного фрагментирования является значительное понижение плотности состояний фононных уровней, что может быть скомпенсировано возникновением тонкоструктурных коллективных смещений атомов как дополнительной степени свободы в интервале между пиками поперечных и продольных мод дисперсных кривых ОЦК-решетки.



При термически активируемом увеличении параметра решетки происходит незначительное уменьшение когезионной энергии атомов Cu и Fe, сравнимого по величине с тепловой энергией  $kT$ . Резкая зависимость  $E_c$  от параметра решетки приводит к возникновению больших растягивающих напряжений  $\sigma_T$ . Для железа и меди вблизи температур Дебая  $\sigma_T$  составляют  $\sim 8$  ГПа. Эти напряжения при возникновении неоднородности в кристалле на порядок превышают соответствующие напряжения Пайерлса ( $\sigma_{II}$ ), необходимые для срыва дислокаций в Fe и Cu. В зернограничных областях и областях дислокационных ядер, где существует дисбаланс сил связей, термические напряжения при превышении  $\sigma_{II}$  активизируют подвижность дислокационных сегментов, рождение новых дислокаций и их полигональное упорядочение.

С помощью ПЭМ этот процесс наблюдается на более поздней стадии в виде возникновения в структуре кристаллических пленок полосчатого контраста (Fe и Cu), образования прямоугольной или квадратной формы дифракционных максимумов и тяжей. На конденсированных пленках Ag, Au, Ni и Ti процесс структурных изменений сопровождается возникновением подвижности соприкасающихся островков и их укрупнением. Фрагментирование структуры массивных образцов Fe, «закаленных» от температуры 953–1093 К происходит на первом этапе — двойникованием с последующим образованием вытянутой ячеистой субструктуры. Структурные изменения приводят к соответствующим изменениям прочности и пластичности в указанном температурном интервале. На Al структурные изменения на стадии, предшествующей предплавлению ( $\sim 813$  К) проявляются в возникновении тетрагональности ГЦК-решетки.

К основным этапам стадии процесса термического разупорядочения металлов можно отнести следующие. Структурный аспект предплавления состоит в интенсивном дроблении физической структуры кристаллов. Это сопровождается уменьшением предела прочности и аномальным возрастанием пластичности. В структуре металлов в этой области не наблюдается кластеров размером (2,5–5 нм) и отсутствует коалесценция двух соприкасающихся частей образца (рис. 50, в). Плотность дислокаций замороженного состояния составляет  $\sim 10^{11}$  см<sup>-2</sup>.

Область скрытой теплоты плавления отличается возникновением коалесценции. Процесс плавления протекает с сохранением микро- и субмикроросчатой полифрагментной морфологии поверхности и объема исследуемых образцов, аномальным уширением дифракционных максимумов на электронограммах и возникновением блоков когерентного рассеяния кластерного типа размером 2,5–5 нм. Для металлов, если бы они могли существовать как твердые тела, при размере фрагментов  $\leq 3$  нм плотность дислокаций составляла бы  $\geq 10^{13}$  см<sup>-2</sup> [134,135]. При такой плотности дислокаций внутренние напряжения достигли бы теоретической прочности на сдвиг ( $\mu/10$ ) и это привело бы к возникновению несплошности металла. Такая структура могла бы быть жесткой только в пределах кластера (3 нм), где отсутствуют дислокации. Вся последующая структурная иерархия дислокационной природы должна быть броуновски динамичной и, при нали-

чи свободных поверхностей, обладать свойствами текучести. Если такую систему, обладающую практически полным (на 95%) сохранением энергии межатомных связей и кристалличностью кластеров, считать сходной с твердым телом с плотностью дислокаций  $\geq 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , то металлический расплав соответствует этому критерию.

Перегрев расплава сопровождается усилением динамики (броуновской колебательной подвижности) полифрагментной структуры пластинчатого или реечного мотива, ее измельчения, сохранения прямоугольной огранки отдельных зон расплава размером 40–80 нм и образования слоистых «прозрачных» текстурированных пленочных фрагментов толщиной 2–3 нм, имеющих атомную упаковку матричного металла (капельной зоны). Полиморфное превращение в кластерах сопровождается аномальным уширением дифракционных максимумов, возникновением гало, с последующим образованием дифракционных рефлексов или кольцевых линий новой фазы. Длительная выдержка в температурной области полиморфного превращения, например, железа, приводит к аномальному переохлаждению расплава и кристаллизации его, минуя  $\delta$ -фазу.

Течение высокоперегретых расплавов приводит к его расслоению и образованию полосчатого строения слитков, а также частичного сохранения кластерных блоков размером  $\sim 2,5\text{--}5$  нм. После течения через узкие отверстия и затвердевания наследственные структуры металла стадии предкипения отличаются полосчатостью минимальной ширины и наличием россыпи пор, имеющих огранку. Наследственная структура кипящего металла отличается плотными зернами, имеющими наиболее тонкополосчатую наноразмерную фрагментацию, и рыхлыми межзеренными границами из пузырей вулканического типа, не имеющих огранки. В структуре затвердевшего металла без предварительного течения кластеров не наблюдается. Минимальный размер блоков когерентного рассеяния такого металла составляет 30–40 нм.

На основании приведенных результатов можно предложить следующую точку зрения на процесс термического разупорядочения структуры металлов при плавлении, строение расплавов и процесс затвердевания. Расширение решетки, частично искаженной дефектами кристаллов, при нагреве приводит к возникновению термических напряжений  $\sigma_T$ . При превышении  $\sigma_T$  напряжений Пайерлса  $\sigma_{\Pi} \geq 10^{-3} \mu$  активизируются процессы перемещения существующих дислокаций, рождения новых, их скольжения и переползания. Самоупорядочение подвижных дислокаций приводит к образованию диссипативной системы как новой степени свободы, альтернативной тепловому расширению решетки и соответствующим большим термическим напряжениям  $\sigma_T$ . Образование дислокационных петель, например, по механизму Франка–Рида или Бардина–Херринга, при их развертывании происходит с рекомбинацией соприкасающихся участков собственной длины (аннигиляцией). Частичная аннигиляция и колебание дислокационных сегментов под действием знакопеременных нагрузок колеблющихся атомов осуществляется с рассеянием тепловой энергии. Поэтому термин «диссипативная структура», включающий рождение и частичную аннигиляцию дис-

локаций как элементарного акта поглощения теплоты и последующего излучения, оправдан. Повышение степени диспергирования структуры металлов при нагреве свидетельствует об асимметрии элементарного акта рождения-аннигиляции дислокаций в сторону накопления дефектов. Стадии предплавления соответствует плотность подвижных дислокаций  $\approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

Область плавления связана с образованием диссипативной подсистемы кластерного уровня с плотностью дефектов  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Процесс множественного рождения дислокаций обуславливает наличие большой скрытой теплоты плавления. Возникает микроскопическое вибрирование фрагментов расплава. Поэтому броуновское движение частиц на поверхности жидкости, наблюдаемых оптически, может быть связано в основном с линейно направленным колебательным движением пластинчатых полифрагментов коллоида.

Металлический расплав фрагментирован (разупорядочен) до кластеров, которые имеют кристаллическое строение. Поэтому частотный спектр атомов внутри кластера соответствует обобщенной кривой коллективных мод твердого состояния. Возникновение длинноволновой ветви частотного спектра связано с плавлением. Это совпадает с кластерной фрагментацией металла. Поэтому есть основания считать, что частотный спектр длинноволновых гармоник отражает квантовые состояния тепловой энергии атомов, составляющих ядра дефектов, и образующих границы между кластерами (двухуровневое состояние атомов в расплавах [136]).

Если приведенную выше последовательность структурного разупорядочения кристалла принять за основу, то самоорганизация структуры в процессе затвердевания сводится к упорядочению кластеров в структурные блоки размером  $\geq 30\text{--}40$  нм с соответствующим выделением теплоты кристаллизации. При такой масштабности структурных фрагментов плотность дислокаций в затвердевшем кристалле уменьшается до  $10^{-11} \text{ см}^{-2}$  и более.

Относительные уменьшения теоретических значений когезионных энергий при расширении ОЦК- и ГЦК-решеток железа и меди до параметра, соответствующего температуре предплавления, составляет  $\sim 4\%$ . При этом на зависимостях и когезионных энергий не обнаруживается каких-либо аномалий, предопределяющих неизбежность атомного разупорядочения кристаллов.

Наиболее значимый результат структурных исследований процесса плавления и затвердевания по нашему мнению может быть сформулирован следующим образом. Для исследуемых металлов при нагреве их свыше  $\sim 2\Theta_d$  свойственна структурная нестабильность, проявляющаяся в спонтанном фрагментировании кристаллов зерен и усиливающаяся при повышении температуры, особенно на стадии предплавления. Возникающее на последней стадии существования твердого тела термически активируемое кластерное фрагментирование кристалла дислокационной природы соответствует плавлению, а исчезновение кластерной мозаичности при охлаждении соответствует затвердеванию металла. Плотность условно линейных дефектов при этом фазовом переходе скачкообразно меняется от  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и обратно, при затвердевании — до  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Зак, *Внутреннее трение и дефекты в металлах* (Москва: Металлургия: 1965), с. 307.
2. А. Новик, Б. Берри, *Релаксационные явления в кристаллах* (Москва: Атомиздат: 1975).
3. Л. Н. Лариков, Л. М. Бакланова, А. Г. Драчинская, А. Н. Устинов, *Металлы*, № 5: 182 (1978).
4. Р. Хоникомб, *Пластическая деформация металлов* (Москва: Мир: 1972).
5. R. Stedman, L. Almqvist, and G. Nilsson, *Phys. Rev.*, **162**: 549 (1967).
6. С. И. Новикова, *Тепловое расширение твердых тел* (Москва: Наука: 1974).
7. В. П. Майборода, А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, *Структурные аспекты теории плавления и затвердевания* (Киев: Академперіодика: 2002).
8. И. В. Гаврилин, *Плавление и кристаллизация металлов и сплавов* (Владимир: 2000).
9. Г. Лейбрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов* (Москва–Ленинград: Физматгиз: 1963).
10. А. П. Шпак, А. А. Лисенко, В. П. Майборода, Ю. А. Куницкий, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 7: 843 (2003)....
11. Дж. Фридель, *Физика металлов. I. Электроны* (Ред. Дж. Займан) (Москва: Мир: 1972).
12. А. А. Лисенко, В. П. Майборода, В. Л. Бекенев и др., *Зависимость электронной структуры ОЦК- и ГЦК-фаз железа от параметра решетки* (Киев: 1985) (Препр./АН УССР. ИПМ. № 15, 1985).
13. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, No. 3B: 864 (1964).
14. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, No. 4A: 1133 (1965).
15. J. F. Janak, *Phys. Rev.*, **B9**, No. 10: 3985 (1974).
16. V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (New York: Pergamon Press: 1978).
17. A. G. Milevskii, A. A. Lisenko, M. M. Morozov, and E. A. Zhurakovskii, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **198**, No. 2: 629 (1996).
18. L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **4**, No. 14: 2064 (1971).
19. В. П. Майборода, В. И. Иващенко, Г. О. Максимова, *Укр. физ. журн.*, **39**, № 7–8: 869 (1994).
20. Л. Н. Лариков, Ю. Ф. Юрченко, *Тепловые свойства металлов и сплавов* (Киев: Наук. думка: 1985).
21. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций* (Москва: Атомиздат: 1972).
22. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
23. И. И. Новиков, *Дефекты кристаллического строения* (Москва: Металлургия: 1975).
24. А. М. Косевич, *Физическая механика реальных кристаллов* (Киев: Наук. думка: 1981).
25. Г. Стенли, *Фазовые переходы и критические явления* (Москва: Мир: 1973).
26. В. К. Григорович, *Электронное строение и термодинамика сплавов железа* (Москва: Наука: 1970).
27. *Свойства элементов. Справочник* (Москва: Металлургия: 1985).
28. P. D. Desai, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **15**, No. 3: 967 (1986).
29. В. Е. Зиновьев, *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник* (Москва: Металлургия: 1989).
30. Ya. A. Kraftmakher and T. Yu. Peinegina, *Phys. Stat. Sol.*, **42**: 151 (1970).
31. И. Г. Кожевников, Л. А. Новицкий, *Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник* (Москва: Машиностроение: 1982).

32. В. М. Манжуев, С. Г. Талуц, М. И. Сандакова, Б. В. Власов, В. Е. Зиновьев, *Физ. мет. металловед.*, 201 (1989).
33. D. J. Dever, *J. Appl. Phys.*, **43**: 3293 (1972).
34. Р. И. Гарбер, А. И. Ковалев, *Завод. лаб.*, № 4: 477 (1958).
35. Н. В. Новиков, Н. В. Филин, Н. И. Городьинский и др. *Прочность материалов и конструкций криогенной техники* (Ред. Н. В. Новиков) (Киев: Наук. думка: 1992).
36. А. Ф. Войтенко, Ю. Д. Скрипник, Н. Г. Соловьева, *Прочность материалов и конструкций при низких температурах* (Киев: Наук. думка: 1984), с. 52.
37. В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, С. А. Фирстов, *Физические основы прочности металлов* (Киев: Наук. думка: 1975).
38. Д. Халл, *Разрушение твердых тел* (Москва: Металлургия: 1967), с. 222.
39. В. И. Старцев, В. А. Ильичев, В. В. Пустовалов, *Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах* (Москва: Металлургия: 1975).
40. В. А. Стрижало, *Циклическая прочность и ползучесть металлов при малоцикловом нагружении в условиях низких и высоких температур* (Киев: Наук. думка: 1977), с. 157.
41. В. П. Майборода, Г. А. Максимова, *Металлы*, № 1: 117 (1993).
42. В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев, Э. П. Печковский, *ДАН УССР. Сер. А*, № 11: 81 (1985).
43. П. Хирш, Р. Николсон, А. Хови, Д. Пэшли и др., *Электронная микроскопия тонких кристаллов* (Москва: Мир: 1968).
44. В. Г. Пушин, Р. Р. Романова, Ю. Д. Тяпкин и др., *Физ. мет. металловед.*, **43**, № 4: 826 (1977).
45. Б. И. Горбачев, П. Г. Иваницкий, В. Т. Кротенко и др., *Укр. физ. журн.*, **18**, № 9: 1528 (1973).
46. Л. И. Лысак, Я. Н. Вовк, Ю. М. Полищук, *Завод. лаб.*, № 8: 1021 (1968).
47. V. P. Maiboroda, V. M. Adeev, G. A. Maksimova, and G. M. Molchanovskaya, *Proc. of International Conf. 'Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges' (Nov. 4–8, 2002)* (Kyiv: Ukraine: 2002), vol. **1**, p. 167.
48. О. А. Кайбышев, *Пластичность и сверхпластичность металлов* (Москва: Металлургия: 1984).
49. О. А. Кайбышев, *Сверхпластичность промышленных сплавов* (Москва: Металлургия: 1984).
50. А. П. Гуляев, *Сверхпластичность стали* (Москва: Металлургия: 1982), с. 56.
51. А. П. Гуляев, Л. М. Сарманова, *МиТОМ*, № 4: 43 (1972).
52. Т. Ф. Вольнова, А. П. Гуляев, *МиТОМ*, № 3: 24 (1981).
53. М. Р. Имаев, *Физ. мет. металловед.*, **64**, вып. 4: 824 (1987).
54. В. П. Майборода, Г. А. Максимова, *Изв. АН СССР. Металлы*, № 6: 67 (1990).
55. В. Н. Тимофеев, *Теплофизические свойства веществ и материалов*, № 19: 108 (1983).
56. В. П. Майборода, Г. А. Максимова, *Металлофиз.*, **12**, № 5: 127 (1990).
57. С. Л. Рево, В. П. Майборода, К. О. Иваненко, І. П. Шевченко, *Вісник Київського університету. Серія: фізико-математичні науки*, вип. 1: 482 (2000).
58. В. Г. Пушин, Л. И. Юрченко, С. П. Павлова, Ю. Э. Турхан, *Физ. мет. металловед.*, **66**, № 4: 777 (1988).
59. О. М. Бялік, В. С. Черненко, В. М. Писаренко, Ю. Н. Москаленко, *Металознавство* (Київ: Політехніка: 2002).
60. В. П. Майборода, Г. А. Максимова, *Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. «Физика разрушения» (26–28 сентября 1989 г.)* (Киев: ИПМ АН УССР: 1989), ч. 1, с. 82.
61. В. П. Майборода, Г. А. Максимова, *МиТОМ*, № 5: 28 (1992).
62. В. П. Майборода, Г. О. Максимова, Г. М. Молчановська, С. Л. Рево, *Вісник*

- Київського університету. Серія: Фізико-математичні науки*, вип. 2: 517 (2000).
63. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Фізика твердого тела* (Москва: Мир: 1979), т. 2, с. 88.
  64. В. І. Трефілов, В. П. Майборода, Г. О. Максимова, Г. М. Молчановська, С. Л. Рево, *Вісник Київського університету. Серія: фізико-математичні науки*, вип. 4: 530 (2000).
  65. V. P. Maiboroda, G. A. Maksimova, and G. M. Molchanovskaya, *Proc. of International Conf. 'Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges' (November 4–8, 2002)* (Kyiv, Ukraine: 2002), vol. 1, p. 165.
  66. Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин и Н. В. Гудыма, *Кобальт* (Москва: Изд. АН СССР: 1949).
  67. В. П. Майборода, А. А. Лисенко, *Исследование природы возникновения ультрамелкокристаллической речной структуры железа на стадии предплавления* (Киев: 1986) (Препр./АН УССР. ИПМ. № 12, 1986).
  68. А. Коттрелл, *Теория дислокаций* (Москва: Мир: 1969).
  69. Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энгин, *Превращение в железе и стали* (Москва: Наука: 1977).
  70. С. Амелинкс, *Методы прямого наблюдения дислокаций* (Москва: Мир: 1968).
  71. В. А. Лихачев, В. В. Рыбин, *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **37**, № 11: 2433 (1973).
  72. В. В. Рыбин, В. Н. Переверзнецов, *ФТТ*, № 17: 3188 (1975).
  73. В. Н. Переверзнецов, А. С. Рубцов, В. В. Рыбин, *ФТТ*, № 18: 3247 (1976).
  74. П. И. Полухин, С. С. Горелик, В. К. Воронцов, *Физические основы пластической деформации* (Москва: Металлургия: 1982).
  75. В. П. Майборода, *Металлы*, № 3: 43 (1993).
  76. Я. С. Уманский, *Рентгенография металлов* (Москва: Металлургия: 1967).
  77. Л. И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов* (Москва: Наука: 1961).
  78. В. П. Майборода, *Исследование процессов структурообразования в металлах при фазовых переходах* (Дисс. ... д-ра ... н.) (Киев: Киевский госуниверситет: 1991).
  79. В. П. Майборода, *Влияние обработки расплава на структуру и плотность цинка*. Деп. ВИНТИ от 17.05.90, № 2711-B90 (*Металлофиз.*, № 5: (1990)).
  80. В. П. Майборода, *Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Физика разрушения» (26–28 сент. 1989)* (Киев: 1989), с. 322.
  81. В. П. Майборода, *Пластические свойства и структура меди на стадии предплавления*. Деп. ВИНТИ от 27.09.90, № 5168-B90 (*Металлофиз.*, №1 (1991)).
  82. В. П. Майборода, *Изв. АН СССР. Металлы*, № 4: 49 (1990).
  83. Б. Чалмерс, *Теория затвердевания* (Москва: Металлургия: 1968).
  84. Д. Р. Вилсон, *Структура жидких металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1972).
  85. В. П. Майборода, *Физ. хим. обработки материалов*, № 3: 30 (1996).
  86. Л. М. Утевский, *Дифракционная электронная микроскопия в металловедении* (Москва: Металлургия: 1973).
  87. Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов, *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов* (Москва: Наука: 1980).
  88. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
  89. V. H. Richter and G. Breitling, *Metallkunde*, **1**, No. 9: 628 (1970).
  90. А. П. Шпак, А. Б. Мельник, *Укр. физ. журн.*, **39**, № 7–8: 826 (1994).
  91. В. R. Orton, G. R. Marba, and A. T. Steel, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **17**: 45 (1987).
  92. В. Г. Барьяхтар, Л. Е. Михайлова, А. Г. Ильинский и др., *ЖЭТФ*, **95**, № 4: 1404 (1989).
  93. Дж. Д. Бернал, *Успехи химии*, **60**, № 10: 1312 (1961).
  94. Дж. Д. Бернал, *Кристаллография*, **7**, № 4: 505 (1962).

95. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Ленинград: Наука: 1975).
96. К. Крокстон, *Физика жидкого состояния* (Москва: Мир: 1978).
97. V. P. Maiboroda and A. K. Sinelnichenko, *Proc. of International Conf. 'Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges' (November 4–8, 2002)* (Kyiv, Ukraine: 2002), vol. **1**, p. 171.
98. С. Л. Рево, В. С. Копань, В. П. Майборода, *Внутреннее трение в металлах и неорганических соединениях* (Москва: Наука: 1982), с. 147.
99. В. П. Майборода, *Расплавы*, № 2: 82 (1996).
100. В. П. Майборода, В. И. Трефилов, Г. А. Максимова, С. Л. Рево, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 8: 19 (1997).
101. A. V. Turning, *Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. B*, **237**: 37 (1952).
102. V. P. Maiboroda, *Thin Solid Films*, **195**, No. 1–2: 357 (1991).
103. В. П. Майборода, *Расплавы*, № 3: 117 (1991).
104. В. П. Майборода, *Укр. физ. журн.*, **36**, № 7: 1083 (1991).
105. Б. Т. Бойко, Л. С. Палатник, Н. И. Редькина, *Физ. мет. металловед.*, **13**, вып. 4: 555 (1962).
106. Ю. Ф. Комник, *Кристаллография*, вып. 2: 213 (1966).
107. R. M. J. Cotterill and J. K. Kristensen, *Phil. Mag.*, No. 2: 453 (1977).
108. J. L. Tallon and R. M. J. Cotterill, *Australian J. of Physics*, **38**, No. 2: 209 (1985).
109. В. П. Майборода, *Тез. докл. 2-й Всесоюзн. конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем» (17–21 окт. 1989)* (Юрмала: 1989), с. 240.
110. В. П. Майборода, *Расплавы*, № 4: 105 (1991).
111. В. П. Майборода, Г. А. Максимова, А. К. Синельниченко, *Расплавы*, № 6: 13 (1994).
112. В. П. Майборода, Г. А. Максимова, А. К. Синельниченко, *Укр. физ. журн.*, № 11: 1752 (1991).
113. В. П. Майборода, Г. А. Максимова, *Укр. физ. журн.*, **38**, № 2: 251 (1993).
114. О. Кубашевский, Б. Гонкинс, *Окисление металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1965).
115. В. И. Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник* (Москва: Химия: 1984).
116. В. П. Майборода, *Расплавы*, № 4: 19 (1992).
117. А. Г. Лесник, *Металлофиз.*, **6**, № 1: 64 (1984).
118. В. П. Майборода, Г. О. Максимова, Г. М. Молчановська, *Укр. физ. журн.*, **41**, № 11–12: 1063 (1996).
119. В. П. Майборода, Г. О. Максимова, С. Л. Рево и др., *Вісник Київського університету, Серія: Фізико-математичні науки*, вип. 3: 452 (2000).
120. А. Уббелоде, *Плавление и кристаллическая структура* (Москва: Мир: 1969).
121. В. П. Майборода, В. И. Трефилов и др., *Металлы*, № 2: 124 (1999).
122. В. М. Иевлев, Л. И. Трусов, В. А. Холмянский, *Структурные превращения в тонких пленках* (Москва: Металлургия: 1982).
123. В. П. Майборода, *Исследование закономерности переохлаждения жидкого железа от температуры перегрева* (Киев: 1987) (Препр./АН УССР. ИПМ. № 11, 1987).
124. В. П. Костюченко, О. П. Федоров, *Металлофизика*, **7**, № 4: 65 (1985).
125. А. И. Духин, *Проблемы металловедения и физика металлов* (Москва: Металлургиздат: 1959), т. **6**, с. 9.
126. В. П. Майборода, *Расплавы*, № 5: 64 (1995).
127. V. P. Maiboroda and Yu. A. Kynitskiy, *Proc. of International Conf. 'Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges' (Nov. 4–8, 2002)* (Kyiv, Ukraine: 2002).
128. G. A. Chadwick, *Acta Met.*, **10**, No. 1: 1 (1962).

129. В. П. Майборода, Г. О. Максимова, Г. М. Молчановська и др., *Вісник Київського університету, Серія: Фізико-математичні науки*, вип. 2: 520 (2000).
130. В. П. Майборода, *Расплавы*, № 3: 115 (1991).
131. В. П. Майборода, В. А. Макара, Г. М. Молчановська та ін., *Доп. НАН України*, № 11: 64 (2001).
132. В. П. Майборода, *Укр. физ. журн.*, **36**, № 6: 904 (1991).
133. А. П. Шпак, Б. А. Мельник, В. Д. Краля и др., *Процессы литья*, № 1: 20 (1996).
134. В. С. Иванова, Л. К. Гордиенко, *Новые пути повышения прочности металлов* (Москва: Наука: 1964).
135. В. С. Иванова, А. С. Балакин, И. Ж. Букин, А. Л. Оксагаев, *Синергетика и фракталы в материаловедении* (Москва: Наука: 1994).
136. А. С. Бакай, И. М. Михайловский, Т. И. Мазилова, Н. Вандерка, *Физ. низких температур*, **28**, вып. 4: (2002).