

GRAIN BOUNDARIES IN METALS

BY

D. McLEAN

NATIONAL PHYSICAL LABORATORY

OXFORD
AT THE CLARENDON PRESS
1957

Д. МАК ЛИН

У-1
М-15

ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН В МЕТАЛЛАХ

Перевод с английского
М. А. ШТРЕМЕЛЯ

282394

БИБЛИОТЕКА
МОСКОВСКОГО ИНСТИТУТА СТАЛИ
ИМ. И. В. СТАЛИНА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Москва 1960

АННОТАЦИЯ

В книге изложены современные теории строения и свойств границ зерен. Рассмотрены границы блоков и поверхности раздела фаз. Показана важнейшая роль границ, определяющих основные свойства металлов при нормальной температуре и при нагреве.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников заводских лабораторий и исследовательских институтов, металлургов, занимающихся изучением свойств металлов и сплавов; может быть полезной студентам металлургических и машиностроительных вузов, специализирующимся в области термической обработки и пластической деформации.

СОДЕРЖАНИЕ

От редакторов русского перевода	9
Предисловие	10

Глава I

ВВЕДЕНИЕ

1.1. Определение	11
1.2. Являются ли металлы аморфными или кристаллическими?	11
1.3. Теория аморфного цемента	14
1.4. Теория переходной решетки	19

Глава II

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ ГРАНИЦ ЗЕРНА

2.1. Общий обзор	21
2.2. Ширина границ зерна	21
2.3. Модель «островков»	23
2.4. Модель Ке	26
2.5. Дислокационная модель; простая наклонная граница	27
2.6. Определения: наклонная граница и граница скручивания	29
2.7. Дислокационная модель; обобщение на произвольные границы	29
2.8. Энергия дислокационных границ	32
2.9. Модель Смолуховского	38
2.10. Модель Фриделя с сотрудниками	39
2.11. Когерентные границы	40
2.12. Пузырьковая модель	41
2.13. Представления о строении границ зерна	44

Глава III

ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

3.1. Введение	46
3.2. Численное равенство поверхностного натяжения и свободной энергии	46
3.3. Пограничный треугольник сил; двугранный угол	48
3.4. Линейное натяжение стыков границ зерен	51
3.5. Методы измерения свободной энергии поверхности раздела	51
а. Методы для границ зерна	52
б. Методы для других поверхностей раздела	58
3.6. Влияние ориентации на свободную энергию поверхности раздела ..	62
3.7. Влияние примесей на свободную энергию поверхности раздела ..	67
3.8. Измеренные значения свободной энергии поверхностей раздела ..	68
3.9. Температурная зависимость свободной энергии поверхности раздела	70
3.10. Термодинамические формулы для малых частиц	71

СОДЕРЖАНИЕ

Глава IV

ЭНЕРГИЯ ГРАНИЦ ЗЕРНА И МИКРОСТРУКТУРА

4.1. Форма зерен в трех измерениях	79
4.2. Форма зерен в двух измерениях	84
4.3. Рост зерна	85
4.4. Диапазон размеров зерен	89
4.5. Распределение малых количеств второй фазы	90
4.6. Охрупчивание латуни ртутью	95
4.7. Плавление по границам зерна	96
4.8. Сплошное и дискретное выделение	102
4.9. Численные соотношения характеристик	104
4.10. Стереоскопическая микрорентгенография	108

Глава V

КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО ЭЛЕМЕНТА У ГРАНИЦЫ ЗЕРНА (равновесная сегрегация)

5.1. Введение	109
5.2. Причины равновесной сегрегации	109
5.3. Пластики Зинера	115
5.4. Движущие силы сегрегации	116
5.5. Полная растворимость и растворимость в решетке	118
5.6. Растворимость по границам зерна	123
5.7. Приближение к равновесию	123
5.8. Экспериментальные доказательства равновесной сегрегации по границам зерна	129
5.9. Влияние третьих элементов	135
5.10. Термодинамика границ зерна	135
5.11. Метод экспериментального определения концентрации по границе зерна	140

Глава VI

РОЛЬ ГРАНИЦ ЗЕРНА В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ

6.1. Границы зерна как препятствие скольжению	142
6.2. Эффект усложнения деформации	148
6.3. Опыты с бикристаллами и скольжением вблизи границ	151
6.4. Локальные удлинения и твердость	155
6.5. Наклеп в различных поликристаллических металлах	161
6.6. Напряжение текучести поликристаллов	167
6.7. Влияние величины зерна на сопротивление ползучести	180

Глава VII

ГРАНИЦЫ БЛОКОВ

7.1. Дислокационное строение границ блоков	185
7.2. Влияние чистоты на травимость границ блоков	186
7.3. Образование границ блоков при затвердевании, наклепе, отжиге, ползучести и фазовых превращениях	188
7.4. Движение границ блоков под напряжением	195
7.5. Влияние границ блоков на механические свойства	199
7.6. Структура Смяловского	200
7.7. Фигуры глубокого травления	201

СОДЕРЖАНИЕ

Глава VIII

ДИФФУЗИЯ ВДОЛЬ ГРАНИЦ ЗЕРНА

8.1. Глубина проникновения вдоль границ зерна	203
8.2. Измерения граничной диффузии	206

Глава IX

МИГРАЦИЯ ГРАНИЦ ЗЕРНА

9.1. Направление и движущая сила миграции	214
9.2. Влияние типа границы на подвижность	216
9.3. Механизм миграции	218
9.4. Влияние примесей	220
9.5. Сравнение теоретической и экспериментальной скорости миграции	224
9.6. Рекристаллизация	231
9.7. Миграция при ползучести	235
9.8. Миграция границы между фазами	235
9.9. Колебания границ зерна	236

Глава X

ТЕЧЕНИЕ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

10.1. Теория эксперимента типа Ке	237
10.2. Результаты, полученные в экспериментах по Ке	243
10.3. Проскальзывание в бикристаллах и поликристаллах	257
10.4. Механизм проскальзывания	264
10.5. Роль проскальзывания в процессе ползучести	265
10.6. Предел текучести границы зерна	269
Приложение	269

Глава XI

МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ ХРУПКОСТЬ

A. Хладноломкость	273
11.1. Хрупкие изломы при низкой температуре	273
11.2. Переход от вязкого к хрупкому состоянию в железе	277
11.3. Существование и область распространения хладноломкости	280
11.4. Теории хладноломкости	283
11.5. Перегрев и пережог	294
B. Интеркристаллитное разрушение при повышенной температуре	295
11.6. Экспериментальные наблюдения	295
11.7. Теории	300
Литература	309

ОТ РЕДАКТОРОВ РУССКОГО ПЕРЕВОДА

Границы зерен оказывают существенное, а в ряде случаев и решающее влияние на многие свойства металлов и сплавов: на сопротивление пластической деформации, коррозионную стойкость, магнитные характеристики, релаксационные явления и многое другое.

Поэтому строение границ кристаллов, их поведение в процессе механического нагружения с различными скоростями в области повышенных или низких температур, а также при диффузионных процессах всегда интересовало металловедов и металлофизиков.

Однако несовершенство применявшихся ранее методов исследования не позволяло составить правильного представления о строении пограничных зон в поликристаллических металлических телах, и это привело к появлению многих, главным образом неверных, гипотез. Поэтому и при изучении влияния границ зерен на свойства металлов высказывались противоречивые воззрения. Непонимание существа проблемы в свою очередь приводило к методическим ошибкам при постановке экспериментов, в которых выяснялась роль границ зерен в формировании определенных свойств сплавов.

Только в последние годы, когда были разработаны новые тонкие физические методы изучения строения металлов и научные положения металлофизики (среди которых одно из основных — теория несовершенств реальных кристаллов и в первую очередь дислокаций), удалось составить правильную модель строения пограничных зон в поликристаллических металлических телах.

Проведенное в эти же годы экспериментальное изучение границ зерен позволило открыть ряд новых, важных для понимания природы металла явлений; особенно интересны работы, в которых однозначно устанавливалась зависимость свойств сплавов от границ разных видов.

Книга английского ученого Мак Лина представляет большой интерес потому, что в ней впервые в мировой литературе по металловедению и металлофизике обобщаются важнейшие работы по изучению границ зерен и с правильных позиций освещается эта важная проблема.

Наряду с глубокими теоретическими разработками читатель найдет в этой книге практически важные рекомендации и логичные объяснения явлений, наблюдаемых при использовании металлов.

*М. Л. Берштейн
А. Г. Рахштадт*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Границы зерен существуют в металле потому, что по разные стороны границы лежат разнородные или различно ориентированные зерна. Некоторые из связанных с границами зерна эффектов вызваны именно этим различием, а не границей. Так, различие пластических свойств чистых монокристаллов и поликристаллов отчасти вызвано сменой кристаллографических ориентаций в поликристалле. Но граница сама по себе есть область, физически отличная от зерен, расположенных по ее сторонам, и это определяет многие явления, такие как преимущественное выделение фазы по границам, быстрая диффузия вдоль границ, порог текучести в поликристаллической малоуглеродистой стали и сходных металлах.

Влияние границ зерен может быть весьма сильным, и оно не всегда прямое. Так, границы могут сделать быстро наклепываемым поликристалл металла, в монокристаллах которого легко идет скольжение. Они могут превратить пластичные монокристаллы в хрупкий поликристалл. Диффузия вдоль границ может идти настолько быстрее, чем сквозь зерна, что при определенных условиях границы (независимо от того, что они являются тонкими) будут переносить больше вещества, чем сами зерна. Подобные явления делают многие свойства поликристаллов отличными от средних, взятых из свойств монокристаллов всех возможных ориентаций. В частности, для пластических свойств решающее значение имеет взаимодействие между зернами и границами зерен.

Границы зерна влияют на многие свойства металлов; на одни — более или менее прямо, на другие — косвенно, например, когда существенно значение выделений по границам.

Ниже излагаются теории, в разной степени удовлетворительно объясняющие отдельные свойства границ зерна, однако в ней нет исчерпывающей теории, которая объяснила бы все свойства с хорошим количественным соответствием. Кроме того, к сожалению, не обсуждаются химические эффекты от границ зерна и влияние поверхностно активных жидких сред.

Д. Мак Лин

Июль 1955 г.

Глава I ВВЕДЕНИЕ

1. 1. Определение

Граница зерна внутри металла — это граница, разделяющая два кристалла (или зерна), отличающиеся либо кристаллографической ориентацией, либо составом, либо параметрами кристаллической решетки, или по двум или трем из этих признаков сразу.

Это определение границы зерна исключает из числа границ незагрязненную свободную поверхность монокристалла. Однако это надо еще обосновать. Такая поверхность — очевидная граница в пространственном смысле и имеет более высокую свободную энергию, чем граница зерна, но она не влияет на процесс деформации так, как граница зерна. С другой стороны, загрязненная поверхность может влиять на деформацию подобно границе зерна: когда загрязнение выступает в виде особого слоя (например, окисного), поверхность раздела, в соответствии с данным определением, будет границей зерна.

1. 2. Являются ли металлы аморфными или кристаллическими?

В чистом металле различие между прилегающими кристаллами — обычно различие в кристаллографической ориентации. Следовательно, ясное понимание природы границы зерна не могло возникнуть, пока не появилось убеждение, что металлы — кристаллические вещества. Это произошло в начале века.

Раньше от этой мысли отказывались. При сопоставлении пластичности металлов с течением вязких твердых тел и хрупкостью известных кристаллических веществ казалось, что металлы тоже вязкие, т. е. аморфные, тела. В 1886 г. Робертс-Аустен, сравнив выдавливание через отверстие свинца и патоки, заключил: «свинец доказывает своим поведением, что он действительно вязкое тело, так как он легко течет через отверстие» [1]. Однако металлы не всегда деформируемы. Иногда они ведут себя, как

хрупкие тела. Хрупкие металлы нередко разрушаются по границам зерна, и излом выглядит кристаллическим. Это привело к мысли, пока еще случайной, что хотя нормально металлы аморфны, при определенных условиях они могут стать кристаллическими и из пластичных могут тогда превратиться в хрупкие. Как излагает Робертс-Аустен: «Кристаллизация металлов очень важна, так как образование кристаллов в результате продолжительной вибрации, сильного охлаждения, внезапной смены температур или наличия примесей может сделать металл совершенно негодным» [2]. Перечисленные условия — это условия, вызывающие иногда хрупкость. Другая точка зрения была выдвинута Меллором. Он допустил, что чистые металлы кристалличны. «...но в изучаемой структуре сплавов кристаллы обычно несовершенны и так слабо выражены, что по их внешней форме нельзя решить, кристаллы ли это или просто аморфные зерна» [3].

В том же 1886 г. Сорби, изучавший микроструктуры, пришел к выводу, что металлы кристалличны. В 1887 г. он писал: «Кажется... почти определенным, что отдельные зерна... есть отдельные, хотя и неразвившиеся, кристаллы» [4]. В той же работе он говорит: «Одно время предполагали, что при длительной вибрации стержня так называемое волокнистое железо становится кристаллическим. Чтобы проверить это, стержень... (подвергали вибрации) ...пятнадцать часов, до разрушения; излом был кристаллическим. Исследование продольного разреза показало, что структура была не более кристаллической, чем у железа в обычном состоянии... При изучении подобных вопросов мы в любом случае должны смотреть на железо не как на однородное вещество, но просто как на массу маленьких кристаллов, которые сцепляются менее сильно, чем отдельные части обособленного кристалла».

Двумя годами позже Эвинг и Розенгайн [5] писали, что в металле «...зерна в действительности кристаллы, а каждая из их граничных поверхностей определяется встречей одного зерна с другим. Мы полагаем, что это точка зрения, обычно принимаемая металлургами». Стэд [6] придерживался тех же взглядов.

Убедительное доказательство кристалличности металлов было выдвинуто в 1900 г. Эвингом и Розенгайном [7], изучавшими форму линий скольжения и фигур травления в ряде металлов. Они думали, что «...существование таких геометрически правильных ямок на поверхности металлов, которые никогда до этого не полировали и не травили, можно считать очень сильным доводом в пользу того мнения, что кристаллические зерна металлов построены из кристаллических элементов, одинаково ориентированных во всем объеме каждого зерна», — очень правильное выражение взглядов, существующих в наше время. Они нашли, что линии

скольжения — прямые, а фигуры травления имеют прямые контуры и до, и после деформации. Единственным объяснением этих наблюдений оказалась концепция, согласно которой атомы размещены слоями, скользящими при пластической деформации один по другому без существенного нарушения правильности строения кристалла. Авторы рассматривали ее как довод в пользу кристалличности металлов в нормальном состоянии: «Авторы полагают, что они установили тот факт, что структура металлов кристаллическая даже при условиях, которые, как можно было полагать, разрушают кристаллическую структуру... Различие, которое часто делают между кристаллическим и некристаллическим состояниями в металлах, выглядит необоснованным» [7]. Окончательно бесспорное доказательство было дано, когда стало возможно рентгенографическое измерение размеров кристаллической решетки.

Однако идея аморфности металлов еще жила, и в 1912 г. Гертлер писал: «Конечно, Шведлер уже в 1877 году правильно вскрыл параллель между кристаллизацией сплавов из расплава и солей из раствора, но его работа осталась незамеченной... Даже в 1898 году Эндрюс мог говорить так, будто это было новым положением, что ...существует, очевидно, аналогия между замерзанием льда и кристаллизацией расплавленных металлов»... и «...надо подчеркнуть следующее: 1. Все металлы и сплавы при затвердевании кристаллизуются» [8]. На следующей странице Гертлер пишет: «В литературе часто можно встретить указания, что тот или иной сплав кристаллизуется при отжиге или становится кристаллическим после одних операций, но не становится после других. Такое описание неточно. Все металлы непременно кристаллические» [8].

Из этого видно, что идея возможности существования аморфных металлов ниже точки плавления оставалась актуальной, так как она правдоподобно объясняла некоторые явления переходом отдельных небольших объемов из кристаллических в аморфные — почти так же, как Робертс-Аустен объяснял некоторые случаи хрупкости обратным превращением во всем объеме. Билби объяснял таким образом возникновение «слоя Билби» при полировке. Современные исследования подтвердили, что слой Билби аморфный или по крайней мере состоит из кристаллов слишком малых, чтобы их можно было обнаружить. Устойчивость более или менее аморфного состояния определяется насыщением слоя окислами и т. п. (см., например, [9]). Вывод, сделанный Билби (при достаточно быстром охлаждении металл может остаться аморфным), впоследствии оказался неправильным. Однако его открытие помогло созданию теории наклепа, согласно которой упрочнение вызывается превращением слоя металла вдоль каждой полосы скольжения в аморфный металл [10]. Трение в плос-

костях скольжения при деформации Билби уподоблял трению наружной поверхности при полировке. Поскольку в последнем случае возникает аморфная пленка, он думал, что и в первом случае будет происходить аналогичный процесс. Этот вывод помог ему объяснить высокую твердость твердых растворов (по сравнению с чистыми металлами) их аморфностью. Такие растворы полагали аморфными, ибо считали, что иначе трудно объяснить, как атомы двух или более сортов могут располагаться в одной кристаллической решетке на большом протяжении [10]. В той и другой гипотезах, хотя и не формулировались, но, видимо, принимались две концепции, важные для развития учения о границах зерна. Первая — что вещество может быть в аморфном или кристаллическом, но не в «промежуточном» состоянии (т. е. отсутствовали современные представления о возможности разной степени совершенства кристаллической решетки). Вторая — что при температурах, достаточно низких, чтобы не было существенных атомных колебаний, аморфное вещество деформируется труднее кристаллического, потому что в нем нет плоскостей легкого скольжения решетки.

Поэтому в начале века считалось, что нормально металлы — кристаллические, что видимые под микроскопом зерна — отдельные кристаллы разных ориентаций и что отдельные участки в металле могут быть аморфными ниже точки плавления.

1. 3. Теория аморфного цемента

Розенгайн писал: «Смысл теории (аморфного цемента) состоит в том, что кристаллы чистого металла окружены и сцементированы очень тонким слоем того же металла в аморфном состоянии, свойства же металла в аморфном состоянии соответствуют свойствам сильно переохлажденного жидкого металла. Определенный таким образом аморфный металл соответствует аморфной фазе Билби» [11]. Аналогичная точка зрения была одновременно выдвинута Сирсом [12], Осмондом [13] и Бенгафом [14].

Эта теория границы зерна определялась взглядами, изложенными в предыдущем параграфе. Изучение механических свойств при повышенных температурах дало данные, долгое время считавшиеся экспериментальным подтверждением теории.

Розенгайн и Гэмфри [11] получили микроструктуры, вполне ясно показавшие, что в процессе медленного растяжения сталей при высокой температуре отдельные зерна целиком скользят одно по другим; при низкой температуре это не наблюдается. Они считали, что это объясняется различными изменениями в поведении кристаллических и аморфных объемов металла с ростом температуры. При низких температурах аморфный граничный це-

мент будет твердым, а кристаллы сравнительно мягкими и будут легко деформироваться. С ростом температуры аморфный цемент размягчается быстрее, чем кристаллы (что типично для аморфных материалов), и станет в конце концов более мягкой составляющей. Поэтому при высокой температуре испытания деформация будет идти главным образом по границам зерна. В той же работе сообщалось, что величина максимального растягивающего напряжения возрастает со скоростью деформации. Теория аморфного цемента объясняла это следующим образом: «Очень вязкая жидкость будет медленно тянуться при сравнительно низких напряжениях, но она будет вести себя как хрупкое твердое тело, если напряжение прикладывается быстро. Это происходит аналогично изменению свойств вара, который хорошо, хотя и медленно, течет, но может быть легко расколот ударом. Наблюдения авторов, из которых ясно, что большое влияние оказывает скорость деформации, легко объясняются, таким образом, теорией аморфного цемента».

Розенгайн и Ивен [15] распространили результаты работы и на цветные металлы. Они нагревали образцы из свинца, олова, алюминия и висмута до температуры на 50°C ниже точки плавления, затем прикладывали небольшую нагрузку (51 г/мм^2) и медленно нагревали до разрушения, которое происходило на $3\text{—}20^\circ$ ниже точки плавления; изломы были интеркристаллитными. Из этого был сделан вывод, что при высокой температуре границы зерна слабее, чем кристаллы (ни в одной из этих работ не делалось различия между сопротивлением срезу и отрыву). Это положение иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 1. 1. Здесь при температуре T_1 прочности кристалла и границ равны. Позднее эта температура была названа «эквивалентной» [16]. Розенгайн и Ивен утверждали, что интеркристаллитный излом в этих опытах не был вызван тонкой граничной пленкой эвтектики, поскольку материалы были весьма чистые, и в них не могла образоваться такая пленка. По-видимому, наиболее убедительным был тот факт, что сплав Pb-Sn, содержащий большое количество эвтектики, разрушался примерно на 100° ниже точки плавления свинца (вместо обычных $3\text{—}20^\circ$), и действительная температура разрушения сплава была на $0,5^\circ$ ниже эвтектической. Рассматриваемый в этой работе механизм деформации предполагает, что для осуществления скольжения иногда (но не постоянно) нужны толстые границы зерна: «... не предполагается, что слой межкристаллитного цемента настолько толстый, чтобы кристаллы более или менее неправильной формы свободно скользили друг по другу; смягчение цемента только устраняет поддержку кристаллов границами и последующая деформация идет почти целиком по границам или около них. В результате этой деформации образуются — вследствие молекулярных ис-

кажений — новые объемы аморфного материала, и это лишнее вещество из временно утолщенных в результате деформации аморфных слоев будет рекристаллизоваться, как только металл получит отдых. Можно поэтому ожидать, что в конце процесса деформации могут обнаруживаться признаки больших искажений по границам или около них; в кристаллах не будет никаких признаков удлинения, но их границы не будут и действительно не бывают такими же, как до деформации» [17]. Много лет считали, что, когда идет скольжение, необходимо существование толстой пограничной зоны.

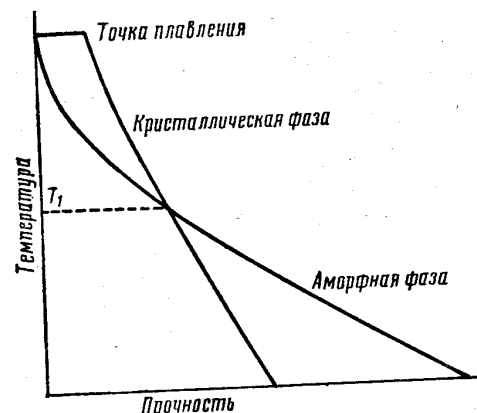


Рис. 1. 1. Влияние температуры на прочность кристаллической и аморфной фазы (по Розенгайну)

В пользу теории аморфного цемента приводилось несколько доказательств другого рода. Было найдено, что в трех случаях из шести вес мелкозернистого металла при нагреве в вакууме уменьшался быстрее, чем крупнозернистого [18]. Считали, что это происходит из-за повышенного давления паров аморфного цемента, которого в мелкозернистых образцах больше. По границам образовывались канавки («термическое травление»). Примерно в то же время такое же явление наблюдали А. А. Байков и Н. Т. Гудцов, которые также считали его причиной быстрого испарения по границам (см. [19]). Дэш [20] (а Чалмерс, Кинг и Шаттлворс [21] поддерживали его мнение) возражал против этого, так как, если исходить из расчета разницы в потере веса крупно- и мелкозернистыми образцами, получается, что границы зерна имеют толщину в несколько тысяч молекул, а это неправдоподобно. Однако Розенгайн считал, что образующиеся

ся по границам канавки увеличивают поверхность; такое увеличение для мелкозернистых образцов будет больше, чем для крупнозернистых, а поскольку влияние этого фактора не изучено, всякие расчеты небедительны¹. Розенгайн, Гафтон и Бингхэм [23] нашли сплав $Zn-Cu-Al$, по механическим свойствам подобный вару или стеклу, поскольку «...при быстром изгибе или ударе... (он) ...ломается без какого-либо заметного течения, тогда как при медленном изгибе вполне возможно изогнуть лист на 180° ». После изгиба он постепенно распрямляется, и зависимость возврата от времени изображается такой же кривой, как для стекла или вара. Степень возврата примерно такая же, как для вара, и в десять раз меньше, чем у стекла.

Розенгайн с помощью теории аморфного цемента объяснял некоторые свойства металлов, в частности твердость мартенсита и других дисперсионно твердеющих сплавов. Он считал, что вокруг каждой частицы есть слой аморфного металла, а частиц так много, что значительная часть общего объема будет аморфной и, оказывая сопротивление холодной деформации, сделает металл твердым [24].

Розенгайн считал целый ряд явлений указанием на то, что аморфный граничный слой должен иметь заметную толщину. Еще раньше аналогичное предположение высказывали Осмонд и Робертс-Аустен [25], однако эта идея не была популярной. В дальнейшем Розенгайн ввел понятие «кристаллической группы» — наименьшей группы атомов, которая может кристаллизоваться. Предполагалось, что каждая такая группа содержит довольно большое число атомов. Когда в процессе кристаллизации два соседних кристалла сближаются настолько, что слой жидкого металла между ними станет тоньше кристаллической группы, этот слой не сможет кристаллизироваться дальше и останется аморфным, стекловидным слоем.

Идея кристаллической группы часто оспаривалась, вероятно, из-за усилившегося среди металлургов убеждения, что атомные силы являются силами близкого действия. Дэш спрашивал: «Какого размера будет кристаллическая группа в случае металла? Все факты говорят, что молекулярные отношения в

¹ По современным воззрениям канавки образуются из-за поверхностного натяжения границ зерна. Главные доказательства в пользу этого — в том, что канавки при миграции двигаются вместе с границами и что в инертных атмосферах они образуются так же, как и в вакууме, хотя атомы металла должны испаряться в инертных атмосферах медленнее, чем в вакууме (из-за столкновений с молекулами газа). Поэтому надо, по-видимому, считать, что большая потеря в весе мелкозернистых образцов у Розенгайна и Ивена (которая была достоверной только в половине случаев) могла быть случайной. Однако из других экспериментов такого типа известна только работа Фонда [22], и в ней найдено, что мелкозернистые образцы вольфрамовой проволоки теряют в весе примерно на 50% больше, чем крупнозернистые.

твердых металлах очень простые: молекулы состоят из одного или нескольких атомов... Можно поэтому ожидать, что межкристаллитный слой, если он возник в силу таких причин, будет крайне тонким» [20].

Однако, если принять, что пограничный слой тонкий, становится трудно объяснить существование скольжения по границам зерна. Гертлер «... вполне согласен с Розенгайном в том, что: а) если аморфный слой очень тонкий, нельзя объяснить всех наблюдаемых явлений, но... (он) не может допустить существования аморфного состояния, если только его область не ограничена по толщине до одной молекулы». Гертлер предположил, что «... между кристаллами могут быть примеси... (и границы поэтому) ... более склонные к разрушению, чем сами кристаллы» [26]. Розенгайн никогда не давал определений относительно толщины границ и легко понять почему. С одной стороны, он (и другие) считал, что предлагаемое им объяснение ряда явлений и особенно скольжения по границам зерна требует принимать, что толщина границ весьма значительна; с другой стороны, большая толщина требует больших «кристаллических групп», а чем больше они должны быть, тем менее они правдоподобны. Эта дилемма долго оставалась нерешенной. Действительно, в течение сорока лет с момента появления теории аморфного цемента, не было объяснено, как пограничный слой при толщине только в один-два атома допускает граничное скольжение [27].

Следует отметить и две другие теории границ зерна. Идея первой высказана Гертлером: границы отличаются от кристаллов тем, что они много богаче примесями. Вторая — теория Квинке [28]: непосредственно перед затвердеванием жидкость разделяется на две фазы; из них одна образует границы зерна (подобно ячейкам пены) и определяет поверхностное натяжение при контакте с другими веществами, а другая заполняет объем образованных таким образом ячеек (т. е. зерен). Отсюда следует, что на поверхности каждого зерна существуют силы поверхностного натяжения. По-видимому, Квинке пришел к такому заключению отчасти потому, что в определенных сочетаниях не смешивающиеся жидкости действительно ведут себя таким образом (одна компонента образует стенки ячеек, а другая — их содержимое), а отчасти из того, что одиночные частицы (ячейки, зерна) некоторых веществ, таких как кремниевая кислота, клей, коллоиды, лед [29], имеют подобную форму. Действительно, трудно предположить, что это определяется не силами натяжения наружных или внутренних поверхностей раздела. При отсутствии ясного понимания природы границ зерна было естественно распространить наблюдавшиеся у несмешиваемых жидкостей эффекты на такие вещества, как металлы, чтобы указать причины существования поверхностного натяжения по границам зерна.

Однако ни одна из этих теорий не была достаточно правильной. После теории аморфного цемента наиболее серьезной была теория переходной решетки.

1. 4. Теория переходной решетки

В 1924 г. Джеффрис и Арчер [30] предложили три варианта модели границы зерна, предполагая, что между двумя кристаллами существуют:

1) поры;

2) зона, где некоторые из атомов принадлежат сразу обоим кристаллическим решеткам, в таком случае решетки у поверхности соприкосновения будут искажены;

3) зона неупорядоченного или аморфного металла.

Первая модель рассматривалась Розенгайном и была в общем отвергнута на том основании, что границы должны тогда быть много слабее, чем в действительности. Третья — и есть теория аморфного цемента. Вторая — теория переходной решетки, детально описанная в 1929 г. Харгривсом и Хиллом [31]. Они считали, что все атомы занимают свои узлы в решетке, за исключением одного или, может быть, одного-двух слоев прямо у границы, в которых атомы занимают промежуточные положения. Они сделали из этого вывод, что граница имеет определенную структуру в том смысле, что для заданной разности ориентаций прилегающих кристаллов «... существует определенная система расположения атомов, и она соответствует минимально возможной при данных условиях потенциальной энергии». Так авторы, кажется, впервые обратились к энергетическому критерию в вопросе о строении границ. Разница между переходной границей и границей из аморфного цемента состоит в том, что, во-первых, у первой есть определенная структура, зависящая от разности ориентаций кристаллов, разделяемых границей; во-вторых, предполагается, что первая граница много тоньше второй.

Розенгайн не согласился с этой концепцией. «Поскольку эта теория отличается от моих взглядов, я считаю, что она рассматривает расположение атомов в условиях, когда, как я полагаю, нет устойчивого равновесия. В теории фигурируют атомы, в одних местах — излишне сближенные, в других — слишком удаленные для того, чтобы соблюдались известные нам условия межатомной связи в твердых металлах. Ясно, что такое размещение невероятно и следует доказать его, прежде чем принять как факт» [32]. Харгривс ответил: «По этому важному вопросу... (о межатомных расстояниях) ... я не вижу ни малейшей разницы между теорией аморфного цемента и данной теорией... между ними не может быть никакого различия, если рассматривать действительные межатомные расстояния» [33].

Вскоре после этого Розенгайн умер, и без его энергичной и искусной поддержки теория аморфного цемента сдала свои позиции теории переходной решетки, по-видимому, быстрее, чем это было бы в других обстоятельствах. Были найдены новые и более убедительные доказательства. Чалмерс указал, что расхождения между двумя теориями могут быть проверены экспериментально. Так, по теории переходной решетки свойства границы зерна зависят от разности ориентаций разделяемых кристаллов, а по теории аморфного цемента не зависят. Чалмерс показал, что сопротивление, оказываемое границей зерна сдвигу по плоскостям скольжения каждого из кристаллов, зависит от этой разности [34], а позднее было обнаружено, что и энергия (точнее, свободная энергия) границы зерна зависит от разности ориентаций [35, 36, 37, 38] (см. раздел 3.6.).

Эти экспериментальные доказательства, а еще больше, наоборот, доказанное близкое действие атомных сил показали несостоятельность теории аморфного цемента. Но, исключив ее, потеряли и объяснение скольжения по границе зерна под напряжением при высокой температуре. И защитники, и противники теории аморфного цемента соглашались, что для этого нужна пограничная область существенной толщины. Даже Харгривс и Хилл, постулировавшие противоположную теорию, признавали, что объяснить развитие широких пограничных зон из переходной границы при скольжении очень трудно: «Представляется, что после осуществления так называемой «непрерывной деформации» середина границы имеет структуру, которую можно рассматривать как аморфную... Очевидно, с каждой стороны этого аморфного слоя будет переходная зона уже описанного типа (см. выше), вливающаяся в соответствующую решетку. Предполагается также, что чем больше величина механического искажения, тем толще образующийся слой аморфного материала».

С одной стороны, сторонники теории аморфного цемента могли легко объяснять механическое поведение, но, чтобы объяснить, как может существовать аморфная граница заметной толщины, надо было отступать назад, к неудовлетворительной теории кристаллических групп. С другой стороны, сторонники противоположной теории переходной границы имели сравнительно удовлетворительное объяснение физического строения границы, но встречали затруднения при объяснении механического поведения.

Эта проблема примирения физически приемлемой структуры с наблюдаемыми экспериментально свойствами была и все еще остается основным затруднением в теории границ зерна. Даже и сейчас можно только качественно объяснять свойства, но невозможно предсказывать их количественно.

Глава II

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ ГРАНИЦ ЗЕРНА

2. 1. Общий обзор

В последнее время было выдвинуто несколько теорий, рассматривающих границы зерна, но ни одна не имела полного успеха. Каждая из них объясняла отдельные свойства и, давая некоторое количественное соответствие с этими свойствами, не объясняла других.

Скольжение по границам зерна рассматривалось двумя теориями: теорией «островков» Мотта [39] и диффузионной структуры Ке [40]. Ни та, ни другая теория не могли оценить количественно энергию границы. Дислокационная теория границ зерна [41, 42, 43] более строго определяла размещение атомов и позволяла рассчитать энергию границы зерна в зависимости от разности ориентаций кристаллов, разделяемых границей. Однако и эта теория не дала удовлетворительного объяснения механического поведения, за исключением очень ограниченного случая симметричной границы с малым углом. Здесь проявляется затруднение, отмеченное еще в гл. I: когда делается попытка более строго установить строение границы, объяснение механического ее поведения становится менее удовлетворительным. Предлагались также две другие теории. Смолуховский [44] предложил строение, объяснявшее некоторые наблюдения относительно диффузии вдоль границ зерна. Фридель, Кюллити и Крюссар [45] выдвигали теорию строения границ, хотя и несколько произвольную, но дающую возможность рассчитать поверхностное натяжение границы зерна в функции ориентации.

Эти теории отвергали ясное представление о ширине границы зерна, которое было столь дискуссионным во времена теории аморфного цемента. Прежде чем описывать новые теории, изложим современные представления о ширине границ.

2. 2. Ширина границ зерна

На ширину границы зерна влияет разность ориентаций разделяемых ею кристаллов. Выясняется следующий парадоксаль-

ный, на первый взгляд, результат: когда различие в ориентации мало, граница относительно широкая, и ширина ее зависит от разности ориентаций, когда же разница в ориентациях большая, граница узкая, и изменение ориентаций едва ли влияет на ее ширину.

Первый из этих выводов очевиден из рис. 2.1, изображающего границу с малым углом между кристаллами *A* и *B*. Межплоскостное расстояние решетки d одинаково в обоих кристаллах,

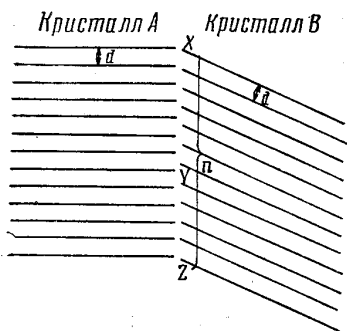


Рис. 2.1. Граница с малым углом

но плоскости в *B* слегка отклоняются от нормали к границе и поэтому, если оба кристалла остаются совершенными вплоть до самой границы, плоскости разойдутся подобно нониусу и будут совпадать лишь через определенные интервалы (кратные целому числу межплоскостных расстояний) — например через n параметров вдоль границы. Однако, поскольку кристаллы воздействуют один на другой через границу, атомы возле границы будут смещаться: в кристалле *B*, например, $\frac{n}{2}$ атомов на XY сместится

вверх, а $\frac{n}{2}$ атомов вдоль YZ — вниз и т. д. Искажение от границы распространится в кристалл. Но, поскольку пограничное смещение меняет знак через каждые $\frac{n}{2}$ параметров решетки, на расстояниях, много больших этого, суммарный эффект смещения будет нуль. Поэтому пограничные искажения распространяются в каждую сторону от границы на ширину $\approx \frac{1}{2} nd$ или в общем nd , которую можно поэтому считать шириной границы.

Поскольку с уменьшением разности ориентаций кристаллов *A* и *B* n возрастает, ширина также растет с уменьшением разности ориентаций. Однако для малых разориентировок кристаллов искажения должны быть малыми почти по всей ширине границы.

Второй из изложенных выше выводов иллюстрируется рис. 2.2, изображающим границу с большим углом между кристаллами *A* и *B*. Как видно, совпадение плоскостей решетки имеет место для каждой третьей плоскости в кристалле *A* и каждой второй в кристалле *B*. В силу тех же аргументов, что и в предыдущем случае, ширина границы будет около трех параметров решетки. Поскольку граница вряд ли может быть уже этого, ее ширина

не может сильно зависеть от разности ориентаций кристаллов *A* и *B*, если только эта разность достаточно велика. В дальнейшем при изложении везде принимается, что обычные границы зерна, наблюдаемые в полученных стандартными способами металлах, имеют ширину в три атомных диаметра.

Предыдущие рассуждения исходят из представленной на рис. 2.1 и 2.2 границы особого типа, а именно — границы, перпендикулярной к главной плоскости решетки одного из кристаллов, а также из изображенной там же специфической разности ориентаций, полученной кристаллографически простым поворотом около одной из осей, лежащих в плоскости границы. Ясно однако, что приведенные аргументы и выводы качественно справедливы и в общем случае. Положения становятся более количественными при применении дислокационной теории границ зерна, описываемой далее. ✓

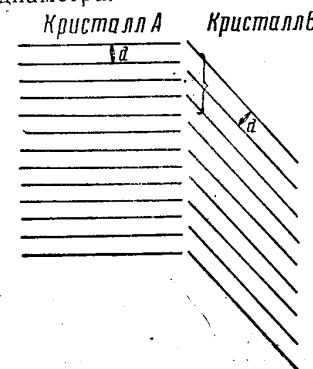


Рис. 2.2. Граница с большим углом

2. 3. Модель «островков»

Эта модель границ зерен с большим углом была выдвинута Моттом [39] для объяснения скольжения по границам и миграции границ. В истории развития представлений о границах зерна эта теория и теория Ке [40] (см. следующий раздел) занимают важное место, потому что они объясняют, как граница толщиной только в один или два атома может допускать скольжение одного кристалла по другому при высоких температурах.

Мотт представляет границу, состоящей из островков с хорошим сопряжением решеток, разделенных областями с плохим сопряжением. В плане такая граница будет выглядеть, как на рис. 2.3. Это в действительности есть двумерный вариант рис. 2.2 с той только разницей, что вместо непрерывного изменения правильности сопряжения от хорошего к худшему здесь должны быть достаточно ясно очерченные области хорошего и плохого сопряжения: должна произойти некоторая локализация несопряженности в ограниченных областях. Чтобы объяснить скольжение, Мотт делает два допущения:

- а) в островках с хорошим сопряжением сопротивление скольжению пренебрежимо мало;
- б) элементарный акт, делающий возможным сдвиг, заключается в разупорядочении или плавлении за счет теплового воз-

буждения атомов вокруг островка, так что местное сопротивление сдвигу здесь исчезает. Число атомов в такой элементарной группе — n — будет таким, для которого свободная энергия разупорядочения (включая и поверхностную энергию) минимальна. Мысль о плавлении, как элементарном акте, была внушена экспериментами Ке, в которых скорость скольжения, экс-

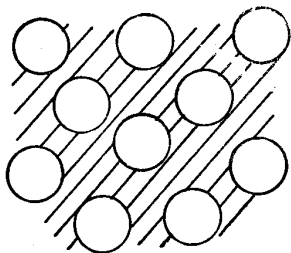


Рис. 2.3. Островковая модель границы зерна с большим углом. Сопряжение решеток в незатрихованных частях хорошее, в затрихованной — плохое (один кристалл предполагается над плоскостью рисунка, другой — под ней)

траполированная к точке плавления, совпала со скоростью, рассчитанной для скольжения кристаллов, разделенных прослойкой жидкости той же толщины, что и граница (порядка атомного диаметра).

В качестве исходного положения для вывода количественного выражения скорости скольжения Мотт указал, что свободная энергия плавления n атомов, окружающих островок хорошего сопряжения, обращается в нуль в точке плавления $T_{пл}$ и равна nL при $0^\circ K$, где L — скрытая теплота плавления на атом. Если допустить возможность линейной интерполяции, свободная энергия разупорядочения при любой промежуточной температуре T будет $nL \left(1 - \frac{T}{T_{пл}}\right)$. Когда приложено касательное напряжение σ , то, поскольку разупорядочение приводит к сдвигу в группе n атомов на величину порядка диаметра атомов b , работа, совершенная напряжением за такой элементарный акт, составит $\pm \sigma nb^3$, где b^2 — площадь поперечного сечения атома. Работа будет положительной, когда сдвиг происходит в направлении приложенного напряжения, и отрицательной при обратном направлении. Допускается, что соответственно возрастает или убывает свободная энергия, нужная для разупорядочения. Отсюда, если частота атомных колебаний ν , скорость скольжения будет (k — константа Больцмана):

$$v = \nu b \left\{ \exp \left[-\frac{nL}{kT} \left(1 - \frac{T}{T_{пл}} \right) + \frac{\sigma nb^3}{kT} \right] - \exp \left[-\frac{nL}{kT} \left(1 - \frac{T}{T_{пл}} \right) - \frac{\sigma nb^3}{kT} \right] \right\},$$

что при σnb^3 , малом по сравнению с kT , упрощается:

$$v = \frac{2\nu b^4 \sigma n}{kT} e^{\frac{nL}{kT_{пл}}} e^{-\frac{nL}{kT}}. \quad (2.1)$$

Из уравнения (2.1) следует, что скольжение не может идти одновременно по всей границе зерна. Если бы оно шло одновременно, то n было бы чрезвычайно большим, а скорость скольжения соответственно ничтожной (за исключением точки плавления). Соответствие этой теории с экспериментом обсуждается в разделе 10.2, где показано, что теория дает завышенные значения v .

Мотт применил ту же модель к миграции границы зерна при рекристаллизации. Допускается, что элементарный акт заключается в разупорядочении или плавлении группы из n атомов в поверхностном слое одного кристалла и кристаллизации их на смежном кристалле. При рекристаллизации недеформированный кристалл прорастает в деформированный. Когда n атомов деформированного кристалла плавятся и кристаллизуются на недеформированном, высвобождается энергия $n\omega$, где ω — энергия наклепа, приходящаяся на один атом. Если n атомов недеформированного кристалла присоединяются к решетке деформированного, им надо сообщить энергию $n\omega$, поэтому $n\omega$ заменяет σnb^3 в уравнении (2.1). Больше того: когда n атомов переходят от одного кристалла к другому, граница перемещается на расстояние b (если рассматриваемая группа одноатомной толщины); это такое же смещение, как и в предыдущем случае, поэтому уравнение (2.1) не меняется. Подстановка дает скорость миграции границы

$$v = \frac{2\nu b n \omega}{kT} e^{\frac{nL}{kT_{пл}}} e^{-\frac{nL}{kT}}. \quad (2.2)$$

В уравнениях (2.1) и (2.2) энергия активации nL . Тогда сравнением с экспериментальным значением определяется n , которое в свою очередь определяет частотный множитель. Сравнение с экспериментом обсуждается в разделе 9.5. Теория снова дает завышенные значения для скорости миграции.

Допущение (а), высказанное Моттом, вызывает затруднения, поскольку скольжение в совершенной решетке легко идти не может. Другой путь — не рассматривать детально строение границы на том основании, что в процессе скольжения (а возможно даже когда и нет относительного перемещения) положение областей хорошего и плохого сопряжения должно непрерывно меняться вследствие теплового возбуждения и вместо этого рассматривать, что происходит на линии, разделяющей участок, где имело место скольжение, от остальной границы. Касательное на-

пряжение, релаксированное там, где прошло скольжение, должно перераспределиться на участки, где еще не было перемещения; поэтому на линии раздела будут концентрироваться напряжения. Это иллюстрируется на рис. 2.4. Скольжение (начавшееся в центре рисунка) распространилось до зоны высоких напряжений (заштрихованная). Не обязательно (а возможно и мало вероятно), чтобы в области (с пунктирными линиями), где прошло скольжение, решетки сопрягались лучше, чем в тех частях, где скольжение еще не прошло. Необходимо помнить, что релаксация касательных напряжений имеет место в области, где прошло скольжение.

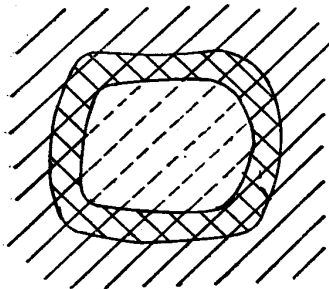


Рис. 2.4. Вид на границу зерна, где один кристалл скользит по другому. Во внутренней (пунктирной) зоне скольжение прошло, и касательное напряжение релаксировано. В наружной зоне скольжения еще не было. Заштрихованная полоса — область высокой концентрации напряжений

Полоса концентрации напряжений есть по существу дислокация. Она движется вдоль границы, пока не пройдет всю площадь или не сольется с дислокациями, идущими от другого центра. Этот вариант не имеет количественного выражения.

2. 4. Модель Ке

Ке наблюдал, что энергии активации скольжения по границам зерна совпадают с известными значениями для самодиффузии тех же металлов (Al, α -латунь, α -Fe). Отсюда он заключил [40], что граница зерна есть скопление дефектов решетки, ответственных за диффузию, а именно — вакансий или разупорядоченных групп [46]. Введя энергию активации скольжения Q кал/атом, он показал, что скорость скольжения будет:

$$v = \text{const} \cdot \frac{\sigma}{kT} e^{-Q/kT}$$

Это аналогично результату, полученному Моттом из его модели островков [39], основанной на близкой предпосылке, а именно, что элементарный акт скольжения заключается в сдвиге на одном из островков хорошего сопряжения (а не плохого, как в разделе 2.3) и что необходимая для этого энергия есть

энергия активации. Принимая экспериментально найденное значение за такую энергию активации, Мотт смог показать, что в приведенном выше уравнении константа будет равна $6 \cdot 10^{-5}$, что слишком мало по сравнению с измеренным значением (около единицы). Кроме того, экспериментальный факт совпадения скоростей скольжения в точке плавления и течения вязкого слоя жидкости выглядит в такой теории чисто случайным. По этим причинам Мотт отказался от этой теории в пользу изложенной в разделе 2.3.

Последующее изучение показало, что в некоторых металлах энергия активации скольжения не равна энергии самодиффузии, так что аналогию между строением границ зерна и дефектами решетки, ответственными за диффузию, нельзя проводить слишком далеко (см. раздел 10.4).

2. 5. Дислокационная модель; простая наклонная граница¹

Если в кристалле есть единичная краевая дислокация (как на рис. 2.5), то в каждом горизонтальном ряду над дислокацией должно быть на один атом больше, чем под ней. Это вызовет показанный на рисунке изгиб кристалла. Если есть серия правильно расположенных дислокаций (рис. 2.6), угол изгиба будет больше (пропорционально плотности дислокаций). Поскольку напряжение вдоль этого ряда дислокаций (в вертикальном направлении) меняется от растяжения к сжатию, оно, как и раньше, не будет распространяться в кристалл по обе стороны ряда глубже, чем на величину примерно расстояния между дислокациями. Поэтому кристалл будет свободным от напряжений, за исключением центральной пластины, где расположены дислокации. При заметной разности в ориентациях эта пластина будет микроскопически тонкой: например, при разнице ориентаций в 1° ее ширина будет около 200 Å. Такой кристалл можно рассматривать как состоящий из двух кристаллов, разделенных границей, образованной рядом дислокаций. Это свойство ряда дислокаций, ориентированных соответствующим образом, резко разворачивать решетки в материале, лежащем по сторонам такого ряда, впервые было указано Бургерсом [41] и Брэггом [42].

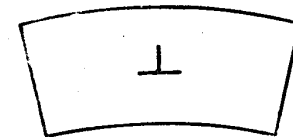


Рис. 2.5. Избыточная полуплоскость атомов, связанная с краевой дислокацией, вызывает небольшой изгиб кристалла

¹ Полное обсуждение вопроса о дислокационных границах дано в монографии Рида [47].

К тому же выводу пришли и другим путем. У границы атомы каждого кристалла «выталкиваются» из своих равновесных положений атомами другого кристалла. Если известно соотношение между действующей на атом силой и смещением его из равновесного состояния, то возможно в принципе рассчитать точно положения, которые займут все пограничные атомы. Ван дер Мерве [48], допустив синусоидальный закон для силы, нашел и для наклонной границы, и для границы скручивания, что

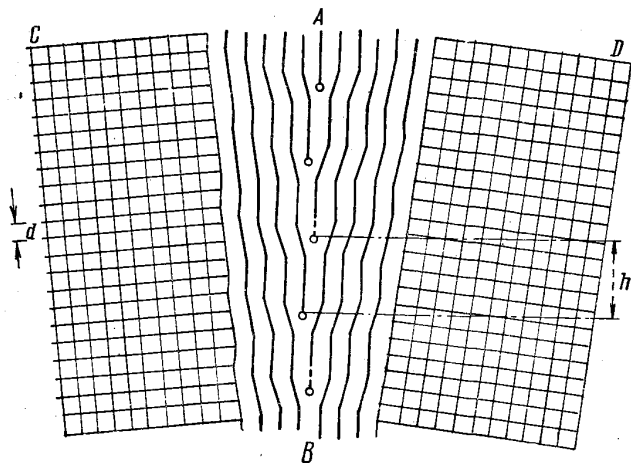


Рис. 2.6. Стенка дислокаций вызывает крутое изменение ориентации

атомы занимают места, в которых они должны быть при наличии соответствующих рядов дислокаций. Таким образом, согласно этому расчету, несоответствие решеток на границе локализуется в областях, строение которых соответствует дислокациям; эти области разделены площадками хорошего соответствия. Эта дислокационная граница изображена на рис. 2.6. Для более сложного случая, требующего, как будет выяснено, принятия систем дислокаций, идущих в разных направлениях, очевидна аналогия с моделью островков.

Если b — вектор Бургерса изображенных дислокаций (т. е. межплоскостное расстояние решетки, параллельное AC или AD на рис. 2.6), D — плотность дислокаций¹ (число дислокаций на 1 см границы, параллельной AB), а θ — разность ориен-

¹ В аналогичной формуле в книге Рида [47] буквой D обозначена обратная величина — шаг дислокаций. (Прим. перев.)

таций двух кристаллов, то из рис. 2.6 очевидно соотношение

$$Db = \sin \theta \quad (2.3)$$

или для малых θ

$$Db = \theta. \quad (2.4)$$

Когда θ превышает 20° , дислокации лежат настолько тесно, что вряд ли их можно рассматривать по отдельности. Поэтому дислокационную модель для границ с большим углом часто считают нереальной. Это мнение подкрепляется наблюдениями модели из пузырьков, описанной в этой главе ниже.

2. 6. Определения: наклонная граница и граница скручивания

В свете дислокационной модели следует подразделять границы на наклонные и границы скручивания. Определения их даются в этом, а описания более сложных границ как дислокационных — в следующем разделе. Как выяснится, разница между двумя типами существенна, по-видимому, только для границ с малым углом.

Под простой наклонной границей понимают такую границу, которая создает разность ориентаций разделяемых ею кристаллов, соответствующую повороту около оси, лежащей в плоскости границы и параллельной одному из простых кристаллографических направлений в обоих кристаллах. На рис. 2. 6 показана простая наклонная граница по AB . Ось вращения перпендикулярна к плоскости рисунка, а плоскости скольжения в кристаллах параллельны AC и AD соответственно. Граница на рис. 2.6 является, кроме того, симметричной простой наклонной границей, так как она делит угол между кристаллами пополам. Граница с двойным наклоном — это такая, где разность ориентаций можно свести к двум поворотам около взаимно перпендикулярных осей (для простых решеток), параллельных простым кристаллографическим направлениям. Под границей скручивания понимается граница, где разность ориентаций разделяемых кристаллов создается поворотом около простой кристаллографической оси, перпендикулярной плоскости границы.

2. 7. Дислокационная модель; обобщение на произвольные границы

Граница, показанная на рис. 2.6, наиболее простого типа: во-первых, потому что она расположена по отношению к обоим кристаллам симметрично; во-вторых, потому что разность ориентаций этих двух кристаллов соответствует повороту около оси, лежащей в плоскости скольжения и перпендикулярной направ-

лению скольжения (и перпендикулярной к плоскости рисунка). В общем случае дислокационную границу можно представить, вводя другие системы дислокаций. В дальнейшем изложении

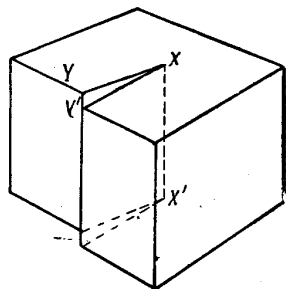


Рис. 2.7. Одиночная винтовая дислокация XX'

рассматривается простая кубическая решетка. Если ввести вторую систему аналогичных краевых дислокаций, перпендикулярных к первым (т. е. с осями, параллельными AB на рис. 2.6), они произведут поворот вокруг этой оси. Соответствующим выбором плотностей дислокаций в обеих системах можно получить общую разориентировку, эквивалентную повороту около любой заданной оси, лежащей в плоскости границы. Разность ориентаций, соответствующая скручиванию около оси, нормальной к плоскости границы, создается сеткой пересекającychся винтовых дислокаций. Одиночная винтовая дислокация, созданная сдвигом, показана на рис. 2.7. Здесь XX' — осевая линия винтовой дислокации, а YY' — произведенный сдвиг (элементарное смещение при скольжении). Система параллель-

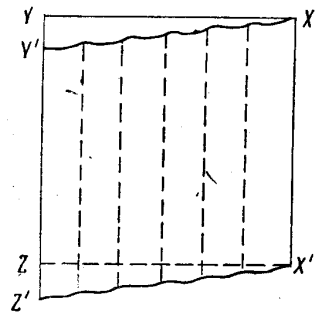


Рис. 2.8. Сдвиг под воздействием системы параллельных винтовых дислокаций

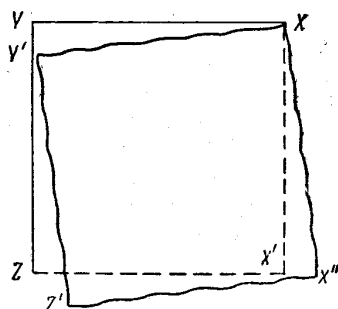


Рис. 2.9. Поворот под воздействием сетки пересекающихся винтовых дислокаций

ных винтовых дислокаций, лежащих в плоскости рисунка, показана на рис. 2.8. Материал над плоскостью рисунка сдвинут в положение $X'Y'Z'X'$ по отношению к материалу под ним, занимающему положение $XYZX'$. Две серии винтовых дислокаций под прямым углом одна к другой образуют сетку пересекающихся дислокаций, показанную на рис. 2.9 (обе серии лежат в плоскости

рисунка). Материал над плоскостью рисунка повернут в положение $X'Y'Z'X'$ относительно материала под плоскостью рисунка, занимающего положение $XYZX'$. И здесь также локальные напряжения взаимно уничтожаются там, где расстояние до плоскости сетки больше, чем между двумя смежными параллельными дислокациями. Следовательно, соответствующим размещением дислокаций можно осуществить повороты около трех взаимно перпендикулярных осей. Но любую разность ориентаций между двумя кристаллами можно свести к соответствующим поворотам вокруг трех взаимно перпендикулярных осей и, следовательно, соответствующим размещением нужного числа дислокаций каждого типа можно осуществить любую разность ориентаций. Чтобы создать единичный поворот¹, нужны две винтовые дислокации, и поэтому данные в уравнениях (2.3) и (2.4) плотности дислокаций для винтовой компоненты надо удвоить:

$$D_{\text{винт}} \cdot b = 2 \sin \theta \quad (2.5)$$

или для малых θ

$$D_{\text{винт}} \cdot b = 2\theta. \quad (2.6)$$

Если граница не симметрична, требуются другие системы дислокаций. Граница может быть повернутой около оси, перпендикулярной плоскости рис. 2.6 и около оси, параллельной AB . Первый поворот соответствует введению системы краевых дислокаций, у которых избыточные полуплоскости параллельны AD и перпендикулярны к плоскости рисунка (для вращения по часовой стрелке от симметричного положения) или параллельны AC и перпендикулярны плоскости рисунка (если вращение против часовой стрелки). Вторым поворотом (около оси, параллельной AB) соответствует подобной же системе с избыточными полуплоскостями, параллельными плоскости рисунка. Это можно видеть на рис. 2.1, где в границу слева вливается больше плоскостей, чем справа, что соответствует системе краевых дислокаций в кристалле A с избыточными полуплоскостями, параллельными показанным линиям решетки и перпендикулярными к плоскости рисунка.

Для реальных металлов, которые не кристаллизуются в простой кубической решетке и имеют более сложные дислокации, детали геометрии будут более сложными, но принципы сохраняются те же.

Произвольную границу зерна можно поэтому представить пятью системами дислокаций — в соответствии с теперь уже ясным фактом, что произвольная граница имеет пять степеней

¹ Речь идет о минимальном повороте относительно юдной оси. (Прим. ред.)

свободы. Три нужны, чтобы определить разориентировку кристаллов, а две другие определяют направление границы. Франк [49] показал, что в общем случае одну границу можно представить несколькими различными комбинациями систем дислокаций. Простой пример можно видеть на рис. 2.6: разность ориентаций в 90° соответствует слиянию решеток и эквивалентна нулевой разности ориентаций; поэтому ее можно описывать либо высокой, либо нулевой плотностью дислокаций. Франк предположил, что в действительности реализуется система дислокаций с наименьшей энергией.

До сих пор рассматривалась граница, разделяющая два кристалла, идентичные по типу и параметрам решетки. Однако соответствующими системами дислокаций можно представить и границы между кристаллами с разными параметрами решетки [41]. Со стороны кристалла с меньшим параметром решетки в границу вливается больше атомных плоскостей, что соответствует краевым дислокациям с избыточными полуплоскостями в этом кристалле. Анализ [41] снова показывает, что локальные напряжения взаимно уничтожаются за пределами относительно тонкого слоя по границе.

Для границ сложных типов дислокационная модель ограничена, по-видимому, меньшими углами разориентировки, чем для границ простого типа. Хотя границы с малым углом не имеют большого практического значения, дислокационная модель очень интересна, так как, с одной стороны, ее подтверждают эксперименты, описанные в гл. VII, с другой — она позволяет рассчитать энергии границ в хорошем соответствии с экспериментом, а и то и другое важно для теории дислокаций. Расчет энергий и сопоставление с экспериментом обсуждаются в следующем разделе.

2. 8. Энергия дислокационных границ

Энергия границ зерна рассчитывалась Ридом и Шоккли [43] и Ван дер Мерве [48]. Первые предполагали границу состоящей из дислокаций и оценивали энергию из дислокационной теории. Простейший способ вывести их основной результат состоит в следующем [50]: энергия одиночной краевой дислокации на единицу длины составляет [51]:

$$E = \frac{G \cdot b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{b} + B_k,$$

где G — модуль сдвига;
 b — вектор Бургерса дислокации;
 ν — коэффициент Пуассона;

r — расстояние, на которое распространяется создаваемое дислокацией упругое искажение;

B_k — энергия ядра краевой дислокации, где деформации становятся нелинейными.

Если дислокация входит в ряд, образующий границу, упругие деформации приближаются к нулю на расстояниях, больших, чем промежуток h между подобными дислокациями в границе. Тогда $r = h$.

Число одинаковых дислокаций на сантиметр границы $\frac{1}{h} = \frac{\theta}{b}$ (из уравнения (2.4). Отсюда энергия на квадратный сантиметр поверхности раздела

$$E = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{1}{\theta} + \frac{\theta}{b} B_k = E_0 \theta (A - \ln \theta), \quad (2.7)$$

где

$$E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \quad \text{и} \quad A = \frac{4\pi(1-\nu)B_k}{Gb^2}.$$

Уравнение (2.7) пригодно также и для энергии границы скручивания. Для нее $E_0 = \frac{Gb}{2\pi}$ и $A = \frac{2\pi B}{Gb^2}$. Более строгие выкладки

Рида и Шоккли также приводят к уравнению (2.7); при этом выясняется, что E_0 и A неизменны при изменении θ , если только не меняется направление границы. Это — следствие обсуждавшегося выше факта: когда граница несимметрична (на рис. 2.6 — не вертикальна), надо вводить дополнительные дислокации с плоскостями, параллельными AC или AD . Анализ показывает, что E_0 прямо пропорционально суммарной плотности дислокаций, а A меняется с направлением границы более сложно. Как показывают более строгие выкладки, это объясняется тем, что член A включает наряду с энергией упругой деформации также и энергию ядра дислокации. Это проявляется в изменении A при изменении плотности дислокаций без соответствующего изменения θ . Для простой наклонной границы Рид и Шоккли оценили изменение E_0 в 30% при изменении направления границы во всем возможном интервале, равном 90° , от вертикали до горизонтали на рис. 2.6. Изменения A нельзя выразить в функции угла θ , поскольку энергия ядра дислокации неопределенна.

Уравнение (2.7) допускает, что дислокации распределены равномерно, а это предполагает, что угол разориентировки должен быть таким, чтобы дислокации отстояли одна от другой на целое число плоскостей решетки. Например, для простой кубической решетки при наклоне в $9,4^\circ$ дислокация должна быть у каждой шестой плоскости (если граница симметричная).

Если наклон несколько больше или меньше, чем $9,4^\circ$, изредка должны вклиниваться добавочные дислокации (или удаляться одна от другой основные). Вносимые таким образом неправильности увеличивают энергию. Следовательно, граница, с наклоном несколько большим или меньшим, чем $9,4^\circ$, имеет большую энергию, чем граница с наклоном точно $9,4^\circ$. От этого на графике $E = f(\theta)$ появляются пики, обращенные вниз; уравнение

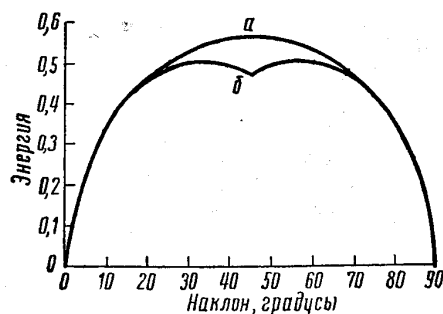


Рис. 2.10. Симметричная наклонная граница. Единицы энергии $\frac{Gb(1-2\nu)}{2\pi^2}$; по Ван дер Мерве (а); по Риду и Шоккли (б)

Если в разность ориентаций кристаллов, разделяемых границей, входит более одной компоненты, нужны лишние системы дислокаций, и общая энергия будет суммой энергий, определенных для каждой компоненты уравнением (2.7).

Ван дер Мерве [48], исходя из допущения о синусоидальном законе изменения межатомных сил, рассчитал энергию поверхности раздела между кристаллами с разными параметрами в функции разности параметров, а для симметричной наклонной границы и границы скручивания — в функции разориентировки. Поскольку его расчеты показали, что несоответствие решеток на границе локализуется в дислокации, правильно изложить его теорию в этом разделе. Точность результатов, естественно, целиком зависит от точности принятого закона сил. Ван дер Мерве сопоставил свои результаты с данными дислокационной модели по уравнению (2.7). Это представлено на рис. 2.10 для наклонных границ и на рис. 2.11 для границ скручивания. Энергия выражена в долях $\frac{Gb(1-2\nu)}{2\pi^2}$ для рис. 2.10 и в долях $\frac{Gb}{2\pi^2}$ для рис. 2.11.

Так как в расчетах Риды и Шоккли энергия ядра неопределенна, а у Ван дер Мерве рассчитана, кривые надо еще совместить в ка-

(2.4) дает положения этих пиков. Большинство пиков, вероятно, маленькие, но при определенных углах (например, в двойниковом положении, когда сопряжение решеток очень хорошее) они должны быть большими. Для угла, отстоящего от пика на $\delta\theta$, избыточная энергия ΔE пропорциональна $\delta\theta \ln \theta$. [43]. Это сходно с тем, что дает уравнение (2.7) вблизи начала, где $|\ln \theta| \gg A$. Поэтому каждый скат пика похож по форме на основную кривую у начала.

Если в разность ориен-

ких-то точках. Поскольку первая должна быть тем точнее, чем меньше угол, логично будет совместить их по двум точкам при малых углах. Это сделано на рис. 2.10 и 2.11. При этом общее соответствие получается для наклонных границ хорошим, а для границ скручивания — плохим.

Поскольку расхождения в случае границ скручивания более значительны, чем в случае наклонных границ, особенно интересные были бы экспериментальные данные о первых. Однако таких данных вовсе нет. Наиболее подходящие из существующих экспериментальных результатов относятся к наклонным границам, для которых можно проверить вид рассчитанных зависимостей.

Уравнение (2.7) удобно представить в универсальном виде. Из (2.7)

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = E_0(A - \ln \theta) - E_0. \quad (2.8)$$

Если максимальная энергия E_m получается при разности ориентаций θ_m , то из уравнения (2.8)

$A - 1 = \ln \theta_m$. Подстановка в (2.7) дает

$$E_m = E_0 \theta_m (A - \ln \theta_m) = E_0 \theta_m. \quad (2.9)$$

Отсюда для любого угла θ

$$\frac{E}{E_m} = \frac{\theta}{\theta_m} \left(\frac{\ln \theta_m + 1 - \ln \theta}{\ln \theta_m + 1 - \ln \theta_m} \right) = \frac{\theta}{\theta_m} \left(1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right). \quad (2.10)$$

Поскольку в это уравнение входят только $\frac{E}{E_m}$ и $\frac{\theta}{\theta_m}$, для всех металлов должна быть общая кривая для $\frac{E}{E_m}$ в функции $\frac{\theta}{\theta_m}$. Однако θ_m нельзя вычислить, так как в него входит энергия ядра дислокации и потому абсолютное сопоставление с экспериментами невозможно. Значение θ_m выбирается таким образом, чтобы получить наилучшее соответствие с экспериментом. Преобразованная таким образом теоретическая кривая

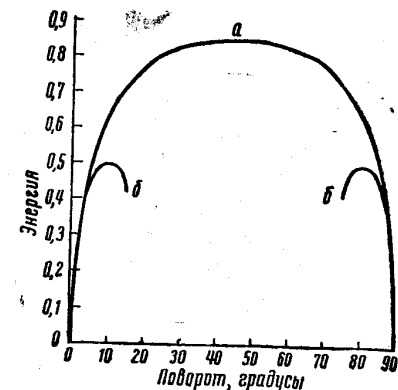


Рис. 2.11. Граница скручивания. Единицы энергии $\frac{Gb}{2\pi^2}$; по Ван дер Мерве (а); по Риду и Шоккли (б)

сопоставлена на рис. 2.12 с экспериментом [52]. Соответствие получилось близким. Принятые для рис. 2.12 значения θ_m для различных металлов и выведенные из них значения A даны

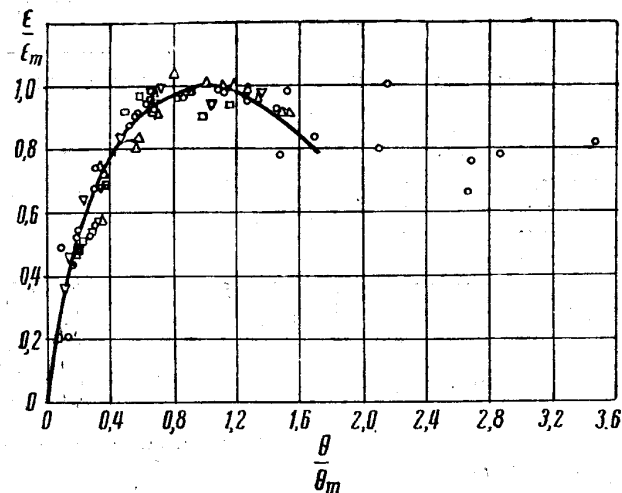


Рис. 2.12. Сопоставление теоретической энергии дислокационных границ (кривая) с измеренными энергиями границ зерна (точки) (По Риду и Шоккли).

О — Дани, кремнистое железо, дислокации вдоль (110); $\theta_m = 26,6^\circ$;
 Δ — Дани, кремнистое железо, дислокации вдоль (100), $\theta_m = 29,8^\circ$;
 $\square$ — Ауст и Чалмерс, олово, $\theta_m = 12,2^\circ$; ∇ — Ауст и Чалмерс, свинец, $\theta_m = 25,7^\circ$

в табл. 2.1. Большое по величине, отрицательное по знаку значение A для олова кажется неправдоподобным.

Таблица 2.1

Значения θ_m , принятые для рис. 2.12, и соответствующие значения A в уравнении (2.7)

	θ_m , град.	Соответствующее A^*	Источник
Sn	12,2	-0,55	[35]
Pb	25,7	0,20	[36]
Fe, ось наклона (110)	26,6	0,234	[53]
Fe, ось наклона (100)	29,8	0,35	[53]

* Из уравнения $A - 1 = \ln \theta_m$, где θ_m — в радианах.

Из рис. 2.10 ясно, что если кривую Ван дер Мерве, как и для предыдущего сравнения, совместить в некоторой точке с экспериментальной, она для соотношения между энергией и разностью ориентаций также даст хорошее соответствие с экспериментом. Теория Ван дер Мерве предсказывает также и абсолютные значения, которые можно сравнить с абсолютными значениями из эксперимента. Теперь из рис. 2.12 ясно, что даже если наклон будет только около одной оси, большинство границ зерен будут иметь энергии около максимума. В произвольном случае граница имеет наклон, вообще говоря, одновременно относительно трех осей. Чтобы энергия поверхности раздела была при этом низкой, надо, чтобы все три угла наклона были малыми. Рид и Шоккли [52] выяснили, что при обычных условиях это будет редко и, вероятно, только в специально полученных границах. Следовательно, энергии обычных границ зерна должны быть близки к максимальной. Абсолютные значения энергии обычных границ зерна были измерены для меди и железа. Ниже, в табл. 2.2, они сравниваются с максимумом энергии, рассчитанным по теории Ван дер Мерве. Эта теория предполагает материал упруго изотропным. Поскольку металлы в табл. 2.2 анизотропны, использовано среднее (для поликристалла) значение модуля сдвига. Для меди приведены еще два других значения. Первое из них — по оценке Рида и Шоккли согласно уравнению (2.9) с E_0 , рассчитанным из известных упругих постоянных анизотропного монокристалла, и в допущении, что $\theta_m = 25^\circ$ (на том основании, что по рис. 2.12 такое θ_m дает хорошее соответствие с теорией для свинца — другого кубического гранецентрированного металла); это равносильно тому, чтобы задаться величиной энергии ядра дислокации. Второе значение — по аналогичной оценке с допущением изотропности (т. е. в выражение $E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$ подставлено G , равное модулю сдвига поликристалла). Это значение дано для удобства сравнения с расчетом по Ван дер Мерве. Учет анизотропии дает заметную разницу.

Иллюстрируемое табл. 2.2 и рис. 2.12 соответствие теории с экспериментом важно, даже несмотря на то, что некоторые сопоставления сделаны для границ с большим углом, где дислокационная модель неприменима. По-видимому, в расчет входят взаимно уничтожающиеся ошибки разных знаков.

В табл. 2.2 следует ввести поправку, так как теории оценивают внутреннюю энергию, тогда как измеряют свободную энергию. По табл. 3.4 и расчетам Рида и Шоккли [52], первая примерно в полтора раза больше второй. С учетом этой поправки табл. 2.2 дает расчетные значения около половины — двух третей от измеренных.

Таблица 2.2

Сопоставление измеренных и рассчитанных абсолютных значений энергии границ зерна¹ (эрг/см²)

Металл	I	II	III	III
Cu	646	640*	440	330*
Fe	850	730*	—	—

Примечание. I — измеренная свободная энергия; II — энергия по Ван дер Мерве; III — энергия по Риду и Шоккли.

* — значения получены в допущении упругой изотропности.

2. 9. Модель Смолуховского [44]

Смолуховский предложил свою модель границы зерна, чтобы объяснить некоторые экспериментальные результаты, касающиеся диффузии вдоль границ зерна (см. гл. VIII)². Была описана модель только для наклонных границ, хотя, как будет показано, ее просто распространить и на более сложные.

Смолуховский полагает, что строение границы меняется с увеличением угла наклона. Последовательность изменений изображена на рис. 2.13 (плоскость границы в каждом случае перпендикулярна плоскости рисунка и пересекает ее по АВ; ось

¹ Приписываемые здесь Риду и Шоккли расчетные значения отличаются от приведенных у этих авторов, так как при расчете для табл. 2.2 упругие константы оценены в 0,6 от соответствующих значений при комнатной температуре, чтобы учесть их падение с ростом температуры (измеренные значения относятся к 800—900°С). Рид и Шоккли допускали падение упругих констант только на 15%; это, вероятно, слишком мало.

² Смолуховский с сотрудниками нашел, что проникновение диффундирующего вещества вдоль границ не превышает проникновения его в зерна, когда разориентировка по границе меньше ~ 10° (см. раздел 8.2). Они пришли к заключению, что коэффициент диффузии для таких границ не больше, чем коэффициент диффузии через решетку. Принимая, что такая граница состоит из рядов дислокаций, авторы сделали вывод, что дислокации имеют слишком узкое сечение для того, чтобы служить каналами ускоренной диффузии. Описываемая здесь модель (рис. 2.13) была предложена как удовлетворяющая этим выводам. Быстрый рост глубины проникновения (вдоль границ) при разориентировке выше определенных углов был отнесен за счет собирания дислокаций в пучки, представляющие, как предполагалось, широкие каналы, вдоль которых идет ускоренная диффузия.

Выяснилось, что и отдельные дислокации могут создавать каналы для быстрой диффузии. Но это не обесценивает модель Смолуховского, поскольку диффузионная проницаемость должна быть на несколько порядков выше проницаемости зерна, чтобы проникновение вещества по границам было значительно больше, чем по зерну (см. раздел 8.1).

наклона также нормальна к плоскости рисунка). Он считает, что границы с малым углом состоят из дислокаций, разделенных более или менее неискаженными областями. Когда наклон превысит примерно 15°, дислокации объединяются в группы, образуя области несопряженности или «большие» дислокации (т. е. с большим вектором Буржера), также разделенные относительно неискаженными областями. С увеличением наклона протяженность этих объединенных групп в направлении АВ возрастает, граница все больше и больше состоит из областей несопряженности, пока — для углов наклона больших примерно 35° — вся поверхность раздела не окажется сплошной областью несопряженности.

Если заданный наклон около оси АВ соответствует более произвольной ориентации границы, вторая стадия на рис. 2.13 весьма напоминает модель островков Мотта.

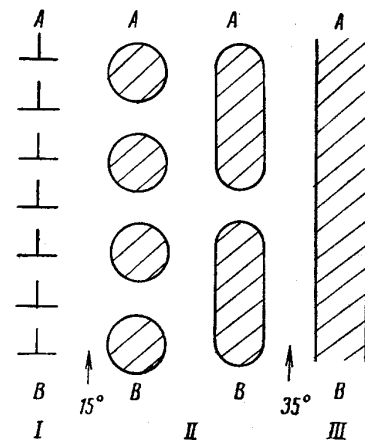


Рис. 2.13. Изменения в строении границы с увеличением угла наклона. Искраженные области заштрихованы, неискаженные — оставлены чистыми (По Смолуховскому):

I — отдельные дислокации; II — упорядоченные группы дислокаций или области несопряженности; III — «непрерывная область несопряженности»

2. 10. Модель Фриделя с сотрудниками [45]

Эта относительно простая модель дает возможность сделать приемлемой точность расчетов энергии границ зерна в функции разности ориентаций, чтобы сравнить их с некоторыми измерениями, сделанными теми же авторами [45] (см. раздел 3.6).

Энергия была рассчитана для специального соотношения ориентаций, при котором, как предполагается, большинство атомов займет свои места в правильной решетке. Это будет в том случае, если при удалении одного из них энергия оставшейся одной вытянутой связи не меньше, чем двух замененных ею коротких связей. Приведенное положение было выведено из принятого закона, связывающего энергию с удалением атомов; рассматривались только ближайшие или следующие за ними соседи. В результате рассчитана энергия поверхности раздела. Чтобы получить свободную энергию (которая и измерялась), Фридель и сотрудники допускают, что у точки плавления сво-

бодная энергия границы должна приближаться к нулю¹, так как при этом исчезают ориентационные различия. Допустив, что свободная энергия меняется с температурой линейно, они положили

$$F = E \left(1 - \frac{T}{T_{пл}} \right), \quad (2.11)$$

где F — свободная энергия;
 E — рассчитанная энергия границы;
 T — температура в рассматриваемом случае;
 $T_{пл}$ — температура плавления.

Отношения расчетных значений согласуются с соответствующими отношениями для измеренных² с расхождением в пределах 10—50%.

2. 11. Когерентные границы

Если две разные фазы имеют плоскости решетки, межатомные расстояния в которых весьма близки между собой³, то при смыкании фаз по этим плоскостям (с соответствующим углом скручивания) получится хорошее сопряжение. Такие границы называют обычно когерентными⁴. Они будут иметь низкую энергию и должны поэтому преобладать, если только такое расположение возможно. Нередко обнаруживаются соответствующие ориентационные соотношения между частицами выделения и матрицей. Из наблюдения этих ориентационных соотношений и заключили о существовании таких границ с низкой энергией. Граница двойника когерентна, когда она совпадает с плоскостью двойникования. Когда этого нет (например, когда двойник оканчивается в кристалле), граница двойника может быть не когерентной и иметь много большую энергию.

Идея, выражаемая термином когерентный, заключается в том, что два кристалла на поверхности раздела точно соответствуют один другому, так что в действительности нет локализованной энергии поверхности раздела, хотя должны быть упругие искажения дальнего порядка. Эти взгляды подтверждаются тем, что рентгеновскими методами обнаружена деформация маленьких частиц выделения, удовлетворяющих ожидавшимся ориентационным соотношениям. Однако анализ, про-

¹ Допущение, вероятно, неправильное — см. раздел 3. 9.

² Измеренные значения относительные, не абсолютные.

³ Эти плоскости могут иметь разные кристаллографические индексы в каждой фазе.

⁴ Две фазы, разделенные такой границей, в отечественной литературе чаще принято называть сопряженными. Реже употребляется термин когерентные фазы (прим. переводчика).

веденный Ван Дер Мерве [48] для поверхности раздела бесконечной протяженности, показал, что несоответствие решеток выражается (сосредоточивается) в дислокации. Когерентные границы являются поэтому дислокационными, исключая случай границ двойников, где сопряжение геометрически совершенное.

Если несоответствие (т. е. разность параметров решеток) составляет долю f от параметра решетки b , дислокации будут отстоять одна от другой на nb , где $n = \frac{b}{f}$ (см. рис. 2. 1). От-

сюда разумно допустить, что, если размер частицы выделения в направлении несоответствия превышает nb , несопряженность начинает конденсироваться в дислокации и глубина проникновения упругих искажений, до сих пор возрастающая, остановится около величины nb . Можно тогда сказать, что частица выделения отрывается от матрицы. Следовательно, связанная с когерентной границей энергия (на единицу площади) будет возрастать с ростом частицы выделения, пока ее размеры (в параллельном и перпендикулярном границе направлении) не превзойдут nb . Далее эта энергия остается постоянной и ее можно считать энергией поверхности раздела, как и для всякой другой границы.

Однако способ, каким образуется частица новой фазы, может вызвать рост ее до размеров, больших, чем только что указывалось, без разрыва с исходной матрицей. Частица новой фазы может образоваться путем изменения состава в рамках существующей исходной решетки. В это время частица своими поверхностями остается в контакте с исходной фазой. Сосредоточение несопряженности по поверхностям частицы в дислокации влечет за собой добавление или удаление плоскостей, что вызовет большие деформации сжатия или растяжения у краев частицы, пока диффузия не доведет количества материала здесь до нормального. Поэтому сосредоточение несопряженности может не идти, пока размер частицы в направлении несоответствия значительно не превысит nb .

2. 12. Пузырьковая модель

Граница зерна была экспериментально изучена на «пузырьковой» модели. Однородные пузырьки, образовавшиеся в мыльном растворе или другой подходящей жидкости, собираются в систему с плотной гексагональной упаковкой, создавая, таким образом, двумерный кристалл. Если соединить вместе две таких системы, граница между ними будет одномерной границей зерна. Изучение таких границ [54, 55] особенно интересно тем, что силы, действующие между пузырьками, можно довести до подобия межатомным силам, например, в меди. Ограниченность данной

бодная энергия границы должна приближаться к нулю¹, так как при этом исчезают ориентационные различия. Допустив, что свободная энергия меняется с температурой линейно, они положили

$$F = E \left(1 - \frac{T}{T_{пл}} \right), \quad (2.11)$$

где F — свободная энергия;
 E — рассчитанная энергия границы;
 T — температура в рассматриваемом случае;
 $T_{пл}$ — температура плавления.

Отношения расчетных значений согласуются с соответствующими отношениями для измеренных² с расхождением в пределах 10—50%.

2. 11. Когерентные границы

Если две разные фазы имеют плоскости решетки, межатомные расстояния в которых весьма близки между собой³, то при смыкании фаз по этим плоскостям (с соответствующим углом скручивания) получится хорошее сопряжение. Такие границы называют обычно когерентными⁴. Они будут иметь низкую энергию и должны поэтому преобладать, если только такое расположение возможно. Нередко обнаруживаются соответствующие ориентационные соотношения между частицами выделения и матрицей. Из наблюдения этих ориентационных соотношений и заключили о существовании таких границ с низкой энергией. Граница двойника когерентна, когда она совпадает с плоскостью двойникования. Когда этого нет (например, когда двойник оканчивается в кристалле), граница двойника может быть не когерентной и иметь много большую энергию.

Идея, выражаемая термином когерентный, заключается в том, что два кристалла на поверхности раздела точно соответствуют один другому, так что в действительности нет локализованной энергии поверхности раздела, хотя должны быть упругие искажения дальнего порядка. Эти взгляды подтверждаются тем, что рентгеновскими методами обнаружена деформация маленьких частиц выделения, удовлетворяющих ожидавшимся ориентационным соотношениям. Однако анализ, про-

¹ Допущение, вероятно, неправильное — см. раздел 3. 9.

² Измеренные значения относительные, не абсолютные.

³ Эти плоскости могут иметь разные кристаллографические индексы в каждой фазе.

⁴ Две фазы, разделенные такой границей, в отечественной литературе чаще принято называть сопряженными. Реже употребляется термин когерентные фазы (прим. переводчика).

веденный Ван Дер Мерве [48] для поверхности раздела бесконечной протяженности, показал, что несоответствие решеток выражается (сосредоточивается) в дислокации. Когерентные границы являются поэтому дислокационными, исключая случай границ двойников, где сопряжение геометрически совершенное.

Если несоответствие (т. е. разность параметров решеток) составляет долю f от параметра решетки b , дислокации будут отстоять одна от другой на nb , где $n = \frac{b}{f}$ (см. рис. 2. 1). От-

сюда разумно допустить, что, если размер частицы выделения в направлении несоответствия превышает nb , несопряженность начинает конденсироваться в дислокации и глубина проникновения упругих искажений, до сих пор возрастающая, остановится около величины nb . Можно тогда сказать, что частица выделения отрывается от матрицы. Следовательно, связанная с когерентной границей энергия (на единицу площади) будет возрастать с ростом частицы выделения, пока ее размеры (в параллельном и перпендикулярном границе направлении) не превзойдут nb . Далее эта энергия остается постоянной и ее можно считать энергией поверхности раздела, как и для всякой другой границы.

Однако способ, каким образуется частица новой фазы, может вызвать рост ее до размеров, больших, чем только что указывалось, без разрыва с исходной матрицей. Частица новой фазы может образоваться путем изменения состава в рамках существующей исходной решетки. В это время частица своими поверхностями остается в контакте с исходной фазой. Сосредоточение несопряженности по поверхностям частицы в дислокации влечет за собой добавление или удаление плоскостей, что вызовет большие деформации сжатия или растяжения у краев частицы, пока диффузия не доведет количества материала здесь до нормального. Поэтому сосредоточение несопряженности может не идти, пока размер частицы в направлении несоответствия значительно не превысит nb .

2. 12. Пузырьковая модель

Граница зерна была экспериментально изучена на «пузырьковой» модели. Однородные пузырьки, образовавшиеся в мыльном растворе или другой подходящей жидкости, собираются в систему с плотной гексагональной упаковкой, создавая, таким образом, двумерный кристалл. Если соединить вместе две таких системы, граница между ними будет одномерной границей зерна. Изучение таких границ [54, 55] особенно интересно тем, что силы, действующие между пузырьками, можно довести до подобия межатомным силам, например, в меди. Ограниченность данной

модели заключается в том, что, будучи двумерной, она позволяет изучать только простые наклонные границы.

Их строение изучалось в функции разности ориентаций «кристаллов» по обе стороны границы. Было найдено, что если

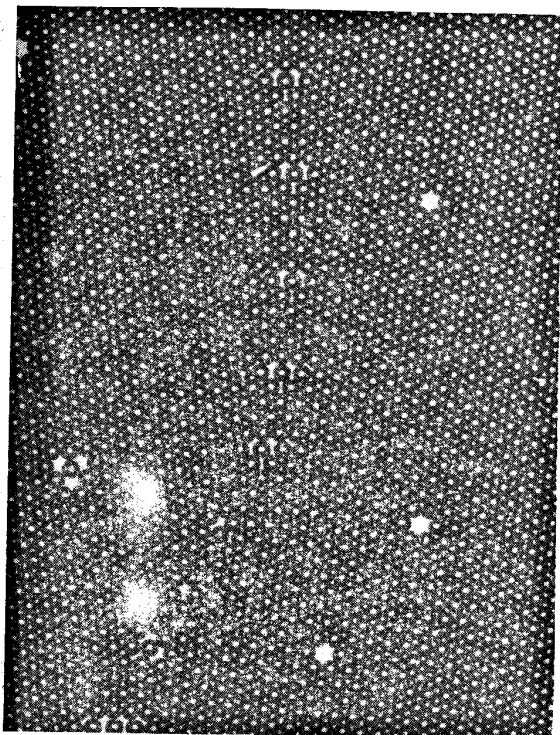


Рис. 2.14. Граница с малым углом (10°) между двумя скоплениями пузырьков; «вакантные места» здесь несут существенны (Ломер и Най)

умышленно создать дислокации (на краю скопления пузырьков), равно удаленные одна от другой, то они в конце концов установятся в ряд, как в верхней части рис. 2.14 (дислокации можно различить, глядя вдоль кромки рисунка). Этот рисунок явно похож на рис. 2.6. В верхней половине рис. 2.14 граница симметричная, она делит пополам угол между двумя скоплениями. В нижней половине граница несимметричная. Расположение дислокаций показано на рис. 2.15. Оно точно такое, как описано

в разделах 2.6 и 2.7. Дислокации на рис. 2.15 представлены значками V — в соответствии с видом дислокаций на рис. 2.14. Полуплоскость, параллельную любой из черточек V, можно рассматривать как избыточную. Однако, проследив последовательные плоскости, идущие через дислокацию, можно убедиться, что с каждой дислокацией связана только одна избыточная полуплоскость.

Ломер и Най, создавая границы с малым углом разными способами (например, сближая скопления, которые слабо разориентированы одни относительно других), нашли, что несоответствие ориентаций концентрируется в дислокации, и такие границы нельзя отличить от полученных первым методом. Вторым методом они могли получать границы с большим углом. На рис. 2.16 показан характер границ между скоплениями, отличавшимися по ориентации более чем на 25° . Здесь нельзя различить дислокации. Решетки совершенны почти вплоть до границы, и строение границы в этом случае обычно легче описать как тонкий слой несоответствия, имеющий несколько узких областей хорошего сопряжения.

Фукушима и Оокава [55], чтобы создать границу, получили сначала монокристалльное скопление, а потом повернули левую половину против, а правую — по часовой стрелке. При этом на краях образовались дислокации, и они переместились внутрь, образовав границу. Они наблюдали оба найденных Ломером и Наем типа границ: симметричную дислокационную, уступающую место границе с узкой полосой несоответствия при разориентировке в $15-20^\circ$. Они продолжали вращение, пока не получали относительный поворот в 60° , который (в силу присущей скоплению пузырьков гексагональной симметрии) соответствует положению правильного сопряжения. Авторы нашли, что при приближении угла к 60° , когда было лишь маленькое отклонение от положения монокристалла [на $(60-0)^\circ$], граница, даже если она является симметричной, образована не одной системой дислокаций, как вблизи 0° (верхняя половина рис. 2.15), а двумя, примерно как в нижней половине рис. 2.15. Это следствие особого способа сдвига: когда разориентировка близка к 60° , к границе с противоположных сторон приближаются дислокации, векторы Бургера которых образуют угол, не удовлетворяющий условиям взаимодействия пары противоположных дислокаций с

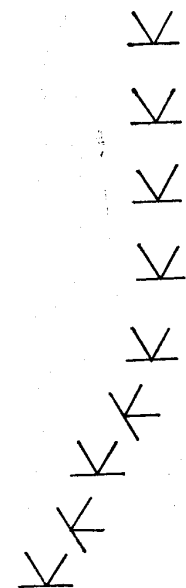


Рис. 2.15. Расположение дислокаций в границе, изображенной на рис. 2.14

образованием одной простой. Это показывает, насколько детали строения границы могут зависеть от способа ее образования.

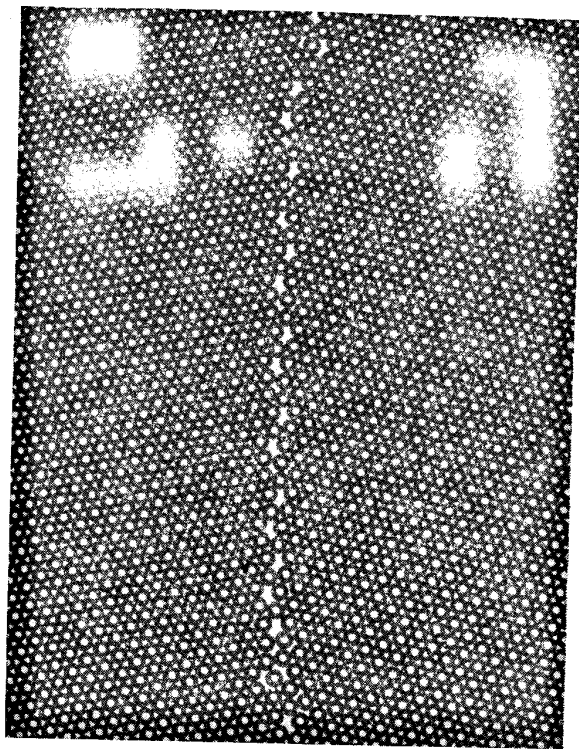


Рис. 2. 16. Граница с большим углом (25°) между двумя скоплениями пузырьков (Ломер и Най)

2. 13. Представления о строении границ зерна

Кажется достаточно надежно установленным, что обычные границы с большим углом, какие нормально имеют место в металлах, имеют беспорядочную область несопряженности, сходную с жидкостью. Их ширина не больше трех атомных диаметров. Доказательство этого вывода главным образом негативное, т. е. состоит в том, что трудно представить какую-либо другую структуру. Однако есть и определенная доля прямых

доказательств: такая структура найдена на пузырьковой модели и, как показано в разделе 3.9, энергия для такой границы, рассчитанная из скрытой теплоты плавления, вполне удовлетворительно согласуется с измеренной. Энергия, рассчитанная из дислокационной теории (в допущении, что граница с большим углом состоит из дислокаций), тоже хорошо согласуется с измеренной, но тем не менее неправдоподобно, по-видимому, представлять обычную границу зерна, состоящей из дислокаций, поскольку здесь должна быть сложная система дислокаций, настолько близких одна к другой, что теряется их индивидуальность. Теории Мотта, Ван дер Мерве и Смолуховского предполагают, что степень сопряженности непрерывно меняется от точки к точке. Это найдено также и в пузырьковой модели. Хотя беспорядочно-несопряженная структура с меняющимся сопряжением кажется качественно удовлетворительной, расчет скорости скольжения по границе и миграции границы обнаруживает разочарывающее несоответствие с экспериментом.

Обращаясь к границам с малым углом, мы убеждаемся в том, что простая наклонная граница состоит из простого ряда дислокаций. В главе VII приведены доказательства, которые следуют из подтверждения уравнения (2.3), связывающего угол наклона и плотность дислокаций; из экспериментов с движением таких границ при приложении касательного напряжения; из опытов по полигонизации. Все это вместе с доказательствами, полученными из пузырьковой модели, кажется решающим. Прямые доказательства дислокационного строения более сложных границ с малым углом не так убедительны, но логично сделать этот вывод из доказательств, имеющихся для простых наклонных границ. Поскольку тогда можно дать последовательное описание (см. главу VII) образования и свойств сложных границ с малым углом, постольку есть все основания принять дислокационную модель и для таких границ.

Глава III ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

3. 1. Введение

Каким бы ни было точное строение границ зерна, существование отклонений от совершенной структуры кристалла означает, что каждый атом в границе имеет в среднем большую полную энергию, чем атом внутри зерна. Отсюда не следует непосредственно, что каждый граничный атом имеет в среднем также и большую свободную энергию. В расчетах, однако, предполагается, что это так [52], и эксперименты подтверждают это. Когда металл нагрет до температуры, достаточно высокой, чтобы по границам происходила достройка одних зерен за счет других, то такая достройка (за исключением особых случаев) идет с уменьшением общей поверхности границ. Таким образом, в результате атомы из пограничных положений переходят во внутренние области зерна. Границы зерна обладают также поверхностным натяжением, существование которого демонстрируется экспериментально явлением термического травления, когда натяжение поверхности границы зерна уравнивается натяжением свободной поверхности. В следующем разделе показано, что для большинства практических целей свободная энергия поверхности раздела и ее поверхностное натяжение численно равны.

3. 2. Численное равенство поверхностного натяжения и свободной энергии

Для жидкости хорошо известно, что поверхностное натяжение численно равно свободной энергии поверхности (если оба выражены в соответствующих единицах, например в дин/см и эрг/см^2). Обычно это выводится из принципа виртуальных перемещений. Допустим, что площадь поверхности получает малое приращение. При этом совершается работа против поверхностного натяжения. Чтобы поддерживать условия постоянными, изменение производится изотермически и обратимо. Совершенная

в этих условиях работа равна не изменению энергии, а изменению свободной энергии Гельмгольца [56] и равна поэтому свободной энергии малой дополнительной площади, так что $\lambda \delta A = F \delta A$ или $\lambda = F$, где λ — поверхностное натяжение на единицу длины, F — свободная энергия на единицу площади, а δA — малое приращение площади.

В случае твердого тела это равенство обычно не соблюдается [57, 58, 59]. Причину этого и критерий, позволяющий судить о сохранении равенства, можно видеть из следующего. В силу изложенного выше принципа виртуальных перемещений произведенная работа равна изменению полной свободной энергии, т. е.

$$\lambda \delta A = \delta (FA),$$

где A — полная площадь рассматриваемой свободной поверхности или поверхности раздела. Отсюда

$$\lambda = F + A \frac{\partial F}{\partial A}.$$

Предыдущее равенство между поверхностным натяжением и свободной энергией допускает, что $\frac{\partial F}{\partial A}$ равно нулю, и в случае жидкости это так. Но в случае твердого тела это допущение может быть неправильным, поскольку оно требует, чтобы атомы могли достаточно быстро диффундировать к поверхности раздела, поддерживая первоначальную плотность при возрастании площади. Это будет только при высокой температуре металла, и даже в этом случае — только если размещение атомов у поверхности раздела неупорядоченное. Последнее условие необходимо потому, что если атомы у поверхности раздела принадлежат определенной решетке, и она деформируется, то нельзя поддерживать постоянную плотность у поверхности без изменения решетки. Неупорядоченное расположение атомов в обычной границе зерна с большим углом (то, по-видимому, не в простой границе с малым углом) достаточно для поддержания статистически постоянной плотности. Поэтому натяжение границы зерна на единицу длины и ее свободная энергия на единицу площади численно должны быть почти равны (поскольку эксперименты, из которых они определяются, проводятся при высоких температурах).

С другой стороны, обычно считают, что у свободной поверхности кристалла атомы размещены так, как должно быть в кристаллической решетке (но с несколько иным параметром у поверхности), хотя это мнение и подвергалось критике [60, 61]. Поскольку металлы более или менее упруго анизотропны, величина натяжения поверхности будет меняться с ориентацией кристалла. Поверхностное натяжение твердого тела поэтому не

только не равно поверхностной свободной энергии, но и различно по величине для разных направлений на поверхности. Это заключение относится, вероятно, также и к простой границе с малым углом.

3. 3. Пограничный треугольник сил; двугранный угол

Важная деталь структуры, используемая для определения натяжения границ зерна, — равновесная конфигурация границ в месте их встречи. Если образец поликристаллического металла нагревается при достаточно высокой температуре, обеспечивающей подвижность атомов, то натяжение по каждой из границ зерна уравнивается натяжениями, действующими по смежным границам. Почти всегда вместе сходятся три границы. Случайно могут встретиться четыре и больше, но такими стыками пока можно пренебречь. Положение в тройном стыке показано на рис. 3.1. Если линия стыка перпендикулярна плоскости рисунка, то при равновесии, применяя метод виртуальных перемещений, для стыка O имеем:

$$\frac{\lambda_1}{\sin \alpha_1} = \frac{\lambda_2}{\sin \alpha_2} = \frac{\lambda_3}{\sin \alpha_3}, \quad (3.1)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — свободные энергии поверхностей раздела [62].

Если натяжение границы зерна меняется с направлением границы, положение уже не будет столь простым, как допускает уравнение (3.1). Например, если с поворотом λ_1 по или против часовой стрелки сила натяжения λ_1 меняется, уравнение (3.1) должно быть заменено значительно более сложным. Это усложнение (см. 3.6) обычно проявляется только в небольшой поправке, и здесь мы им пренебрегаем. В общем уравнение (3.1) дает достаточно хорошее приближение.

В параграфе 2.8 было выяснено, что в однофазном сплаве большинство границ зерен будут иметь почти одинаковое (максимальное) натяжение даже и при произвольной ориентации зерен. Если это так, то часто все углы ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) будут почти равны 120° . Этот факт и следствия из него относительно формы зерен впервые были установлены Дешем [63] и позднее рассматривались в связи с ростом зерна Харкером и Паркером [64]. Смит [65] распространил их на многофазные сплавы. Он нашел, что одинаковые границы имеют одно и то же натяжение, где бы они ни были, но разные границы имеют обычно разные натяжения. Например, в латуни натяжения по границе α — β -фаз были так же воспроизводимы от зерна к зерну, как и для границы α — α , но отличались одни от других. На рис. 3.2 показана конфигурация

соответствующего тройного стыка, где встречаются два зерна одной фазы и одно—другой. Линия стыка здесь также перпендикулярна к плоскости рисунка. Равнодействующая натяжений, параллельная λ_1 ,

$$\lambda_1 = 2\lambda_2 \cos \frac{b}{2}. \quad (3.2)$$

Смит нашел, что совокупность соотношений такого типа устойчива и воспроизводима. Этим доказывается, что есть характерные натяжения для границы каждого типа. Именно поэ-

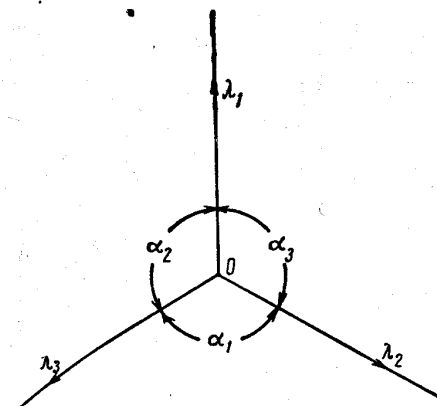


Рис. 3.1. Стык трех границ зерен. Линия стыка перпендикулярна плоскости рисунка

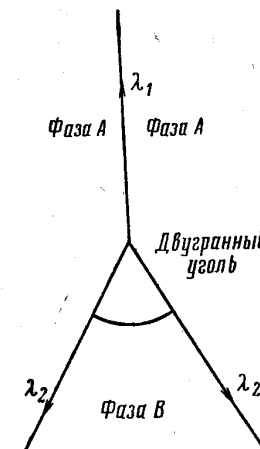


Рис. 3.2. Стык зерна фазы В и двух зерен фазы А. Линия стыка перпендикулярна плоскости рисунка

тому угол, названный Смитом двугранным углом характеризует определенную конфигурацию стыка. Как пример найденного Смитом соотношения можно привести отношение натяжений границ α — β и α — α в латуни. Это отношение было определено двумя совершенно различными путями. Во-первых, по двугранному углу β -фазы (95°), лежащему против границы α — α , было найдено, что для α — β -латуни отношение $\frac{\lambda_{\alpha\beta}}{\lambda_{\alpha\alpha}}$ равно 0,74. Во-вторых, по двугранному углу (90°) свинца против границы α — α в свинцовистой латуни было найдено отношение $\frac{\lambda_{\alpha \text{ Pb}}}{\lambda_{\alpha\alpha}} = 0,707$, а из граничного треугольника сил в стыке трех

фаз (альфа, бета и свинца), было найдено отношение $\frac{\lambda_{\alpha\beta}}{\lambda_{\alpha\gamma}}$, равное $\frac{\sin 110^\circ}{\sin 120^\circ} = 1,085$, что дает $\frac{\lambda_{\alpha\beta}}{\lambda_{\alpha\gamma}} = 1,085 \times 0,707 = 0,766$

в хорошем соответствии с первым определением.

Эксперименты Ауста и Чалмерса [35] показали, что объемные напряжения не оказывают заметного влияния при определении равновесных углов, и этим подкрепили мнение, что углы зависят только от свободной энергии поверхности раздела. Ауст и Чалмерс отжигали трикристалл олова, в котором тройной стык первоначально не был в равновесии. Кривая *a* на рис. 3.3 пока-

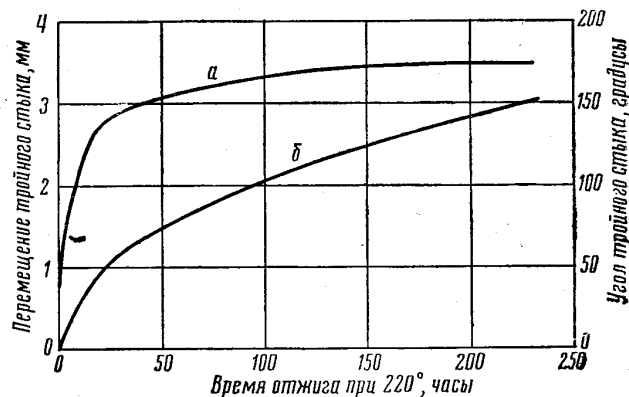


Рис. 3.3. Изменение во времени угла (*a*) и положения точки тройного стыка (*b*) в трикристалле олова, отжигаемом при 220°

зывает изменение во времени одного из углов тройного стыка при отжиге, кривая *b* — перемещение тройного стыка из его первоначального положения в течение того же периода. Угол быстро меняется от своего начального значения до некоторого постоянного. Относительно высокая скорость перемещения места тройного стыка сменяется малой, когда угол не меняется. Если объемное напряжение входит в соотношения напряжений, определяющие угловое равновесие, то это значит, что при перемещении тройной точки оно совершает работу. В тот период, когда угол не меняется, это напряжение должно уменьшаться, поскольку с уменьшением скорости деформации нужное для деформации напряжение убывает. При этом угловое равновесие будет нарушаться, и углы будут меняться. Поскольку они не меняются (в пределах ошибки эксперимента), мы можем заключить, что какой бы то ни было эффект от объемного напряжения лежит в пределах величины ошибки эксперимента.

3. 4. Линейное натяжение стыков границ зерен

Если атомы по границе зерна занимали положения с более высокой энергией, чем атомы внутри зерна, то атомы у стыков границ, находясь под влиянием трех конкурирующих сил вместо двух, находятся в положениях еще более высокой энергии.

На рис. 3.4 дана интерференционная микрофотография поверхности после термического травления. В поле рисунка попа-

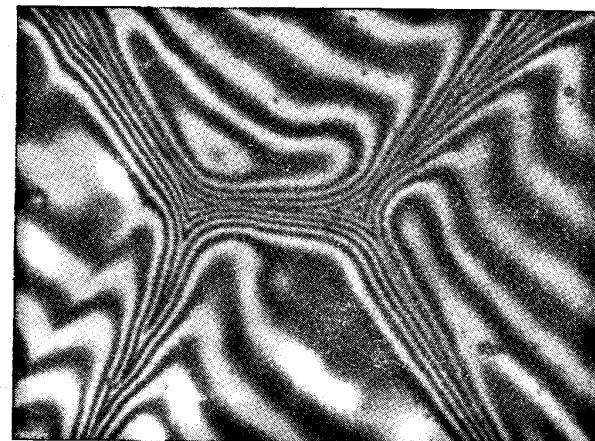


Рис. 3.4. Интерференционная микрофотография поверхности сплава Cu — 3% (вес.) Sb. Линейное натяжение в двух тройных стыках направлено от поверхности внутрь, на что указывают лишние каемки у этих точек. $\times 1000$

ли два тройных стыка, которые примерно на одну длину волны (0,546 мк) ниже уровня дна канавок. Очевидно, линейное натяжение направлено от поверхности внутрь.

Рассчитанное из рис. 3.4 линейное натяжение — порядка одной трети от линейного натяжения в поверхностных рядах атомов тех границ, с которыми стык находится в равновесии. Это значит, что свободная энергия на атом вдоль тройного стыка выше, чем на атом в границе зерна, примерно на одну треть от свободной энергии в поверхностном слое атомов границы.

3. 5. Методы измерения свободной энергии поверхности раздела

Описанный в § 3.3 граничный треугольник сил позволяет найти отношения натяжений в различных границах, но не их аб-

солютные величины. Существуют методы, которыми в принципе можно определить абсолютную величину, но точность их ненадежна.

Измеренные до сих пор немногие абсолютные значения свободной энергии определены главным образом путем сопоставления натяжения границ с натяжением какой-то другой поверхности раздела, которое измерено или может быть измерено с хорошей точностью. Следовательно, для определения натяжения границ привлекаются методы абсолютные, пригодные для других поверхностей раздела, которые не вполне пригодны для границ зерна. Этот параграф состоит поэтому из двух частей: а) методы для границ зерна и б) методы для других поверхностей. Здесь не преследуется цель объяснить, как следует выполнять эксперименты.

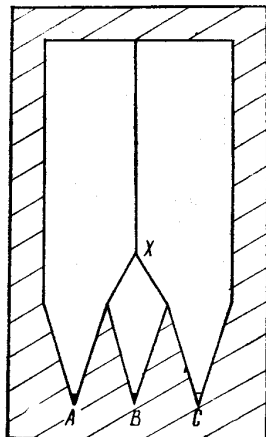


Рис. 3.5. Метод выращивания трикристаллов заданных ориентаций

а. МЕТОДЫ ДЛЯ ГРАНИЦ ЗЕРНА

1. С использованием граничного треугольника сил (§ 3.3)

В сечении измеряются углы α_1 , α_2 , α_3 (рис. 3.1)). По ним с помощью уравнения (3.1) можно определить отношения натяжений. Чтобы применение уравнения (3.1) было обоснованным, плоскость сечения должна быть нормальной к линии стыка трех границ

зерен. Это такая проблема, метод решения которой зависит от цели, для которой производятся измерения.

Первая цель — определить зависимость натяжения границы от разности ориентации зерен, разделяемых границей. Для этой цели Чалмерс [66], Ауст и Чалмерс [35, 36], Данн, Дэниелс и Болтон [37, 67] и Данн и Лионетти [53] выращивали трикристаллы заданной ориентации. Чалмерс и Ауст выращивали свои кристаллы из жидкости примерно таким способом, как показано на рис. 3.5. А, В и С — затравочные кристаллы выбранных ориентаций, которые и образуют около X стык трех зерен заданной ориентации. Данн с сотрудниками выращивал свои кристаллы методом деформации и отжига. После того как в образце подрастут три подходящих кристалла, его скручивают, чтобы получить нужную взаимную ориентацию кристаллов. После этого рост продолжается, пока они не встретятся и не достигнут углового равновесия. При длительном отжиге, как показали эксперименты,

линия стыка (X на рис. 3.5), поскольку она обладает линейным натяжением, переходит в положение, достаточно близкое к нормали к поверхности, так что поправкой можно пренебречь.

Поэтому величины углов, измеренные на полированной поверхности около X, можно подставить в уравнение (3.1). Повторяя в серии опытов ориентации A и B и меняя C, можно использовать границу AB как относительный эталон, в единицах которого можно измерять натяжения AC и BC. Варианты этого метода были использованы в следующих исследованиях. Фулмен [68] и Гесс [69], имея в виду ту же цель, использовали крупнозернистые образцы. Для тройных стыков, где встречались три зерна подходящей ориентации, они измеряли наклон линии стыка по горизонтальному смещению точки тройного стыка на нижней поверхности тонкого образца относительно верхней точки либо по смещению ее после удаления тонкого слоя. Они смогли тогда по углам, измеренным у тройного стыка, рассчитать углы, которые будут в нормальном сечении тройного стыка.

Харкер и Паркер [64] и Смит [65], рассматривавшие среднее (или характеристическое) натяжение (в том смысле, как в § 3.3), использовали обычные микрошлифы. В произвольном сечении линия тройного стыка данного типа (например, B против A/A, рис. 3.2) будет получаться под всевозможными углами к сечению и вместо истинного двугранного угла будет наблюдаться переменный угол, скажем χ . Если измерить много значений χ , то окажется, что наиболее часто повторяющееся из них равно истинному углу b . Это можно показать теоретически и подтвердить экспериментально. На рис. 3.6 OZ — тройной стык, а OX', OP и OP' — следы границ зерен в плоскости, нормальной к нему (т. е. в плоскости XY). ON — нормаль к действительной плоскости микросечения, в которой измеряется угол χ . OX делит угол POP' пополам. Тогда

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{2 \sin b \cos \theta}{(\cos 2\varphi - \cos b) \sin^2 \theta + 2 \cos b} \quad (3.3)$$

На рис. 3.7 отложены частоты значений χ (в интервалах по 5°), рассчитанных по уравнению (3.3) для угла $b=120^\circ$ [65]. На рис. 3.8 приведены частоты, полученные для двугранного угла α -фазы против бета-бета в латуни. Этот двугранный угол 120° , и на обоих рисунках наибольшая частота приходится на 120° . Для других значений истинного угла Смит [65] показал, что наблюдаемые углы дают максимум около истинного значения. Правильно, следовательно, допущение, что если угол действительно устойчиво воспроизводится, то его величина равна углу, наиболее часто наблюдаемому в сечении.

Однако у экспериментального распределения не такой острый пик, как у теоретического. Типичным будет сравнение рисунков

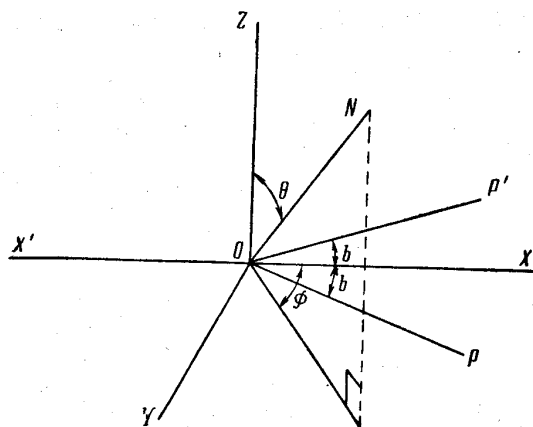


Рис. 3.6. Соотношение между углом в плоскости сечения (нормальной к ON) и углом в плоскости OXY , нормальной к линии тройного стыка OZ

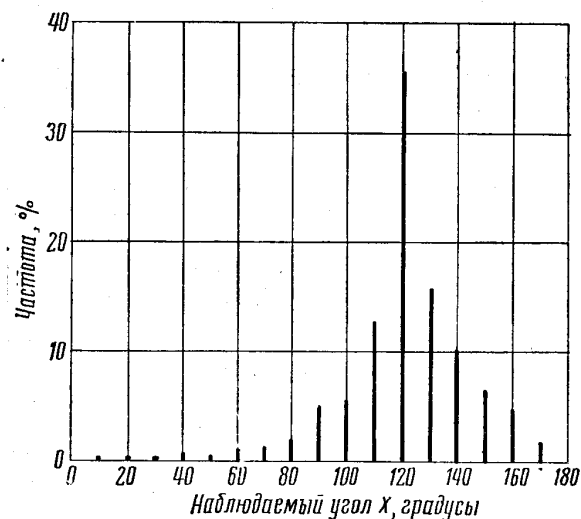


Рис. 3.7. Теоретические частоты значений x , наблюдаемых в произвольном сечении, для истинного угла $b = 120^\circ$. Смит [65]

3.7 и 3.8. Наблюдаемое распределение дополнительно размывается, по-видимому, за счет влияния ориентации разделяемых границ кристаллов на ее натяжение (§ 2.8 и 3.6) и, возможно, за счет влияния ориентации границы по отношению к решетке кристалла (§ 3.6).

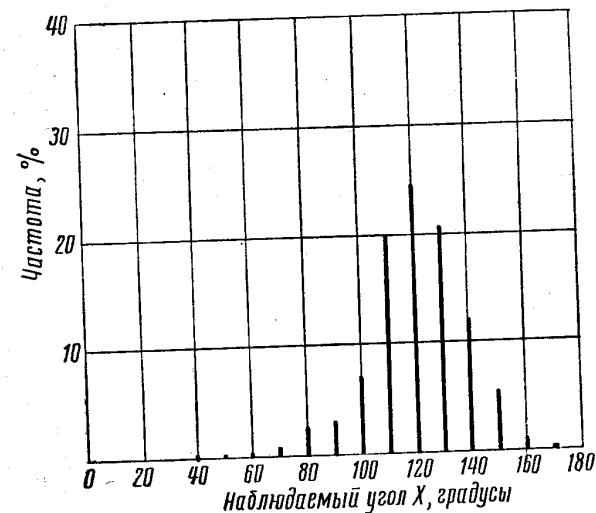


Рис. 3.8. Измеренные частоты угла x , наблюдаемого в произвольном сечении при истинном угле 120° . Латунь, альфа-фаза против бета/бета. Смит [65]

2. Метод термического травления

Когда металлы нагреваются в вакууме или в соответствующей атмосфере, в месте выхода границ зерна на поверхность образуются канавки. Общепринято объяснять образование канавок установлением равновесия свободных энергий границы зерна и свободной поверхности [21]. Показанное на рис. 3.9 положение у поверхности аналогично изображенному на рис. 3.2, и

$$\lambda_B = 2\lambda_S \cos \frac{\alpha}{2}, \quad (3.4)$$

где λ_B — граничная, а λ_S — поверхностная свободная энергия, и α — угол у дна канавки. Уравнение (3.4) основано на допущении о симметричности канавки, а значит, считает границу зерна перпендикулярной к поверхности, а поверхностную свободную энергию — независимой от ориентации. В действительности могут быть очень значительные отклонения от этих условий. Глав-

ной причиной отклонений в большинстве случаев является, вероятно, зависимость поверхностной свободной энергии от кристаллографической ориентации. Возможно, что этот эффект часто достаточно велик, чтобы отвечать за рассеяние измеренных значений.

Угол α можно измерять в сечении или прямо на поверхности методом светового отражения [38], используя гониометрический столик на микроскопе, позволяющем получать освещение узким конусом. Применялся также интерферометрический метод [70]. Он, хотя и привлекателен на первый взгляд (если применять

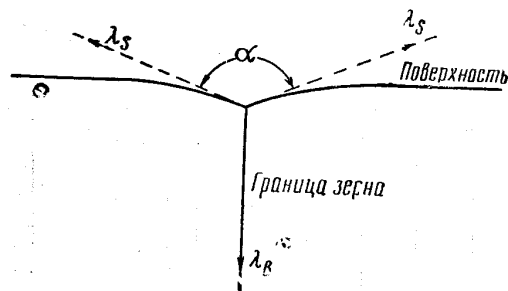


Рис. 3.9. Равновесие между граничной и поверхностной свободной энергией

двухлучевой интерференционный микроскоп, такой как микроскоп Линника), но, по-видимому, ненадежен. Теоретическое рассмотрение наводит на мысль, что острота углов канавок переоценивается¹, и эксперимент подтверждает это. При достаточно широких канавках более надежно, вероятно, пользоваться приборами для измерения чистоты поверхности и затем, относя провалы на пути к соответствующим границам зерна, видимым под микроскопом, делать поправки на угол, под которым след пересекает границу зерна.

Метод термического травления применяют, чтобы связать натяжение границ с поверхностным натяжением, а также чтобы определить изменение натяжения границ зерна в зависимости от разности ориентаций разделяемых ими кристаллов [38]. Для этого приготавлилась серия бикристаллов, на которых был снят ряд соотношений типа (3.4). Допуская поверхностное натяжение λ_s для всей серии постоянным (т. е. допуская, что оно не зависит от кристаллографической ориентации), находили изменение λ_B в зависимости от разности ориентаций кристаллов, разделяемых

¹ Дж. Холден, частное сообщение.

границей. Допущение, что λ_s постоянно, конечно, приближенно (см. § 3.6).

В соответствии с § 3.4 тройной стык границ должен втягиваться внутрь больше, чем границы зерен; у стыка на поверхности будет дополнительная впадина, как показано на рис. 3.4. Натяжение тройного стыка еще не было точно измерено. Сечение его будет выглядеть как на рис. 3.9. Если угол α одинаков для сечений в любых направлениях, то применимо уравнение (3.4).

Хотя все согласны, что канавки при термическом травлении вызваны уравниванием граничного и поверхностного натяжений, есть разные предположения о механизме образования канавок. Первоначальное объяснение Розенгайна и Ивзна [71], будто канавки образуются вследствие большой летучести границ зерна, сейчас не принимается, отчасти потому, что в сечении граничных канавок видно, как поверхности зерен встречаются в границе под острым углом. Существует противоположное мнение — что они образуются пластической деформацией под действием сил поверхностного и граничного натяжений. Это предположение подтверждается следующим наблюдением: по обе стороны канавки есть валики (см. рис. 3.4). Считается, что они образуются в тех местах, куда переходит металл, удаленный из канавки. Если бы металл удалялся испарением, никакие валики не должны были бы образовываться. При высокой температуре и низких приложенных напряжениях пластическая деформация осуществляется, вероятно, диффузией.

Два предыдущих метода дают только относительные значения натяжения границ зерна. Три приводимых ниже метода дают абсолютные величины.

Томпсон [73] определял свободную энергию границы между Fe и Fe₃C из разности растворимости углерода, определенной по электросопротивлению двух образцов стали, подвергнутых термической обработке для получения крупных карбидов (один образец) и очень мелких карбидных частиц (второй образец). Подстановка этой разности растворимостей в термодинамическую формулу, связывающую растворимость, размер частиц и энергию поверхности раздела (параграф 3.10), дает для последней 1350 эрг/см². (Это значение, вероятно, высоко.). Это было первое измерение свободной энергии границы зерна, и прошло двадцать восемь лет, прежде чем получили другие абсолютные значения.

Энергия поверхности раздела важна для теории образования зародышей. Можно, в принципе, рассчитать энергию поверхности раздела, если известны другие величины. Этим путем Фишер, Холломон и Тернбалл [74] определили энергию поверхности раздела аустенит — мартенсит в 24 эрг/см². Следует помнить, что таким способом определяется энергия поверхности раздела, когда

частицы новой фазы очень малы. Она может отличаться от той, какая будет, когда частицы вырастут [75] (см. § 2.11). Те же авторы применяли этот метод для определения свободной энергии поверхности раздела твердое тело — жидкость [76]. Этого случая указанное ограничение не касается.

Предполагалось, что энергию границ зерна можно определить по величине энергии, высвобождающейся при росте зерна [72], если допустить, что она получается от сокращения поверхности границ. В этом случае надо измерять очень небольшие количества тепла. Например, при зерне размером в 0,01 мм и энергии границ зерна 500 эрг/см^2 энергия границ на один моль металла будет около 0,1 кал. Однако такие измерения вполне возможны¹, и метод будет самым прямым.

6. МЕТОДЫ ДЛЯ ДРУГИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

1. Метод капель

Этот метод может применяться только когда есть неполное смачивание. В этом случае помещенная на твердую поверхность капля жидкости не растекается, и натяжения трех поверхностей раздела, разделяющих твердую фазу, жидкую фазу и пар, образуют треугольник сил. По углам между поверхностями можно с помощью уравнения (3.1) определить отношения натяжений. Углы измеряются после охлаждения в сечении, проходящем через каплю и твердое тело. В одном случае [79] сочли необходимым учесть поправку на искажение, возникающее при остывании.

2. Метод нулевой ползучести

Фольга [80, 81] или тонкая проволока [82], нагретая до достаточно высокой температуры, будет сокращаться за счет действия поверхностной свободной энергии. Подвешивая груз и определяя нагрузку, которая только предупреждает сжатие, можно измерить свободную энергию поверхности. Это, конечно, абсолютный метод.

При выводе методом виртуальных перемещений соответствующего уравнения, связывающего уравновешивающую нагрузку с поверхностной свободной энергией, надо рассматривать четыре члена: а) работу, совершаемую грузом при, скажем, небольшом растяжении проволоки; б) работу осевых сил против поверхностного натяжения; в) работу поверхностного натяжения

¹ Нистрем [77], использовавший разработанные Борелиусом с сотрудниками методы, приводит для сплавов Pb-Sn кривую, снятую при 137° С, где тепловыделение в 0,01 вт (0,002 кал/сек) представляет значительную величину. Кларбаф и др. [78] сообщают об измерениях тепловыделения в 0,1 кал/г (5 кал/моль) в районе температур 200—400° с точностью 5%.

в поперечном направлении (поскольку при растяжении фольга или проволока в поперечном направлении сжимается); г) работу сил натяжения границ зерна, если меняется площадь границ. Допускается, что нет другого сопротивления пластической деформации, кроме того, которое оказывают натяжения свободной поверхности и границ зерна (т. е. допускается, что нет объемного сопротивления). Это справедливо для бесконечно малой скорости деформации, что можно допускать в методе виртуальных перемещений. Если l — длина, w — ширина, t — толщина фольги и δA — уменьшение площади границ зерна, сопровождающее удлинение δl , то уравновешивающая сила p дается уравнением

$$p \delta l = \lambda_S (w + t) \delta l - \lambda_B \delta A, \quad (3.5a)$$

где λ_S — поверхностная свободная энергия, а λ_B — свободная энергия границы зерна.

Если зерна имеют такую толщину, что проходят сквозь всю фольгу, общая длина границ зерна, пересекающихся с поверхностью, будет $\frac{\pi l w}{2d}$, где d — средняя величина зерна, вычисленная по методу секущих (см. § 4.9). Отсюда можно легко вывести $\frac{\delta l}{\delta A}$. Если границы нормальны к поверхности, общая площадь границ зерна $A = \frac{\pi l w t}{2d}$.

Подставляя отсюда δA в (3.5a), получим

$$p = \lambda_S (w + t) - \lambda_B \frac{A}{l}. \quad (3.5b)$$

Уравнение (3.5b) можно решить, если из других источников известно $\frac{\lambda_S}{\lambda_B}$.

Для проволоки длиной l и радиусом r при n зернах на 1 см (каждое зерно занимает все сечение проволоки):

$$p = \lambda_S \pi r - \lambda_B n \pi r^2. \quad (3.6)$$

Оба уравнения — (3.5) и (3.6) — имеют вид:

$$p = \lambda_S \frac{z}{2} - \lambda_B \frac{A}{l},$$

где z — периметр поперечного сечения образца.

Пренебрежение граничным членом дает в типичных случаях ошибку в λ_S около 10%. Сделав два измерения на образцах с различными соотношениями размеров или с разной величиной зерна, можно, в принципе, определить λ_S и λ_B без дополнитель-

ных данных, но поскольку член с λ_B мал по величине, определение λ_B не будет таким точным, как λ_S . В последние годы фольге предпочитают проволоку, но на фольге чувствительность метода выше, потому что ее можно сделать тоньше, а это позволяет вести измерения до более низких температур.

3. Определение по уровню в капиллярах

Этот общеизвестный метод использован Ван Влакком [83] для абсолютного определения поверхностного натяжения между жидкой медью и жидким сульфидом меди. В сплаве, содержащем железо, медь и сульфид меди, он последовательно измерил двугранные углы железа против границы $\text{Cu} - \text{CuS}$, жидкой меди против $\text{Fe}_2 - \text{Fe}$ и жидкого сульфида меди против $\text{Fe}_2 - \text{Fe}$ и отсюда получил относительные натяжения поверхностей раздела. Абсолютные значения получены из них по известной абсолютной величине натяжения поверхности раздела Cu (жидкая) — CuS . Это хороший пример окольного пути, которым надо идти, чтобы получить абсолютные значения натяжений границ зерна.

4. Метод измерения теплоты растворения порошка

Измеряя превышение теплоты растворения порошка над теплотой растворения куска металла той же массы или определяя разность теплот растворения равных масс порошков с разными размерами частиц, можно непосредственно получить поверхностную энергию, поскольку общая площадь поверхности порошка известна. Этот метод дает не свободную, а полную энергию. Фрикке и Мейер [84] нашли, что порошок золота с частицами диам. около $100 \text{ \AA}$ выделяет при растворении в соляной кислоте тепла примерно на $1,1 \text{ кал/моль}$ больше, чем сплошной кусок золота. Поскольку деформации решетки рентгенографически не обнаруживались, авторы допустили, что вся эта избыточная энергия была поверхностной, и рассчитали отсюда, что поверхностная энергия равна 670 эрг/см^2 (по-видимому, низкое значение — см. табл. 3.2).

Для измерения этим методом энергии границ зерна требуется более высокая техника, поскольку, как выяснено выше, в одном моле металла с зерном величиной в $0,01 \text{ мм}$ и граничной энергией 500 эрг/см^2 заключено всего около $0,1 \text{ кал}$ энергии границ зерна. Однако это кажется доступным для современной калориметрии¹.

¹ См. примечание на стр. 58.

5. Метод измерения эдс порошка

Свободная энергия поверхности должна проявляться в более высоком электродном потенциале порошка по сравнению со сплошным образцом из того же материала. Это предположение подтверждается экспериментом. Если порошок дает потенциал на P в выше, чем кусок металла, то поверхностная свободная энергия в эрг/см^2 будет (см. § 3.10):

$$F_s = \frac{Pjfr}{2V}, \quad (3.7)$$

где r — радиус частиц;

f — электрохимический эквивалент Фарадея ($96\,500 \text{ кулон/г-атом}$);

v — валентность;

j — коэффициент перевода джоулей в эрги ($1 \text{ джоуль} = 10^7 \text{ эрг}$);

V — объем на моль.

При постоянном составе и давлении энтропия поверхности¹

$$\Delta S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{ivf}{2V} \frac{\partial P}{\partial T}, \quad (3.8)$$

где T — температура.

Отсюда энтропию поверхности можно определить, измеряя температурный коэффициент разности потенциалов. Хюттиг с сотрудниками [85] измерял электродный потенциал порошка меди относительно медной проволоки. В зависимости от режимов приготовления, влиявших на размер частиц, получались потенциалы в $25-50 \text{ мв}$. Авторы не определяли размера частиц и не могли поэтому рассчитать значения на единицу площади. При любых условиях этот метод не даст точных результатов по ряду причин. Одна из них состоит в том, что для точного применения уравнения (3.7) все частицы должны быть сферами одинакового радиуса; другая определяется тем, что Хюттиг с сотрудниками получал потенциал до 50 мв ; это соответствует радиусу частиц менее 10^{-6} см ; а для столь малых частиц поверхностная свободная энергия будет, вероятно, зависеть от размера частиц.

Кроме того, при использовании двух последних методов измеряют свободную энергию поверхности раздела металл — раствор. Она может отличаться от энергии поверхности металл — вакуум или, более строго, металл — пары металла. К этому вопросу имеет отношение и § 3.7.

¹ См., например [56], стр. 12.

3. 6. Влияние ориентации на свободную энергию поверхности раздела

Чтобы задать полностью ориентацию границы между двумя кристаллами, нужно пять величин: три — для определения разности ориентаций кристаллов и две — для определения направления границы относительно одного из кристаллов. Чтобы избежать путаницы, для второй из этих составляющих, определяющих полную ориентацию границы, в книге везде будет применяться термин *направление*.

Следует ожидать, что на энергию границы влияет разность ориентаций разделяемых ею кристаллов и ее направление. Ни та, ни другая зависимость не изучена достаточно, чтобы представить, хотя бы для одного металла, энергию как функцию пяти параметров ориентации. Однако измерений и наблюдений сделано достаточно, чтобы показать, что вне определенных интервалов ориентаций и направлений оба эффекта малы. Влияние разности ориентаций изучалось на олове [35], свинце [36], кремнистом железе [53, 37] и серебре [38]. Результаты показаны на рис. 3. 10, а, б, в.

Каждая серия измерений выполнена на образцах, имевших зерна с общей осью. Натяжение границы зерна определялось в функции относительного поворота около этой оси. Нулевая разность ориентаций означает, таким образом, единый кристалл без границы. Натяжения измеряли не абсолютные, а относительные, в долях натяжения принятого в работе за стандартное, как описано в параграфе 3. 5. Общие оси указаны на рис. 3. 10. Это те же данные, что в несколько ином виде представлены на рис. 2. 12 для проверки формы кривой, предсказываемой дислокационной теорией.

Все семь кривых имеют одинаковую общую форму: у нулевой разности ориентаций они довольно круто поднимаются от нуля и выравниваются до примерно постоянного значения. Кривые для сплава Fe-Si и для серебра как будто указывают, что натяжение границы зерна может за определенной разностью ориентаций снова спадать. Однако точность экспериментальных точек недостаточна, чтобы утверждать это определенно. В семи сериях результатов есть также два заметных различия: 1) разориентировка, при которой прекращается начальный подъем, для каждого случая разная; особенно мала она для олова (7°); 2) интересно, что в сплаве Fe-Si, а также и в серебре границы зерна, соответствующие равной угловой разориентировке, но относительные разных осей, имеют разные натяжения.

Некоторые количественные данные о влиянии направления границы на ее натяжение были получены Фриделем, Кюллити и Крюссаром [45] для алюминия (чистотой 99,99%). Они отжигали

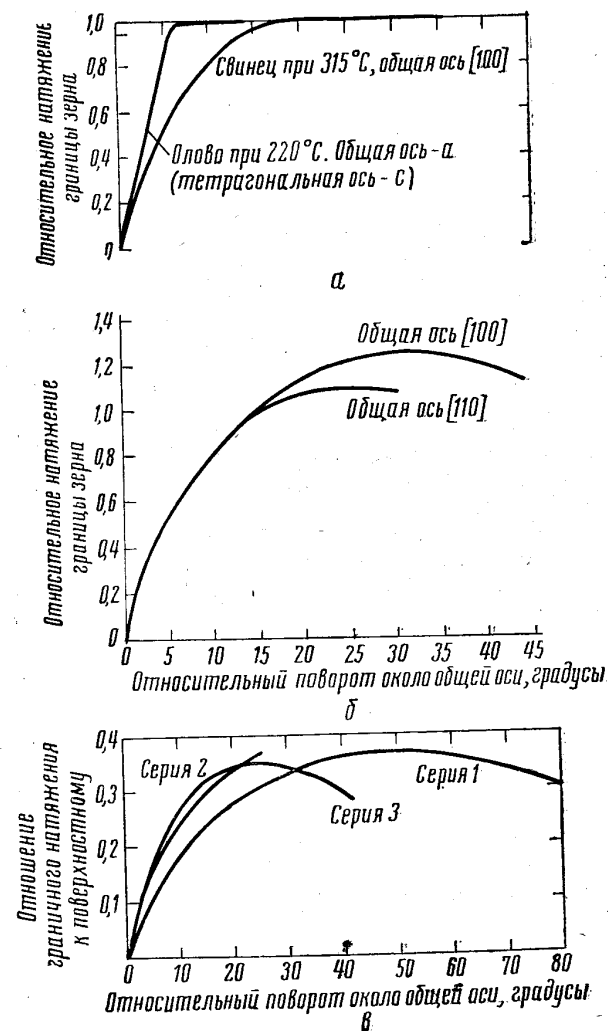


Рис. 3. 10. Изменение натяжения границы зерна с разориентировкой кристаллов, прилегающих к ней:

а — Sn и Pb; б — Fe + 3,3% (вес.) Si, отожженное при 1400° в аргоне; в — спектрально чистое серебро, отожженное при 900° в азоте. Серии 1, 2, 3 — для относительных поворотов около разных общих осей, ни одна из которых не имела низких индексов

тонкий поликристаллический образец длительное время при высокой температуре (до 16 дней при 640°), чтобы дать границам зерна возможность принять направления с наименьшей свободной энергией. Границы проходили через всю толщину образца и были нормальны к поверхности, так что следы их на поверхности полностью определяли их направление. Наблюдалось, что границы между кристаллами с достаточно близкими ориентациями принимали любое направление, если разность ориентаций была меньше, примерно 7° ; при большей разности ориентаций они стремились расположиться в плоскости симметрии (если таковая имелаась). Однако обычные границы с большим углом («банальные стыки»), для которых не должно быть плоскости симметрии, не принимали каких-либо особых направлений. Из измерений углов тройных стыков нашли, что обычные границы зерна имеют всегда одинаковое натяжение (что подтверждает данные Смита с сотрудниками) и что границы в плоскости симметрии имеют натяжение в три четверти от натяжения в обычных границах. Когда разделяемые границей кристаллы приближаются к совпадению по плоскостям (100) (положение монокристалла), (110) или (111), натяжение стремится к нулю. Но при разориентировке в 10° относительно такого положения совпадения оно составляло 0,6 от натяжения обычной границы. Это означает, что на графике свободной энергии в функции разности ориентаций есть глубокие и острые пики около этих положений. Следующие качественные наблюдения также указывают на влияние направления границы на ее свободную энергию. Огилви [86] нашел, что в алюминии и α -латуни определенные границы зерен пересекаются возникающими при пластической деформации полосами скольжения. Для этого, несомненно, требуются благоприятные ориентационные соотношения между рассматриваемыми зернами. Огилви считает, что необходимо также благоприятное направление границы, поскольку, как он нашел, при пластической деформации после длительного отжига полосы скольжения пересекают относительно большее число границ зерен. Из этого он заключил, что границы зерна постепенно устанавливались в положения с низкой энергией. Форсис с сотрудниками [87] наблюдал, что на изогнутых границах зерна выделение может идти не везде, а только на участках, лежащих в определенных направлениях. Аналогичный эффект имеется и для равновесных сегрегаций. Эти факты указывают на влияние направления границы зерна на ее свободную энергию. Ахтер и Смолуховский [88] нашли, что оси [100] всех столбчатых кристаллов в медных отливках приблизительно параллельны продольной оси. Поэтому в поперечном сечении будут лежать две другие оси [100] каждого зерна. В этом сечении для каждой границы зерна заметна тенденция стать под углом 45° относительно оси [100] одного из раз-

деляемых ею зерен. Это наводит на мысль, что энергия границы зерна минимальна, когда граница параллельна плоскости (110) одного из зерен.

Совершенно ясно, что направление границы двойника должно влиять на ее энергию. Убедительное доказательство этому дает термическое травление поверхности меди. Границы зерна и некогерентные (т. е. несопряженные) границы двойников, обладающие высокой энергией (например, когда двойник оканчивается внутри кристалла), выстраиваются как канавки, а когерентные границы двойников — нет. Однако когда граница двойника отклоняется от плоскости сопряжения, т. е. плоскости (110) всего на один-два градуса, она травится подобно границам зерна.

Эти наблюдения показывают, что существует влияние направления границы на ее свободную энергию. В случае границ, близких к двойниковым, это, вероятно, очень сильный эффект. Существование такого эффекта делает негодным простой граничный треугольник сил, поскольку кроме натяжения каждой границы, надо принимать во внимание тенденцию границ повернуться в положение минимальной энергии. Применим к показанному на рис. 3.11 тройному стыку метод виртуальных перемещений, предположив, что стык смещается параллельно направлению λ_1 на небольшое расстояние (от O к N). Граница λ_2 поворачивается около P' . При этом энергия, связанная с направлением границы, меняется на

$$-P'P \frac{\partial \lambda_2}{\partial \alpha_3} \frac{NP}{P'P} = -ON \sin \alpha_3 \frac{\partial \lambda_3}{\partial \alpha_3}$$

(считая изменение α_3 положительным при повороте λ_2 по часовой стрелке). Эта граница также укорачивается на $OP = -ON \cos \alpha_3$. Подобные же изменения происходят с границей λ_3 . Граница λ_1 удлиняется на ON . Приравняв общую совершенную работу к нулю, имеем:

$$\lambda_1 + \lambda_2 \cos \alpha_3 + \lambda_3 \cos \alpha_2 - \frac{\partial \lambda_2}{\partial \alpha_3} \sin \alpha_3 + \frac{\partial \lambda_3}{\partial \alpha_2} \sin \alpha_2 = 0. \quad (3.9)$$

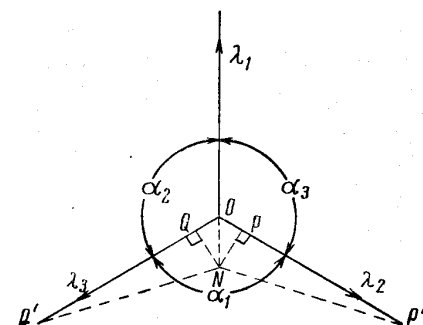


Рис. 3.11. Если свободная энергия границ зависит от направления, при перемещении тройного стыка от O к N надо учитывать поворот границы $P'O$ к $P'N$ и $Q'O$ к $Q'N$

Аналогично, рассматривая бесконечно малые смещения вдоль λ_2 и λ_3 , получим:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_2 + \lambda_1 \cos \alpha_3 + \lambda_3 \cos \alpha_1 - \frac{\partial \lambda_1}{\partial \alpha_3} \sin \alpha_3 + \frac{\partial \lambda_3}{\partial \alpha_1} \sin \alpha_1 &= 0 \\ \lambda_3 + \lambda_1 \cos \alpha_2 + \lambda_2 \cos \alpha_1 - \frac{\partial \lambda_1}{\partial \alpha_2} \sin \alpha_2 + \frac{\partial \lambda_2}{\partial \alpha_1} \sin \alpha_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

(Во всех случаях положительное направление вращения принято по часовой стрелке). Если направление границы значительно влияет на ее натяжение, уравнение (3.1) заменяется уравнением (3.9).

Поскольку производные по направлению не измерялись, уравнения (3.9) не имеют пока практической ценности. Однако в общем производные по направлению, по-видимому, малы (поскольку об этом можно судить по качественным доказательствам). Исключение составляют границы двойника, для которых производные должны быть очень большими. Однако, если допустить, что при встрече границы двойника с границей зерна две другие ветви тройного стыка имеют малые производные энергии по направлению, то осложнений, вносимых производными по направлению, можно избежать [90], приводя натяжения к оси, параллельной границе двойника. Тогда первое уравнение упрощается к виду:

$$\lambda_1 + \lambda_2 \cos \alpha_3 + \lambda_3 \cos \alpha_2 = 0, \quad (3.10)$$

где λ_1 — для границы двойника.

Свободная энергия наружных поверхностей может, несомненно, значительно меняться в зависимости от кристаллографических индексов поверхности. Это показано экспериментально [91] и теоретически [92, 93].

В то же время Херринг [59] показал, почему полосчатость, которая иногда возникает на полированной поверхности кристалла после нагрева, не образуется на поверхности любой ориентации. Можно полагать, что этот факт указывает на изменение свободной энергии поверхности в зависимости от ориентации. С другой стороны, когда пользуются при измерении поверхностным натяжением как относительным критерием, такое изменение полагают равным нулю.

Брукс [75] дал для поверхности количественную оценку производной по направлению с целью согласовать результаты двух измерений натяжения границы двойника в меди. Он нашел, что результаты согласуются, если производная по направлению для рассматриваемой поверхности (параллельной $\{110\}$) будет $0,85 \cdot 10^{-4} \lambda_s$ дин/см.градус, где λ_s — свободная энергия поверхности. Приняв λ_s равным $1 \cdot 460$ эрг/см² (см. § 3.8),

получим производную по направлению равной $0,124$ эрг/см²градус. Влияние этой очень малой величины будет, как правило, совершенно теряться среди других экспериментальных ошибок. Однако, если исходить из аргументов Херринга [59] и частой асимметрии граничных канавок, представляется, что эффект часто должен быть много больше этого.

3. 7. Влияние примесей на свободную энергию поверхности раздела

Следовало ожидать, что примеси или второй элемент будут влиять на свободную энергию поверхности раздела на том, например, основании, что атомы большего размера, чем у растворителя, замещая последние, будут способствовать заполнению неплотностей у границы, а атомы меньших размеров будут содействовать снятию сжимающих напряжений. Однако есть только два примера количественных измерений. Оба получены сопоставлением свободных энергий границы зерна и поверхности по измерениям углов канавок термического травления. Буттнер, Функ и Удин [94] методом нулевой ползучести нашли, что поверхностная энергия серебра в атмосфере гелия при 930° равна 1140 дин/см. Они полагали, что поверхность не адсорбирует гелия, и потому в эксперименте измерена свободная энергия чистой поверхности. В атмосфере кислорода свободная энергия падала до 400 дин/см. Это указывает на адсорбцию кислорода, которая, как рассчитал Буттнер с сотрудниками [95], доводит его содержание примерно до одного атома на атом серебра на поверхности. Буттнер [96] нашел при этом, что термическое травление в гелии и кислороде дает почти одинаковые канавки. Это показывает, что отношение граничной свободной энергии к поверхностной в обоих случаях одинаково. В соответствии с этим свободная энергия границы, насыщенной кислородом, будет всего $450/1140 \approx 0,4$ от «чистой» границы. Бейли и Уоткинс [97] нашли, что при термическом травлении меди в атмосфере паров свинца углы канавок были много больше, чем при травлении в водороде или аргоне. Допустив, что свободная энергия границы зерна была в обоих экспериментах одинакова, они получили отношение свободных энергий поверхности меди в парах свинца и в водороде или аргоне, которое согласовывалось с другими измерениями. Отсюда они заключили, что свинец не влияет на энергию границ зерна меди. Это может быть оттого, что атомы свинца слишком велики, чтобы заметно растворяться в меди.

Косвенным доказательством возможности сильного влияния примесей может быть то, что такие эффекты найдены в жидких металлах. Влияние серы на поверхностное натяжение жидкой

меди дает величины того же порядка, что детергентов—для воды [98]. Подобные же сведения были опубликованы о свинце в цинке и о влиянии калия и натрия на поверхностное натяжение между жидким свинцом и жидким цинком [99].

3. 8. Измеренные значения свободной энергии поверхностей раздела

В табл. 3.1—3.3 собраны известные значения свободной энергии поверхностей раздела. Табл. 3.1 дает абсолютную свободную энергию поверхностей раздела, табл. 3.2 — абсолютную свободную энергию поверхностей и таблица 3.3 — известные относительные значения свободной энергии тех поверхностей раздела, для которых абсолютные значения не определялись. За нулевой уровень свободной энергии в табл. 3.1 и 3.2 принята энергия в объеме материала. В таблицы включены все найденные значения, несмотря на то, что некоторые из них подвергались критике. Например, Удин [100] критиковал определение свободной энергии поверхности золота Александером с сотрудниками на том основании, что эти авторы нагревали свои проволоочные образцы золота в никелевых трубках, создавая более сложное поверхностное равновесие с участием паров никеля, которое могло отличаться от истинного равновесия золото — пары золота.

Функ, Удин и Вульф [101] подчеркивают, что важно поддерживать равновесие между поверхностью и паром. При попытке определить свободную энергию поверхности серебра при нагревании в вакууме они получали невоспроизводимые результаты и связывают это с тем, что давление паров серебра поддерживалось в опыте столь малым, что равновесие не достигалось. При проведении эксперимента в атмосфере инертного газа столкновения испаряющихся атомов с атомами газа обеспечивали их возвращение к поверхности металла в количестве, достаточном для поддержания равновесия. Почти при всех определениях свободной энергии границ зерна, приведенных в табл. 3.1 и 3.2, влиянию ориентации не уделялось много внимания. Обычно измерялся наиболее часто встречающийся двугранный угол или угол канавки. Этим, вероятно, объясняется, что полученные и приводимые в табл. 3.1 и 3.3 значения относятся к более или менее горизонтальной части кривых того типа, которые представлены на рис. 3.10.

Значения, приведенные в табл. 3.1 и 3.2, укладываются в некоторого рода последовательность, которую можно было ожидать: например, они убывают с понижением точки плавления или упругих констант. Так, свободная энергия границы

зерна в меди выше, чем в серебре, а эта в свою очередь выше, чем в свинце или олове.

Табл. 3.1 показывает, что отношение свободной энергии когерентной границы двойника к свободной энергии границы зерна для алюминия равно 0,21, что примерно в шесть раз больше соответствующего отношения для меди. Этим, вероятно, объясняется, почему двойники во множестве встречаются в меди, но редки в алюминии.

Свободные энергии поверхностей раздела малы по сравнению со свободными энергиями химических реакций. Это, конечно, потому, что в границу входит лишь тонкий поверхностный слой. Более сравнимой с энергиями химических реакций будет свободная энергия на атом. Если принять, что свободная энергия поверхности раздела распределена на три атомных слоя, то при свободной энергии 1000 эрг/см^2 и атомном диаметре $2,5 \text{ \AA}$, свободная энергия на атом будет $0,13 \text{ эв} = 3000 \text{ кал/моль}$.

Смит [102] обратил внимание на следующее из табл. 3.3. эмпирическое правило: поверхность раздела между разными фазами имеет свободную энергию, почти всегда меньшую, чем поверхность раздела между зернами любой из этих фаз. Он показал, что это правило важно для микроскопического строения металлов (см. § 4.5). Смит доказал, что если атомы в разных фазах имеют разное число ближайших соседей, граничащие фазы могут быть когерентны, так что любой атом каждого сорта будет иметь свойственное ему число ближайших соседей за счет того, что граница может отклоняться от строго плоской поверхности на одно межплоскостное расстояние. Если же атомы обеих фаз имеют одинаковое число ближайших соседей, то существование нарушений типа дислокаций ограничивается. Он предполагает, что описанное выше размещение дает меньшую свободную энергию. Однако неправдоподобно, чтобы это было полным объяснением, так как в тех немногих изученных случаях, когда атомы в разных фазах имеют одинаковое число ближайших соседей, правило все-таки соблюдается. Альтернативное объяснение: когда имеются атомы разных типов, возможно лучшее сопряжение по границе. Оно также неудовлетворительно, так как правило соблюдается и тогда, когда каждая из фаз содержит атомы больше, чем одного типа.

Немногие измерения температурного коэффициента свободной энергии поверхности, несомненно, выполнены в условиях соответствующих равновесию, при которых коэффициент равен энтропии поверхности; из уравнения

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S \quad (3.11)$$

можно рассчитать поверхностную энергию ΔE (T — абсолютная температура, ΔS — энтропия поверхности).

В табл. 3.4 даны значения трех указанных величин для трех металлов (медь, золото и серебро), у которых измерялись температурные коэффициенты. Указываемая температура является средней для охватываемого в каждом случае интервала измерений. Надо заметить, что температурные коэффициенты, определяемые из опытов с нулевой ползучестью, дают значения «с наилучшим соответствием». Измерения, выполненные при различных температурах, дают более значительный разброс относительно средней прямой. Поскольку для табл. 3.4 использован наклон этой прямой, точность приведенных значений вряд ли высока. Для однокомпонентных систем¹ энтропия поверхности раздела просто соответствует той, которая возникает в результате различия в частотах колебаний атомов у поверхности раздела и в массе зерна [56]. Для многокомпонентных систем [56] в значение энтропии поверхности раздела также входит изменение энтропии от изменения с температурой отношений граничных концентраций к концентрациям внутри зерна. Более подробно это обсуждается в § 5.10 и 5.11.

3. 9. Температурная зависимость свободной энергии поверхности раздела

О температурном коэффициенте свободной энергии границы зерна нет надежных экспериментальных данных. Порядок его величины можно определить двумя путями: во-первых, это должна быть величина одного порядка с температурным коэффициентом свободной энергии поверхности твердого тела, т. е. согласно табл. 3.2 около $\frac{1}{2}$ эрг/см²·град. Во-вторых, его можно получить из аналогии между границей зерна и слоем переохлажденной жидкости. Превышение свободной энергии переохлажденной жидкости над энергией твердого тела зависит от температуры практически линейно. Превышение ΔF связано с температурой T уравнением

$$\Delta F = (\text{скрытая теплота}) - 2,2T.$$

Постоянная 2,2 пригодна для большинства металлов, если энергия исчисляется на моль [103]. Если подставить значение скрытой теплоты (обычно около 2500 кал/моль) и перевести в эрг/см², то для жидкого слоя меди толщиной в 3 атома это со-

¹ Т. е. для границ зерна в абсолютно чистом металле или для свободной энергии поверхности такого металла, измеренной в условиях, обеспечивающих истинное равновесие между металлом и его парами (в экспериментах последнего типа в атмосфере инертных газов — постольку, поскольку газ действительно инертен).

ставит:

$$\Delta F \approx 950 - 0,7T \approx 0,7(T_{пл} - T),$$

где $T_{пл}$ — температура плавления.

Аналогия дает, таким образом, температурный коэффициент — 0,7 эрг/см²·град, что хорошо согласуется с выведенным выше. Таким образом, температурный коэффициент свободной энергии границы зерна весьма мал. Это принимается большинством авторов без оговорок. Экстраполяция (с учетом этого малого температурного коэффициента) измеренных значений свободной энергии границ зерна к точке плавления показывает, что они падают всего примерно на 50 эрг/см².

Интересно отметить, что свободная энергия границы зерна, рассчитанная из модели переохлажденного жидкого слоя, оказывается в хорошем соответствии с экспериментальными значениями для обычных границ зерна. Это говорит в пользу такой модели для обычной границы зерна. Модель представляет свободную энергию в виде суммы: (энергия переохлажденного жидкого слоя толщиной в 3 атома) + 2 (энергия поверхности раздела жидкость — твердая фаза). Для меди при 850° первый член предыдущего уравнения равен 150 эрг/см², а второй 2×177 эрг/см² (из табл. 3.1), в результате получается 500 эрг/см², что сравнимо с экспериментальным значением (около 650 эрг/см²). Поскольку необходимая для плавления переохлажденного слоя энергия составляет небольшую часть от полной, в расчете предполагается, что разность между свободными энергиями твердой и расплавленной границы будет мала вблизи объемной точки плавления. Смит [102] нашел для некоторых сплавов, что это так и что равновесие можно сместить в любую сторону малыми изменениями состава (см. § 4.5). Сюда же относится вопрос: плавятся ли границы зерна в абсолютно чистых металлах ниже объемной температуры плавления? Это сомнительно (обсуждается в § 4.7).

3. 10. Термодинамические формулы для малых частиц

За счет избытка свободной энергии поверхности раздела давление паров, растворимость и э. д. с. малых частиц больше, а точка плавления ниже, чем для больших масс. В этом параграфе приводятся соответствующие формулы.

Формулу, связывающую давление паров и размер частицы, можно вывести [104] из рассмотрения цикла, в котором данное количество вещества обратимо испаряется с плоской поверхности, сжимается до давления, соответствующего равновесию с малыми частицами, и конденсируется на них. Приравнявая

совершенную при сжатии работу и свободную энергию вновь созданной поверхности, получим

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2FV}{xRT r}. \quad (3.12)$$

Здесь F — поверхностная свободная энергия на единицу площади, эрг/см²; x — коэффициент для перевода эргов в калории ($4,8 \cdot 10^7$); p_∞ и p_r — давления паров над плоской поверхностью и над сферической поверхностью радиуса r соответственно; V — объем на моль, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Та же формула при замене давления паров на концентрации (105):

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2FV}{xRT r}. \quad (3.13a)$$

Уравнения (3.12) и (3.13a) применимы для сферических поверхностей и допускают, что энергия поверхности раздела не зависит от ее направления. Это верно для жидкостей, и как мы видели, недалеко от истины и для твердых тел. Частицы выделений в металлах имеют часто форму дисков. Тогда концентрация будет наибольшей по контуру диска, где поверхность цилиндрическая. В этом случае должен быть опущен множитель 2 в уравнениях (3.12) и (3.13a). Получается [106]:

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{FV}{xRT r}. \quad (3.13b)$$

Для $F = 1000$ эрг/см², $V = 10$ см³ и температуры 500° С уравнение (3.13a) дает

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{1,6 \cdot 10^{-7}}{r},$$

или увеличение растворимости на 10% для частиц радиусом $1,6 \cdot 10^{-6}$ см. В металлургии с частицами таких размеров встречаются часто. Радиус контура дискообразных частиц может быть много меньше. При применении уравнений (3.12) — (3.13) допускается, что кривизна не влияет на свободную энергию поверхности. Это, вероятно, справедливо для частиц с радиусом больше, чем примерно 10^{-6} см. [104]. Вследствие того, что растворимость малых частиц выше, чем больших, при отжиге малые частицы растворяются и вновь осаждаются на больших, что ведет к увеличению размера частиц. В том месте, где поверхность большой частицы резко изгибается, растворимость выше, чем возле более плавного изгиба. Поэтому большие частицы приближаются в процессе роста к более правильным сферам.

Соотношение между э. д. с. и размером частиц можно вывести аналогичным образом. Предположим, что n сферических частиц каждая радиусом r растворяются на глубину dr и вновь осаждаются на плоскую поверхность. В этом процессе генерируется э. д. с. P . Потеря поверхностной свободной энергии равна полученной электрической энергии, так что

$$\delta(4\pi r^2 n F) = j v f P 4\pi r^2 dr \frac{n}{V},$$

что дает

$$\frac{2FV}{j \cdot v f \cdot r} = P, \quad (3.14)$$

где f — электрохимический эквивалент Фарадея (96500 кулон/г-атом);

v — валентность;

j — множитель для перевода джоулей в эрги (1 джоуль = 10^7 эрг);

F (в эрг/см²) — свободная энергия поверхности раздела между частицей и электролитом.

Для валентности, равной единице, поверхностной свободной энергии 1000 эрг/см² и объема 10 см³/моль $P = 2$ мв, если радиус частицы 10^{-5} см, и 20 мв, если радиус 10^{-6} см.

Аналогичным путем можно вывести соотношение между температурой плавления и размером частиц. Поверхность в этом случае доставляет свободную энергию, необходимую для расплавления ниже нормальной точки плавления. Исходная формула [56]:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S = \frac{L_{пл}}{T_{пл}},$$

где G — свободная энергия Гиббса для плавления;

S — энтропия плавления;

$L_{пл}$ — скрытая теплота плавления;

$T_{пл}$ — нормальная температура плавления.

Если δT — снижение точки плавления за счет свободной энергии поверхности, то, пользуясь предыдущими обозначениями, имеем:

$$\frac{\delta(4\pi r^2 n F)}{x} = \frac{\partial G}{\partial T} \delta T 4\pi r^2 dr \frac{n}{V},$$

где x — множитель перевода эргов в калории.

Отсюда

$$\delta T = \frac{2FVT_{пл}x}{L_{пл}r}. \quad (3.15)$$

Это соотношение справедливо для сферических поверхностей. Для цилиндрических поверхностей множитель 2 выпадает и

$$\delta T = \frac{FVT_{пл}x}{L_{пл}r} \quad (3.16)$$

В обеих этих формулах F — свободная энергия поверхности раздела жидкость — твердая фаза, а V — объем одного моля твердой фазы при температуре ($T_{пл} - \delta T$). Если $F = 200 \text{ эрг/см}^2$, $T_{пл} = 1000^\circ\text{K}$ и $L_{пл} = 2000 \text{ кал/моль}$, уравнение (3.15) дает $\delta T = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{r}^\circ\text{C}$ и при радиусе кривизны поверхности в 1 мк плавление наступит на $1/4^\circ\text{C}$ ниже точки плавления для плоской поверхности.

Таблица 3.1

Абсолютные значения свободной энергии поверхностей раздела (включая границы зерна и двойников и поверхности раздела с жидкостями)

Металл	Источник	Метод	Свободная энергия эрг/см ²	Температура °C
<i>Медь</i>				
Граница зерна	[97]	По двугранному углу	640	(800—900)
	[79]	То же	860	(800)
	[90]	Термическое травление в парах Pb	490	(945)
Когерентный двойник	[83]	По двугранному углу	595	(1000)
		Среднее	646	
	[90]	По двугранному углу с границей зерна	25	(950)
	[90]	Термическое травление в парах Pb	13	(945)
Некогерентный двойник (т. е. конец двойника)		Среднее	19	
	[68]	По двугранному углу с границей зерна	440	(1040)
Cu/Pb (жидк.)	[97]	Капли	340	(800—900)
	[79]	»	510	(800)
		Среднее	425	
Cu (жидк.)Cu ₂ S(жидк.)	[83]	Капиллярный	100	(1105)
	[83]	»	70	(1200)
<i>Железо</i>				
Граница зерна γ/γ (насыщено Cu и S)	[83]	По двугранному углу	850	(1105)
Граница (112) когерентного двойника	[67]	По двугранному углу с границей зерна	187	
Некогерентный двойник	[67]	То же	705	
Аустенит—мартенсит	[74]	По теории зародышеобразования	200	(100)

Продолжение табл. 3.1

Металл	Источник	Метод	Свободная энергия эрг/см ²	Температура °C
Fe ₃ /Fe ₃ C	[73]	По изменению растворимости с размером частиц	1350	(500—680)
Fe ₇ /Cu (жидк.) (Fe насыщено Cu и S)	[83]	По двугранному углу	430	(1105)
Fe ₇ /Cu ₂ S (жидк.) (Fe насыщено Cu и S)	[83]	То же	470	(1105)
<i>Алюминий</i>				
Когерентный двойник	[107]	По двугранному углу $\left(\frac{\lambda_{дв}}{\lambda_{гр. в.}} = 0,21\right)$	~120	
<i>Свинец</i>				
Граница зерна Pb/Pb	[36]	По двугранному углу	200	(315)
<i>Олово</i>				
Граница зерна Sn/Sn	[35]	То же	100	(220)
<i>Серебро</i>				
Граница зерна Ag/Ag	[38]	Термическое травление в N ₂	400	(900)

Следующие данные * приведены для поверхности раздела в чистом металле между твердой фазой и жидкостью. Определено по теории зародышеобразования [метод (а, 3)] из экспериментов с переохлаждением. Значения относятся к температуре, соответствующей переохлаждению ΔT

Металл	Переохлаждение ΔT , °C	Свободная энергия эрг/см ²	Металл	Переохлаждение ΔT , °C	Свободная энергия эрг/см ²
Ag	227	126	Mn	308	206
Au	230	132	Ni	319	255
Bi	90	54	Pb	80	33
Co	330	234	Pd	332	209
Cu	236	177	Pt	370	240
Fe	295	204	Sb	135	101
Ga	76	56	Sn	105	54,5
Ge	227	181			
Hg	58	24,4	Вода	39	32,8

* Таблица приведена у Смита [102]. Все данные взяты из [76] кроме результата для воды, который дается по [108].

Таблица 3.2

Абсолютные значения свободной энергии поверхностей

Металл	Источник	Метод	Свободная энергия эрг/см ²	Температур- ный коэффи- циент эрг/см ² град	
Медь					
В вакууме	[85]	эдс в 0,1 N CuSO ₄ + +1 N KCl	1400—350* (25 и 45°C)	—0,5	
	[82]	Нулевая ползучесть (проволока)	1650±100 } 1430±15 }		1000°C
В Ag или H ₂	[97]	Термическое травле- ние	1800 (800—900°C)		
Cu (тв.)/Pb (пар)	[97], [79]	Среднее (исключая) Капли	1725 780 (800—900°C) 720 (800°C)	—0,43	
Cu (тв.)/Cu (жидк.)	[109]	Среднее Зародышеобразование	750 200 (вблизи точки плавления Cu)		
Золото					
	[84]	Теплота растворения порошка в HCl	670* *	≈ —0,6	
В N ₂	[80]	Нулевая ползучесть (фольга)	1310*** (650— 850°C)		
На воздухе	[81]	То же	1780±10*** (700— 850°C)		
В вакууме (Ni нагрева- тели)	[110]	Нулевая ползучесть (проволока)	1280 при 970°C 1450	—0,43	
В He	[111]	То же	1400±65 (1003— 1040°C)		
		Среднее (исключая)	1485		
Серебро					
В N ₂	[80]	Нулевая ползучесть (фольга)	1140*** (650— 850°C)	—0,47	
В He	[101]	Нулевая ползучесть (проволока)	1140±90*** (875— 932°C)		
В O ₂ (давле- ние 0,1 ат)	[95]	Среднее Нулевая ползучесть (проволока)	1140 400 при 930°C		

* Здесь единицы — калории свободной энергии поверхности на г-атом порошка. Пло-
щадь поверхности порошка не определялась. Результаты зависят от метода пригото-
вления порошка, по видимому, вследствие изменения размера частиц.

** Поскольку измерения выполнены вблизи комнатной температуры, результат нельзя,
строго говоря, принимать равным поверхностному натяжению.

*** Без поправки на границы зерна.

Таблица 3.3

Относительная свободная энергия поверхностей раздела

Система	Темпе- ратура °C	Поверхность раздела между фазами		Граница зерна, ис- пользован- ная как поверх- ность срав- нения (C)	$\gamma_{A/B}$ °C	Источник
		фаза A	фаза B			
Cu—Zn	700	{ α г. ц. к. α г. ц. к.	β о. ц. к. β о. ц. к.	α/α β/β	0,78 1,00	[112]
Cu—Al	600	{ α г. ц. к. β о. ц. к.	β о. ц. к. γ сл. к.	α/α γ/γ	0,71 0,78	
Cu—Sn	750	{ α г. ц. к. α г. ц. к.	β о. ц. к. β о. ц. к.	α/α β/β	0,76 0,93	
Cu—Sn— Pb	600	{ α г. ц. к. α г. ц. к.	β о. ц. к. β о. ц. к.	β/β α/α	1,00 0,74	
Cu—Sb	600	α г. ц. к.	β о. ц. т.	α/α	0,71	С. Смит не опубликовано
Cu—Ag	750	{ α (Cu) г. ц. к. α (Cu) г. ц. к.	β (Ag) г. ц. к. β (Ag) г. ц. к.	α/α β/β	0,65 0,74	
Cu—Si	845	{ α г. ц. к. α г. ц. к.	β о. ц. к. β о. ц. к.	α/α β/β	0,53 1,18	
	830	{ α г. ц. к. α г. ц. к.	χ г. п. у. χ г. п. у.	α/α χ/χ	0,82* 0,87*	
Fe—C	690	α о. ц. к.	Fe ₃ C о.-р.	α/α	0,93	[112]
	750	α о. ц. к.	γ г. ц. к.	α/α	0,71	
	950	α о. ц. к.	γ г. ц. к.	γ/γ	0,74	[83]
Fe—Cu	825	{ α о. ц. к. α о. ц. к.	Cu г. ц. к. Cu г. ц. к.	α/α Cu/Cu	0,86	
	1000	{ γ г. ц. к. γ г. ц. к.	Cu г. ц. к. Cu г. ц. к.	γ/γ Cu/Cu	0,61 0,87	
Zn—Cu— Al (трех- фазный сплав)	375	{ η г. п. у. η г. ц. к. ϵ г. п. у. ϵ г. п. у. η г. п. у. η г. п. у.	ϵ г. п. у. ϵ г. ц. к. β_1 г. ц. к. β_1 г. ц. к. β_1 г. ц. к. β_1 г. ц. к.	ϵ/ϵ η/η β_1/β_1 ϵ/ϵ β_1/β_1 η/η	0,93 0,93 0,87 0,74 1,00 0,87	[112]
Zn—Sn	160	{ β (Sn) о. ц. т. β (Sn) о. ц. т.	α (Zn) г. п. у. α (Zn) г. п. у.	α/α β/β	0,74 1,18	

* Это относится только к беспорядочно ориентированной капля-фазе, полученной прев-
ращением беспорядочно ориентированной β -фазы. Ориентированная поверхность раздела
альфа — капля имеет крайне низкую энергию (вероятно, даже меньше, чем граница двой-
ника в структуре гранецентрированного куба) вследствие нечувствительности к взаимо-
действию соседей второго порядка.

Примечание. г. ц. к. — кубическая гранецентрированная; о. ц. к. —
кубическая объемноцентрированная; сл. к. — сложная кубическая решетка
 γ -латуни; г. п. у. — гексагональная плотной упаковки; о. ц. т. — тетрагональная
объемноцентрированная; о.-р. — орторомбическая.

Относительная величина свободной энергии поверхностей раздела твердая фаза — жидкость по сравнению с энергией границы зерна

Система*	Температура °C	Граница зерна в твердой фазе	$\frac{\gamma_{ж/тв}}{\gamma_{тв/тв}}$	Источник
Cu—Pb	750	α/α г.ц.к.	0,58	[113]
Cu—Zn—Pb	750	α/α (30% Zn, г.ц.к.)	0,65	[65]
	750	β/β (49% Zn, о.ц.к.)	0,87	[65]
Cu—Ag	850	α/α г.ц.к.	$\leq 0,50$	Смит, не опубликовано
Fe—Cu	1125	γ/γ г.ц.к.	0,51	[83], [65]
Fe—Ag	1100	γ/γ г.ц.к.	> 4	[83]
Al—Sn	350	Al/Al г.ц.к.	0,56	[113]**
	600	Al/Al г.ц.к.	0,50	[113]**
Fe—Cu ₂ S	1100	γ/γ г.ц.к.	0,55	[83]
Fe—FeS	1026	γ/γ г.ц.к.	0,52	[83]
	1300	γ/γ г.ц.к.	$\leq 0,50$	[83]

* Элемент, составляющий основу жидкой фазы, стоит последним.
** См. также рис. 4. 9.

Примечание. Таблица 3. 3. дана по Смиту [102].

Таблица 3.4

Абсолютные термодинамические величины для свободных поверхностей

Металл	Источник	Свободная энергия эрг/см^2	Полная энергия поверхности эрг/см^2	Энтродия поверхности $\text{эрг/см}^2 \cdot ^\circ\text{C}$	Средняя температура интервала $^\circ\text{C}$
Медь	[85]*	1650	2500	2,8	32,5
Медь	[82]	1650	2350	0,55	Около 1000.
Золото	[111]	1400	2006	0,433	1024
Серебро	[101]	1140	1678	0,47	903

* Хюттиг для приготовленного им порошка нашел свободную энергию поверхности равной 1250 кал/моль, полную энергию поверхности 1900 кал/моль, энтропию поверхности 2,12 кал/град.моль. Приняв для свободной энергии поверхности на 1 см² значение 1650 эрг/см² (по Удину с сотрудниками [82]), получаем полную энергию 2500 эрг/см² и энтропию поверхности 2,8 эрг/см²град.

Глава IV

ЭНЕРГИЯ ГРАНИЦ ЗЕРНА И МИКРОСТРУКТУРА

4. 1. Форма зерен в трех измерениях

Если позволить изолированному кристаллу металла принять равновесную форму, то при пренебрежимо малых внешних силах эта форма будет соответствовать минимуму поверхностной свободной энергии. Если при любой ориентации поверхности относительно кристаллографических направлений кристалла свободная энергия поверхности неизменна, то эта равновесная форма — сфера. Если же свободная энергия поверхности зависит от кристаллографической ориентации, кристалл примет более сложную форму, с некоторыми плоскими гранями и, возможно, изогнутыми кромками и углами [114, 115].

Кристалл в массе поликристалла отличается от изолированного в двух отношениях. Первое в том, что натяжение свободной поверхности заменяется натяжением поверхности раздела между кристаллами. Так как натяжение поверхности раздела в общем мало зависит от взаимной ориентации соприкасающихся кристаллов, то само по себе это различие не важно. Второе, более важное различие — в том, что в массе поликристалла кристалл должен хорошо прилегая заполнить полость, образованную его соседями. Форма зерен — результат столкновения законов равновесия поверхностного натяжения с требованиями заполнения пространства. Форма будет такой, чтобы давать минимальную¹ суммарную свободную энергию поверхностей раздела, совместимую с полным прилеганием каждого зерна к соседним.

¹ Абсолютный минимум граничной свободной энергии, конечно, нуль (что соответствует устранению границ в результате роста зерна вплоть до образования монокристалла). Что касается данного случая, то это условия метастабильного равновесия, когда любое малое изменение формы зерна увеличивает свободную энергию поверхности раздела. Рационально рассматривать эти условия, так как практически весьма стабильная структура образуется обычно задолго до того, как получится монокристалл. Это говорит о том, что достигнуто состояние, приближающееся к метастабильному равновесию.

Для равновесия натяжений границ зерна нужно, чтобы границы встречались под углами, определенными уравнением (3.1), т. е. чтобы у всех зерен были острые ребра с углами по 120° . Для этого надо также, чтобы четыре зерна (четыре ребра и шесть граней зерна) встретились в одной точке, и углы между их ребрами были как углы между высотами правильного тетраэдра ($109^\circ 28'$). Впервые это теоретически установил Плато [116]. Кельвин [117] продемонстрировал это экспериментально на мыльных пленках¹. Как видно из гл. III, эксперимент подтверждает, что угол при ребре зерна равен 120° . Правило Плато экспериментально подтверждено для металлов Вильямсом и Смитом [118], изучавшими методом стереоскопической микрорентгенографии вершины зерен в сплаве Al-Sn (§ 4.10).

Они нашли, что для 96% вершин правило Плато соблюдается: четыре зерна встречаются в одной точке². Поэтому, если натяжение границ зерна повсюду одинаково, следует ожидать такую форму зерен, при которой двугранные углы равны 120° , а углы при вершинах $109^\circ 28'$. Изменения натяжения границы зерна в зависимости от относительной ориентации кристаллов или от направления границы вызовут отклонения от этих значений, но поскольку в однофазных металлах обычно нет существенных колебаний натяжения, большинство углов будет близко к этим.

Далее, требование минимума свободной энергии поверхности раздела удовлетворяется обычно при минимуме площади

¹ Он изготовил проволочную рамку, на которой мыльные пленки сами располагались так, что образовывали части двух ячеек пены или «зерен», встречающихся по общей поверхности. Если подуть на модель в соответствующем направлении, общая поверхность сбегается в точку, и в этой точке сходятся восемь ребер ячеек. Тотчас после этого точка дает начало новой эквивалентной грани, лежащей под прямым углом к исходной плоскости. Это указывает на то, что равновесие было неустойчивым. Такой эксперимент — трехмерный эквивалент изображенного на рис. 4.3 двумерного эксперимента, где отрезок OP сжимается в точку, после чего сразу образуется новый, перпендикулярный отрезку OP .

² Из 4% аномальных вершин в некоторых встречалось больше четырех зерен, в других — только три зерна. Вильямс и Смит указали, что аномалия первого типа может существовать из-за изменения натяжения границ зерна с изменением относительной ориентации зерен (что имеет место в ограниченном диапазоне относительных ориентаций). Это можно видеть из следующего: если натяжение новой границы OP (рис. 4.3) превышает натяжения границ OX и OY более чем в $\sqrt{2}$ раза, то при соответствующем значении θ (около 45° , если множитель лишь немного выше $\sqrt{2}$) для образования OP требуется дополнительная свободная энергия; тогда остается четвертой стик. Когда имеет место вторая аномалия, ясно, что по крайней мере одно из трех зерен — вогнутое. Это, несомненно, оттого, что натяжения границ на обеих гранях вогнутого угла сильно зависят от направления границы, и данные избранные направления дают малые натяжения.

поверхности раздела. Этим обусловлен тот факт, что все поверхности зерен должны быть плоскими или иметь кривизну, равную по величине и противоположную по знаку во взаимно перпендикулярных направлениях. Последнее не дает абсолютного минимума, ибо поверхность двойной кривизны имеет большую площадь, чем плоская, но дает относительный минимум для малых смещений, поскольку любое малое смещение увеличивает площадь.

Теоретически возможно заполнить пространство телами, которые удовлетворяли бы условиям минимума поверхностного натяжения и были бы идентичны. Единственное пригодное для этого тело — кубоктаэдр минимальной площади Кельвина [117], который имеет восемь шестиугольных и шесть квадратных граней. Он получается из правильного кубоктаэдра [119]¹, если слегка изогнуть ребра и придать небольшую двойную кривизну шестиугольным граням, чтобы ребра сошлись под углом $109^\circ 28'$, как это требуется для равновесия поверхностных натяжений. Пена из ячеек такой формы устойчива, что и показал Кельвин на двух таких полужайках [117]. Поликристаллический агрегат из зерен металла такой формы также будет стабильным, если натяжения всех границ одинаковы.

Однако исследования показывают, что ни реальные ячейки пены, ни реальные зерна не имеют такой формы. Деш [63] провел экспериментальное исследование формы мыльных пленок и зерен β -латуни, полученных из поликристалла, разрушенного под воздействием ртути. Он подсчитал, как часто встречаются грани с разным числом ребер. Результаты нанесены на рис. 4.1. В обоих случаях пятиугольных граней было в два-три раза больше, чем граней с любым другим числом ребер. Он определял также среднее число граней у ячейки пены и у зерна и нашел, что для первой оно 13, для второго — $14\frac{1}{2}$. Деш выяснил, что как ячейки пены, так и зерна приближаются по форме к правильному пятиугольному додекаэдру. Его ребра встречаются под углом 108° , а угол между гранями близок к 120° , так что после незначительного искривления он будет удовлетворять условиям минимума поверхностного натяжения. Вильямс и Смит [118] провели измерения, аналогичные измерениям Деша, на сплаве Al-Sn и получили аналогичные результаты. Они нашли зерна с числом граней от 6 до 23 при среднем 12,5 и нашли также, что самые распространенные грани — с пятью ребрами².

¹ Такой кубоктаэдр также может заполнить пространство, но не дает требуемых углов. Он, вероятно, лучше известен многим металлургам, так как такую форму имеет первая зона Бриллюэна кубической гранецентрированной решетки.

² Шайль [120] и Шайль и Вурст [121] исследовали форму зерен в железе, строя трехмерную форму по двумерным контурам, наблюдаемым во множе-

Деш указал, что правильные (из пятиугольников) додекаэдр не укладываются без зазоров, «но когда, как в пене, упаковываются вместе полиэдры разной формы, ограничиваемые только условиями правила Плато, легко видеть, что такие фигуры будут встречаться часто». Тот факт, что в металлах не все натяжения границ равны, должен препятствовать появлению кубооктаэдров Кельвина. Но их нет также и в пене. По-видимому,

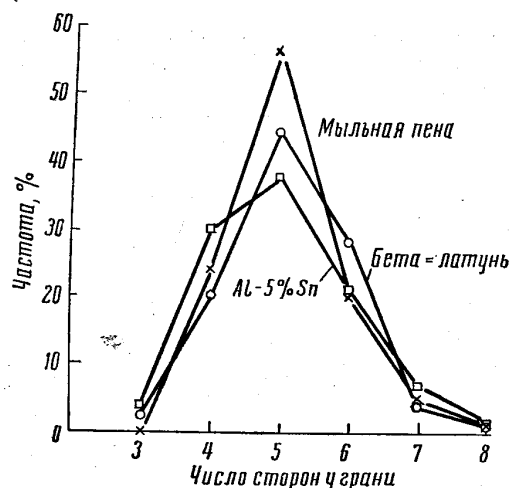


Рис. 4.1. Частота, с какой встречаются грани с разным числом сторон в зернах металла и ячейках мыльной пены

другие формы получаются либо потому, что требование идентичности тел здесь снимается, либо потому, что вероятность образования кубооктаэдров крайне мала. Последнее разумно, так как все ячейки, по-видимому, принимают свою форму в течение одного короткого промежутка времени.

Итак, зерна в массе поликристалла должны иметь такую форму, чтобы они могли прилегать один к другим плотно и без зазоров. В пределах этого ограничения форма будет такая, которая даст минимум свободной энергии поверхности раздела.

стве последовательных близко расположенных сечений. Они не делали таких измерений, как Деш, но показали, что допущение о шарообразности зерен приводит к ошибочной оценке величины зерна. Они убедились в этом, построив зависимость наблюдаемого в сечении среднего радиуса данного зерна от глубины сечения и сравнив ее с кривой, рассчитанной для сферических зерен. Поэтому принять в расчетах, связанных с зернами или их границами, упрощающее допущение о шарообразности зерен ошибочно, хотя и общепринято.

Действительные формы значительно меняются, ближайшая к прототипу, вероятно, пятиугольный додекаэдр. Однако физическим условиям более строго соответствует точка зрения Вильямса и Смита [118], а именно, что элементарная ячейка структуры — не столько какая-либо определенная форма зерна, сколько тетраэдрический стык четырех зерен с углами в стыке, приближающимися обычно к $109^\circ 28'$.

Смит [122], рассматривая условия равновесия натяжений границ зерна и требования заполнения пространства в их взаимодействии, объяснил одно наблюдение общего характера. Это наблюдение заключается в том, что для некоторых веществ, таких как металлы или пена, где форма элементарных тел (зерен или ячеек пены) определяется, по-видимому, указанным взаимодействием, среднее число сторон у грани элементарного тела близко к $5^{1/7}$ (5,143). Некоторые действительные значения:

Вещество	Среднее число сторон у грани, $\bar{n}$
β-латунь (Деш)	5,14
Пена, расчет по Плато (Деш)	5,14
Пена (Матцке) ¹	5,11
Клетки растений (Матцке) ¹	5,12
Зерна в сплаве Al-Sn (Вильямс и Смит)	5,02

Кажется важным, что такое странное число повторяется. Смит предлагает следующее объяснение. Пусть в совокупности тел такой формы, когда они плотно и без зазоров прилегают друг к другу, C — число вершин, E — число ребер, F — число граней, B — число тел (зерен, ячеек пены и т. п.). Тогда имеет место уравнение²

$$C - E + F - B = 1. \quad (4.1)$$

Если контролирующий фактор — поверхностное натяжение, по каждому ребру встречаются три грани, так что

$$E = \frac{1}{3} \sum n F_n, \quad (4.2a)$$

где F_n — число граней с n сторонами. Так же и в каждой вершине встречаются четыре ребра, так что, поскольку каждое ребро соединяет две вершины,

$$E = 2C, \quad (4.2b)$$

и отсюда

$$C = \frac{1}{6} \sum n F_n. \quad (4.2b)$$

¹ Цитируется по Смиту [122].

² См. [122].

Подставляем в (4.1):

$$\frac{\Sigma n F_n}{6} - \frac{\Sigma n F_n}{3} + F = B + 1,$$

$$\Sigma (6 - n) F_n = 6(B + 1).$$

Если $\bar{n}$ — среднее число сторон у грани, это дает

$$(6 - \bar{n}) F = 6(B + 1). \quad (4.3)$$

Комбинируем (4.2в) и (4.3):

$$C = \frac{\bar{n} F}{6} = \frac{6\bar{n}(B + 1)}{6(6 - \bar{n})}.$$

Для больших B это даст

$$\frac{C}{B} = \frac{\bar{n}}{6 - \bar{n}}. \quad (4.4)$$

Минимально возможная площадь поверхности раздела соответствует максимально возможному числу граней у тела (т. е. приближению, насколько возможно, к сфере), совместимому с требованиями минимума поверхностного натяжения и заполнения пространства. Это условие, очевидно, эквивалентно требованию максимального числа вершин или ребер на одно тело. Смит нашел эмпирически, что максимально допустимое число вершин — шесть. Подстановка в уравнение (4.4) $\frac{C}{B} = 6$ дает $\bar{n} = 5\frac{1}{7}$, где $\bar{n}$ — среднее число сторон у грани.

Смит [122] нашел позже, что форму заполняющих пространство полиэдров можно видоизменить так, что число вершин на одно тело сможет расти выше шести, по-видимому, без предела. Изменение заключается в добавлении остроконечных выступов и образовании в смежных полиэдрах впадин соответствующей формы для размещения этих выступов. Это увеличивает площадь поверхности раздела, и непохоже поэтому, чтобы такие формы существовали в действительности. Мейджеринг [123] указал другой способ сделать это отношение большим шести. В его случае углы при вершине явно отклоняются от углов равновесного тетраэдра, так что зерна такой формы будут встречаться не часто. Следовательно, эти возможности не лишают приведенный вывод практической ценности.

4. 2. Форма зерен в двух измерениях

Деш [63], а также Халл и Хоук [124] изучали экспериментально формы двумерных сечений моделей зерен. Деш, например, погружал навошенные картонные модели в воду и отмечал ватер-

линию при разном наклоне и глубине погружения. У кубооктаэдра, пятиугольного додекаэдра и ромбического додекаэдра сечение чаще всего имело пять или шесть сторон. Деш нашел также, что зерна некоторых металлов в сечении их микрошлифом были пяти или шестиугольными. Халл и Хоук изучили сечения проволочных моделей зерен заданной формы. У сечений куба чаще всего было четыре стороны, у правильного кубооктаэдра или у куба со срезанными углами — шесть. Смит [122] из топологических соображений, аналогичных приведенным выше, показал, что если система удовлетворяет условиям поверхностного натяжения, все натяжения равны и у каждой вершины зерна встречаются три границы, то среднее число сторон будет шесть.

4. 3. Рост зерна

В двух предыдущих разделах рассмотрены равновесные структуры. Они получаются при отжиге в результате роста зер-

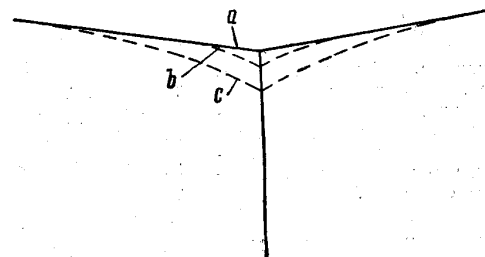


Рис. 4. 2. Начальные стадии роста зерна (a , b , c)

на. В этом разделе обсуждается процесс роста зерна в связи с зернистым строением. (Механизм миграции границ зерна рассмотрен в главе IX).

Процесс начинается в исходной структуре, у которой углы в стыках — неравновесные и поверхности раздела, возможно, не плоские. При отжиге прежде всего устанавливается равновесие углов. Это показано на рис. 4.2, где a — исходное положение, b — положение после достижения углового равновесия. Этим перемещением искривляются две почти горизонтальные границы (рис. 4.2). Тогда эти границы стремятся выпрямиться, чтобы уменьшить свою площадь, и вызывают перемещение к с и т. д.¹ Процесс выпрямления границ, сопровождающийся переме-

¹ Поскольку граница приобретает кривизну более постепенно, достижение углового равновесия в первом приближении можно обнаружить без детального исследования. Время достижения видимого углового равновесия зависит поэтому от применяемого увеличения микроскопа: при большом разрешении равновесие можно обнаружить на ранней стадии [113].

щением точки тройного стыка (если ему ничто не мешает), продолжается, пока границы не станут плоскими либо изогнутыми в противоположные стороны относительно двух взаимноперпендикулярных осей. Когда, кроме того, и в соседних точках стыков будет достигнуто равновесие, не станет причин для дальнейшего движения рассматриваемых стыков — установится равновесие. Устойчивость зеренной структуры есть поэтому такое сложное состояние, когда для сохранения равновесия в каждой данной

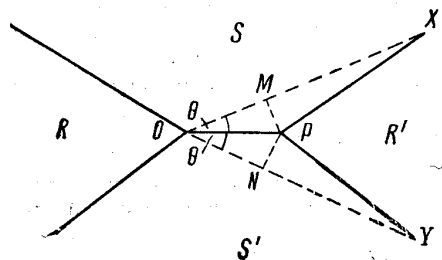


Рис. 4.3. Образование новой границы (OP). Встречающиеся в точке O четыре зерна будут менять очертания, образуя два тройных стыка и новую границу OP, если новая граница зерна не имеет натяжение значительно большее, чем заменяемые ею границы OM и ON

Это движение к равновесию может нарушаться при появлении такого неустойчивого состояния, когда по одной линии встречаются четыре зерна. Это неустойчивое состояние можно представить с помощью рис. 4.3, представляющего сечение через четыре зерна R, R' S и S'. Линии стыка в O и P нормальны к плоскости рисунка. Первоначально четыре зерна встречаются в O. Когда эта четверная точка стыка² разделяется на две тройных точки стыка O и P, соединяемых отрезком новой границы зерна OP, выигрыш $\delta\lambda$ в свободной энергии (на единицу длины по нормали к плоскости рисунка) будет

$$\delta\lambda = OP (2 \cos \theta - 1). \quad (4.5)$$

¹ Может быть неясно, как можно нарушить (почти полное) равновесие, установившееся после длительного отжига. Вот пример: нормально границы зерна выходят на поверхность образца под углом, равным или близким к 90° . Если хорошо отожженный образец разрезать или даже если удалить электрополировкой поверхностный слой, новая поверхность обычно не будет пересекать границы под требуемым углом. Равновесие будет нарушено, и при повторном нагреве можно будет наблюдать миграцию границ (по крайней мере у новой поверхности), даже если температура значительно ниже, чем при первоначальном отжиге [125].

² Точка в сечении, но линия в трех измерениях.

точке нужно, чтобы не происходило изменений в ее окрестностях, т. е. и там должно быть равновесие. Это в свою очередь требует равновесия еще дальше от данной точки и так далее, так что в конце концов равновесие в каждой отдельной точке зависит от существования равновесия во всех остальных точках.

Справедливо и обратное положение — нарушение равновесия в одной точке ведет к нарушению его повсюду¹.

(Допускается, что все границы зерен имеют одинаковую поверхностную свободную энергию.) Для простоты принято $\angle POM = \angle PON = \theta$. Если $\theta > 60^\circ$, $\delta\lambda$ отрицательно, и предполагаемых изменений не произойдет. Но если $\theta > 45^\circ$, равноценное перемещение произойдет в направлении, перпендикулярном OP, поскольку угол, соответствующий θ для такого перемещения, равен $(90^\circ - \theta)$ и, таким образом, меньше 60° . Отсюда, если λ для всех границ равны, четверной стык может распасться — в том или другом направлении — на два тройных стыка. На рис. 4.4 показано, в каком случае такая неустойчивость может остановить движение к равновесию [126]. В положении а (рис. 4.4) имеется угловое равновесие, но границы изогнулись еще слабо, так что оба тройных стыка мигрируют один навстречу другому. Когда они встретятся б, состояние почти полного равновесия сменится неравновесным типа рис. 4.3, и конфигурация изменится на в. Если равновесные углы X в а и б были по 120° , то углы Y будут иметь 120° в сумме и поэтому не будут нормально равновесными углами. Поэтому, как показано, в положении в появится искривление, и процесс выпрямления границ, сопровождающийся миграцией тройных стыков, начнется снова.

Рост зерна постепенно замедляется — отчасти вследствие уменьшения движущей силы миграции и усиления задерживающего действия примесей с уменьшением кривизны границ, а отчасти от эффектов блокировки, обусловленных структурой. Первые две причины обсуждаются в главе IX, третья — здесь.

Один из предложенных [126] механизмов блокирования, показанный на рис. 4.4, в, — четверной стык в условиях устойчивости, т. е. когда горизонтальная граница (образующаяся в случае в) имеет высокую свободную энергию¹. Тогда четверной

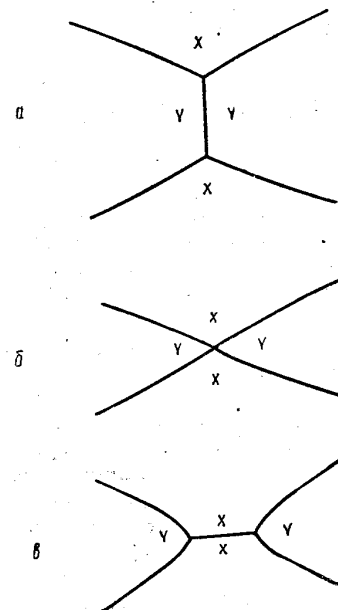


Рис. 4.4. Нарушение равновесия поверхностных натяжений

¹ См. примечание на стр. 80.

стык сохраняется. Он сохраняет также и свое положение в пространстве, если границы занимают «пиковые» положения¹, так как величина угла в стыке не может при этом изменяться непрерывно. Если углы могут изменяться непрерывно, четверной стык может двигаться.

Другой механизм блокирования состоит в следующем. Допустим, что одиночная граница лежит в положении, соответствующем пику, так что любой поворот увеличивает ее натяжение. Такая граница будет сопротивляться движению стыков у каждого из ее концов в направлении, не параллельном границе (если только оба конца не будут двигаться в одном направлении и с одинаковой скоростью, сохраняя направление границы неизменным). Блокированные стыки должны способствовать созданию стабильной структуры, ограничивая распространение возмущений. Обычно они могут допускать некоторые изменения в прилегающих стыках без того, чтобы двигаться самим, поэтому они, в отличие от неблокированных стыков, не всегда будут передавать возмущение дальше. Если все стыки блокированы, структура будет полностью устойчивой — по крайней мере против малых перемещений.

Блокированные стыки более распространены, вероятно, у двухфазных металлов, чем у однофазных, поскольку свободные энергии границ между зернами разных фаз обычно меньше, чем между зернами одинаковых. Пусть, например, на рис. 4.3. R и R' — одна фаза, а S и S' — другая. Если четверной стык O разбивается на два тройных, вместо границ OM и ON между разными фазами будет граница OP между зернами. По сравнению с однофазным металлом здесь больше вероятность, что это энергетически невыгодно. Кроме того, свободные энергии границ зерна не везде равны даже в однофазном металле, а в многофазном — различия еще больше. Это должно означать, что существуют диапазоны стабильных углов и конфигураций вершин. Интуитивно кажется ясным, что существование таких диапазонов позволит быстрее достигать стабильных структур.

Хорошо известно, что при росте зерна крупные зерна обычно поглощают меньшие. Это происходит потому, что границы зерна мигрируют к их центрам кривизны, а грани больших зерен должны быть в общем случае вогнуты, чтобы встречать грани смежных зерен под равновесным углом. Зерна, имеющие в сечении больше шести сторон, как замечено, обычно достаточно велики, чтобы расти, ибо у зерна, шестигранного в сечении, границы могут встречать смежные границы под углом в 120° , еще оставаясь прямыми. У зерен с числом сторон меньше шести границы должны быть выпуклыми, а у зерен больше чем с шестью сторо-

¹ Речь идет о положениях с острыми минимумами энергии. (Прим. перев.).

нами — вогнутыми, если они должны встречать прилегающие границы под углом 120° . Зерна меньше чем с шестью сторонами будут поэтому исчезать, а с большим числом — расти. Исключения из этого правила будут определяться двумя причинами: тем, что пренебрегают кривизной в направлении нормали к поверхности шлифа, и тем, что семиугольное зерно может иметь соседом зерно с еще большим числом сторон.

4. 4. Диапазон размеров зерен

Объем зерен в структурах, полученных отжигом, изменяется в некотором диапазоне. Конечно, даже если все зерна имеют одинаковую форму и объем, в микросечении будут наблюдаться раз-

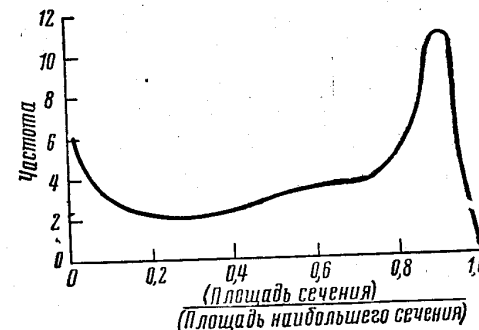


Рис. 4.5. Частоты сечений разной площади для пятиугольного додекаэдра (Халл и Хоук)

личные размеры или площади. Халл и Хоук в упоминавшейся выше работе [124] определяли этот диапазон, чтобы установить, как оценивать вариации действительного размера зерен. Они определяли частоты сечений с разными площадями и диаметрами. На рис. 4.5 приведены их результаты для частоты сечений различной площади на модели пятиугольного додекаэдра; из данных ясно, что для микросечения может быть найден широкий диапазон размеров зерна. Однако Халл и Хоук выяснили, что большая часть площади микросечения будет занята зернами, размеры которых изменяются в весьма узком интервале; около 95% площади будет, например, занято зернами с диаметрами в интервале 2:1. Поэтому большая доля мелких зерен, видимых на реальных металлографических шлифах, указывает на то, что объемы зерен разные. Если все зерна имеют одинаковые объем и

форму, отношение средней площади к максимальной наблюдаемой в сечении площади должно быть определенной величины. Халл и Хоук показали, что эта величина будет 1,69 для пятиугольного додекаэдра, 1,83 для кубоктаэдра, 1,50 для шара и 2,14 для куба; так что для реальных зерен одного размера она будет около 1,8. Колебания в величине зерна приведут к более высокому значению, и степень превышения действительно измеренной величины над 1,8 есть мера вариации объема зерна.

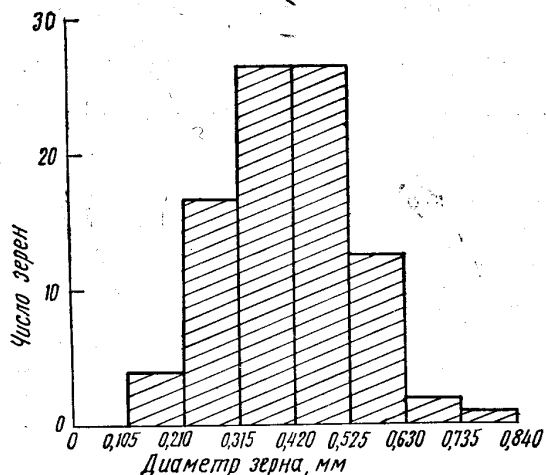


Рис. 4. 6. Распределение зерен сплава Al + 5% Sn по размерам. Построено для диаметров зерна, но в действительности измерялся объем зерна. (Вильямс и Смит)

Вильямс и Смит [118] изучали диапазон действительных размеров зерна прямым методом. Они сравнивали полученные методом стереоскопической микрорентгенографии (§ 4.10) увеличенные трехмерные изображения зерен сплава Al-Sn и набор стальных шариков. Их результат, приведенный на рис. 4.6, показывает, что для данного отдельного образца диаметры (трехмерные) укладываются в диапазоне примерно 8:1.

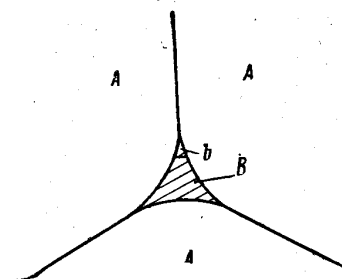
4. 5. Распределение малых количеств второй фазы

Границы зерна матрицы — место преимущественного возникновения выделения, потому что здесь требуется, грубо говоря,

только половина той новой свободной энергии поверхности раздела, какая нужна для выделения внутри зерна матрицы¹.

Преимущества границ зерна могут проявиться, однако, только, когда диффузия достаточно быстрая, чтобы питать границы изнутри зерна, т. е. при высоких температурах. При низких температурах выделение будет идти повсюду, хотя границы и могут опустошать узкую область по обе стороны от себя.

Когда вторая фаза лежит по границам зерна исходной, распределение ее вдоль этих границ зависит от соотношения энергий границ (исходная фаза — исходная фаза) и (исходная фаза — фаза выделения). На рис. 4.7 показано сечение через тройной стык зерен исходной фазы А. Вдоль тройного стыка залегает фаза В: двугранный угол обозначен b .



Смит [65] выяснил следующее: при достаточном количестве фаза В распространится по всем поверхностям зерен, образуя непрерывную граничную пленку, если двугранный угол равен нулю. Это условие по уравнению (3.2) эквивалентно условию $\lambda_{AB} \leq \frac{1}{2} \lambda_{AA}$, так как при создании пленки В по границам АА получается выигрыш в свободной энергии. Если двугранный угол между 0 и 60°, В может присутствовать в виде непрерывной сетки вдоль ребер зерен.

Рис. 4. 7. Фаза В в тройном стыке

¹ Насколько избирательно выделение по границам, можно оценить следующим образом. Если при образовании единицы объема частицы высвобождается свободная энергия F , а свободная энергия единицы площади границы между выделением и исходной фазой равна λ , то энергия активации образования сферического зародыша (если пренебречь энергией деформации)

будет $\frac{16}{3} \pi \frac{\lambda^3}{F^2}$. Предположим, что свободная энергия поверхности раздела для выделения по границе будет, скажем, составлять три четверти от той же энергии для выделения внутри зерна. Энергия активации образования зародыша уменьшится примерно на $3\pi \frac{\lambda^3}{F^2}$ (в точном расчете будет учтена несферическая форма выделения на границе зерна). Это увеличит относительную вероятность выделения по границе по сравнению с выделением внутри

зерна на множитель $e^{\frac{F\lambda^3}{3\pi\lambda^3}}$. При $F = 500 \text{ кал/см}^2$, $\lambda = 500 \text{ эрг/см}^2$ (1, 2 · 10⁻⁸ кал/см²) это дает около 10⁹ при 700°. Таким большим преимуществом можно компенсировать незначительность объема, занимаемого границами зерна.

Это условие соответствует $\frac{1}{2} \lambda_{AA} \leq \lambda_{AB} \leq \frac{1}{\sqrt{3}} \lambda_{AA}$. Предельный

случай $\lambda_{AB} = \frac{1}{\sqrt{3}} \lambda_{AA}$ — соответствует фазе *B* (рис. 4.7), имеющей

прямолинейные границы, и углу $b = 60^\circ$. Если $\lambda_{AB} > \frac{1}{\sqrt{3}} \lambda_{AA}$,

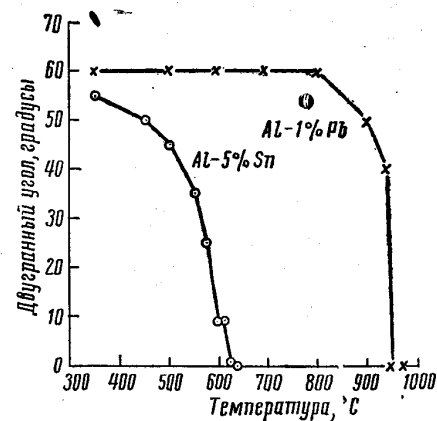
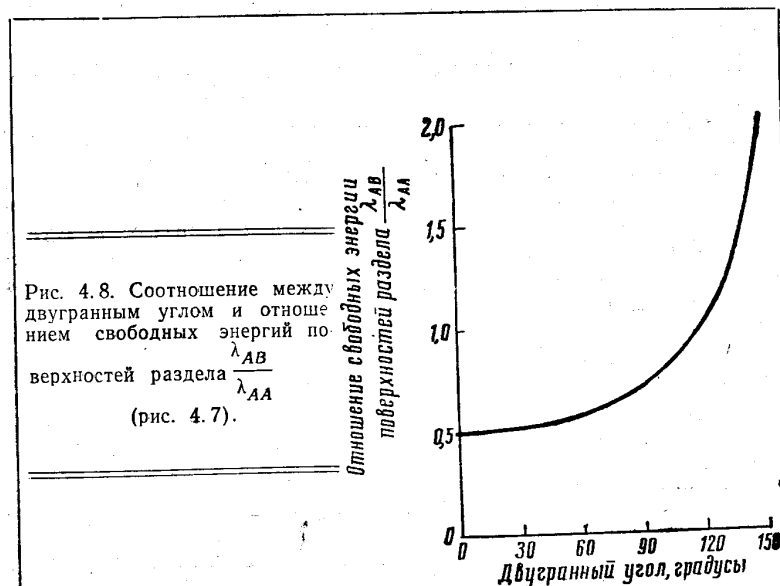
становится энергетически выгодным заменить границы *AB* границами *AA*, распространив их до встречи в тройном стыке. Фаза *B* будет тогда собираться в отдельные, похожие на лепешки частицы.

Первый случай — наиболее важный, поскольку непрерывная пленка по границам зерна может оказывать серьезное влияние на механические свойства. Непрерывная пленка особенно вероятна, когда вторая фаза жидкая, ибо двугранный угол жидкого металла относительно твердого обычно мал, и малые изменения условий могут сократить его до нуля, так как малый угол быстро меняется с изменением отношения натяжений, как показано на рис. 4.8. Два примера такого влияния изменения условий приведены на рис. 4.9 и 4.10 (по Икее и Смиту [113]). На рис. 4.9 показано изменение с температурой двугранного угла жидкой фазы против границы твердая фаза — твердая фаза для сплавов Al-5% Sn и Al-1% Pb. Икее и Смит приписывают эти изменения относительно малому изменению состава жидкости, происходящему с ростом температуры. На рис. 4.10 показано, как изменяется свободная энергия поверхности раздела под влиянием последовательного замещения олова в сплаве Al-5% Sn третьим элементом при условии, что сумма (Sn + третий элемент) = 5%*.

Металл, в котором есть непрерывная интеркристаллитная пленка жидкости, гораздо более хрупок, чем металл с тем же количеством жидкости, распределенной в виде изолированных включений. Поэтому в присутствии жидкости малые изменения условий могут сильно изменять механические свойства. Примером такого влияния является, по-видимому, охрупчивание латуни ртутью, рассматриваемое в следующем параграфе.

Очевидно, нет достоверных примеров твердой фазы с двугранным углом, равным нулю. Хотя Смит и предполагает, что этим объясняется охрупчивание меди и золота висмутом, но в действительности объяснение может быть и иным (гл. V и XI).

* Поскольку в твердом алюминии третий элемент относительно нерастворим, авторы полагали, что их измерения дают влияние изменения состава жидкости без заметного изменения состава или энергии границ зерна в твердой фазе. Они выяснили, что первая добавка Bi или Cd в качестве третьего элемента больше понижает натяжение поверхности жидкости (Sn) — твердая фаза, чем последующие добавки — точно так же, как detergent в воде.



Иногда, при определенной относительной ориентации, возможна граница между выделением и исходной фазой с низкой энергией. При этом облегчается выделение частиц правильной формы и ориентации внутри зерна. Это так называемые видманштеттовы выделения. Выделения видманштетта тонкие и длинные, в трех измерениях, по-видимому, дискообразные. Плоскость диска совпадает обычно с плоскостью, имеющей низкие кристаллографические индексы в исходном зерне, и является поверхностью раздела с низкой энергией. Такие выделения не всегда

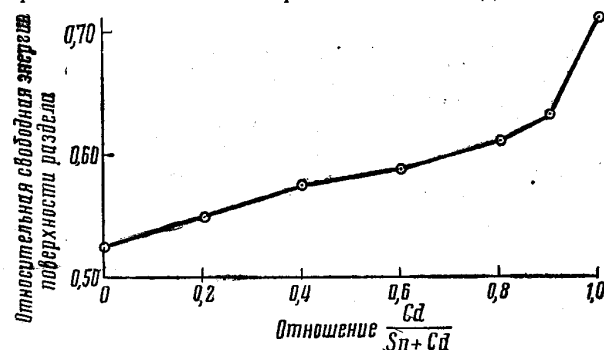


Рис. 4.10. Влияние изменения состава на свободную энергию поверхности раздела. Измерения выполнены на образцах, закаленных от 550° (Икейе и Смит)

сфероидизируются при отжиге — в зависимости от того, насколько резко возрастает энергия границы при ее отклонении от плоскости низкой энергии. Они могут, однако, сфероидизироваться после легкого холодного наклепа, который достаточно ухудшит специальные ориентационные соотношения, даже если он и недостаточен для рекристаллизации матрицы [126].

Большинство внутризеренных выделений после наклепа и отжига принимает более или менее сферическую форму. Это наводит на мысль, что при произвольной ориентировке выделения по отношению к исходной фазе свободная энергия поверхности раздела почти не зависит от направления. Однако некоторые фазы, подобно нитриду титана в стали, сохраняют свою идиоморфную форму, по-видимому, оттого, что свободная энергия поверхности раздела зависит от ее направления. Смит полагает, что округлая форма частиц TiC и идиоморфная — WC, которую они принимают в кобальтовой связке, обусловлены изотропией и анизотропией (соответственно) такого рода. Если это так, то режущая способность инструментов из частиц WC, связанных кобальтом (или сплавом Ni-Co), обусловлена, вероятно, этой анизотропией [126].

4. 6. Охрупчивание латуни ртутью¹

Идею охрупчивания твердых металлов жидкими, имеющими по отношению к ним нулевой двугранный угол, Смит предложил в качестве объяснения межзеренного охрупчивания латуни ртутью [126]. Однако, поскольку ртуть не проникает по границам зерна в отожженную латунь, а проникает только в напряженную за счет внутренних или внешних сил, это объяснение неполно. Более полным объяснением может быть следующее. Предположим, что свободная энергия поверхности раздела между жидкой ртутью и твердой латунью немного больше, чем половина свободной энергии границы зерна латуни. Тогда двугранный угол ртути против латуни будет хотя и мал, но определенно больше нуля, и проникновение по границам зерна не будет иметь места.

Однако, если происходит интеркристаллитное разрушение, приложенное напряжение совершает работу против атомных связей по границе. Положим в качестве грубой оценки, что силы связи простираются на три атомных диаметра. Тогда совершенная при разрушении работа на единицу площади границы составит $3Sb$, где S — приложенное напряжение и b — атомный диаметр. Если λ_B — свободная энергия границы зерна на единицу площади, а λ_{SL} — свободная энергия границы твердая фаза — жидкость, проникновение будет иметь место, если

$$3Sb \geq 2\lambda_{SL} - \lambda_B. \quad (4.6)$$

Практически, чтобы вызвать охрупчивание латуни ртутью, нужно напряжение около $4,5 \text{ кг/мм}^2$ ($4,5 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$). Для $S = 4,5 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$ $b = 2,6 \text{ Å}$ (латунь), получается $(2\lambda_{SL} - \lambda_B) = 35 \text{ эрг/см}^2$. Тогда при $\lambda_B = 500 \text{ эрг/см}^2$ напряжение в $4,5 \text{ кг/мм}^2$

будет вызывать охрупчивание, если $\frac{\lambda_{SL}}{\lambda_B} < 0,535$, что является

приемлемым пределом (см. табл. 3.3). Поскольку для разных границ λ_B несколько меняется, постепенное повышение напряжения от величины, первоначально слишком низкой, чтобы послужить причиной проникновения где бы то ни было, вызовет сначала проникновение по границам с самой высокой свободной энергией, потом с более низкой и т. д. Острый двугранный угол действует, по-видимому, как концентратор напряжения, увеличивает напряжение в уравнении (4. 6) и облегчает тем самым проникновение ртути.

¹ Основные сведения об интеркристаллитном изломе см. в гл. XI.

4. 7. Плавление по границам зерна

В некоторых системах двугранный угол жидкость — твердая фаза равен нулю. Возникает вопрос: бывает ли он когда-нибудь равен нулю в совершенно чистом материале? Если да, то границы зерна будут плавиться ниже объемной точки плавления, так как это дает выигрыш в свободной энергии. Для рассмотрения экспериментов, выполненных с целью установить, имеет ли это место, полезно будет знать порядок входящих сюда величин. Их можно определить из уравнения § 3. 9:

$$\Delta F = (\text{скрытая теплота}) - 2,2T,$$

что после перевода в эрг/см^3 можно представить, как

$$\Delta F \approx 7 \cdot 10^6 (T_{\text{пл}} - T),$$

где ΔF — свободная энергия, необходимая для плавления при температуре T ;

$T_{\text{пл}}$ — нормальная точка плавления.

Если граница зерна плавится, образуются две поверхности раздела твердая фаза — жидкость; для плавления граничного слоя имеется в наличии свободная энергия $\lambda_B - 2\lambda_{SL}$. Толщина t расплавленного слоя из приведенного выше уравнения определится через

$$\lambda_B - 2\lambda_{SL} = 7 \cdot 10^6 t (T_{\text{пл}} - T).$$

В экспериментах, которые будут описаны, сопоставляются два крайних случая.

а. Слой заметной толщины, например в 1 $\mu\text{м}$, плавится, скажем, на 1°C ниже объемной температуры плавления. Для этого необходимо $\lambda_B - 2\lambda_{SL} = 700 \text{ эрг/см}^2$. Однако, как видно из § 3. 9, $\lambda_B - 2\lambda_{SL}$ значительно меньше. Отсюда можно заключить, что такой толстый расплавленный слой образоваться не может.

б. Если, однако, плавится только собственно граница толщиной 10 $\text{\AA}$ при температуре на 1°C ниже объемной температуры плавления, то $\lambda_B - 2\lambda_{SL} = 0,7 \text{ эрг/см}^2$, что, по современным представлениям, вполне возможно. Однако возникают трудности из-за следующего противоречия: если в каких-то металлах равенство величин λ_B и λ_{SL} очень точное, то (если только строение границ не определяет такого строгого равенства автоматически) будут другие границы, у которых λ_B относительно несколько больше и которые будут плавиться поэтому много ниже объемной точки плавления. Такое явление вряд ли можно было пропустить и без прямых экспериментов, но оно определенно не наблюдалось. Больше того, результаты всех опытов, специально

выполненных, чтобы проверить, плавятся ли границы чуть ниже объемной точки плавления, можно толковать двояким образом.

Чтобы проверить, плавятся ли границы зерна ниже точки плавления материала в объеме, выполнено несколько экспериментов [127—132]. Бергезан, Лякомб и Шодрон [129] приготовили из алюминия (описываемого ими как «чистый») образец, в котором зерно было большим по сравнению с толщиной образца, а границы зерна перпендикулярны к поверхности образца. Они нагревали этот образец в печи, где можно было создавать градиент температуры, так что один конец находился выше общепринятой для алюминия точки плавления, а другой — ниже. Микрорентгенографическое исследование после охлаждения показало, что на некотором расстоянии за пределами расплавленной зоны границы зерен имели мельчайшие поры. Если эти границы плавилась, то возникновение пор можно легко объяснить. Граничный слой, плавясь, расширяется и «раздвигает» зерна в стороны; при охлаждении он будет снова сжиматься. Поры не будут образовываться при охлаждении только в том случае, когда кристаллизация всей сетки границ пройдет от одного единственного зародыша. Если она начинается из нескольких центров, мостики твердого металла, которые будут соединять смежные зерна возле каждого зародыша, станут, вероятно, препятствовать обратному смыканию зерен. С другой стороны, если плавление не имеет места, нет и способа объяснить образование пор. Те же авторы выполнили аналогичный опыт на сплаве Al-Zn. Микрорентгенография показывает, что в этом сплаве оплавленные границы не только содержат поры, но и обогащены цинком (цинк поглощает рентгеновы лучи сильнее, чем алюминий, и границы выявляются как белые области, прилегающие к порам и окружающие их). Так как концентрация растворенного вещества в жидкой фазе выше, чем в находящейся с ней в равновесии твердой, этот результат был серьезным доказательством оплавления границ.

Однако по толщине расплавления границ видно, что плавление является в значительной степени следствием перераспределения примесей. Согласно приведенному выше объяснению образования пор толщина расплавленного слоя должна быть не меньше диаметра пор. Поры были диаметром около 5 $\mu\text{м}$. Чтобы расплавить пластину толщиной в 5 $\mu\text{м}$ при температуре на $0,5^\circ\text{C}$ ниже объемной точки плавления, надо сообщить ей около 1500 эрг/см^2 . Одна свободная энергия границы поэтому недостаточна велика, чтобы вызывать наблюдаемое плавление. Единственный другой источник свободной энергии — перераспределение примесей.

¹ Авторы сообщают, что границы плавилась «на какие-то доли» градуса ниже объемной температуры плавления.

Этот вывод подтверждается экспериментами Монтариоля, Альбера и Шодрона [131], а также Буланже [132]. Первые авторы, используя метод автордиографии к исследованию образца алюминия чистотой 99,998%, частично расплавленного в аналогичной «градиентной» печи [см. 129], нашли, что границы зерна на некотором расстоянии за полностью расплавленной зоной

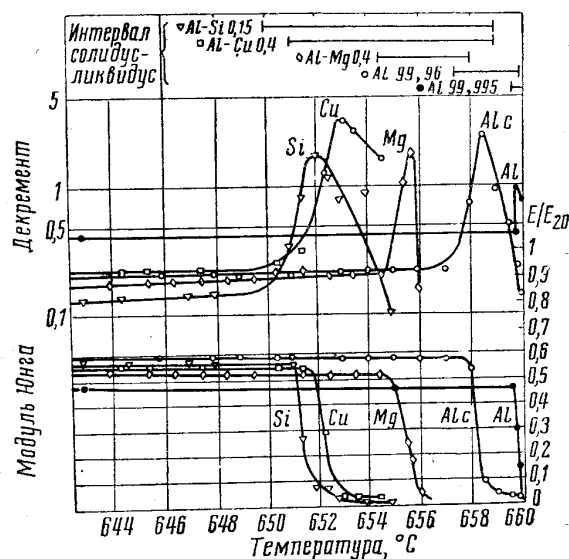


Рис. 4.11. Изменение внутреннего трения (дан логарифмический декремент) и модуля Юнга с температурой вблизи точки плавления (Буланже)

несомненно богаче примесями, чем середина зерна. Они считали, что примесью, очевидно, является цинк¹. Буланже с помощью крутильного маятника, установленного так, что нагрузка на образец была ничтожна, измерял вблизи точки плавления модуль упругости и внутреннее трение алюминия разных сортов и некоторых алюминиевых сплавов. На рис. 4.11 показаны типичные результаты. Имеется интервал температур, в котором

¹ Французские исследователи [128] нашли канавки и ступеньки в месте выхода границ на поверхность с холодной стороны расплавленной зоны и приняли это за доказательство плавления границ. Есть, однако, много доводов в пользу того, что здесь может идти термическое травление и скольжение по границам зерна без какого-либо плавления.

модуль упругости быстро падает до очень малой величины, тогда как внутреннее трение сначала растет, а затем падает. Выше этого интервала модуль с повышением температуры падает более медленно, возможно, что до нуля при объемной температуре плавления, хотя опубликованные кривые не указывают на это определенно. Для наиболее чистого алюминия интервал температур, где происходят главные изменения, был очень узким и близким к объемной температуре плавления. Например, в алюминии чистотой 99,997% изменения были сосредоточены на последней одной пятой градуса ниже объемной точки плавления. При больших содержаниях легирующих элементов эти изменения захватывали более широкий интервал температур и начинались приблизительно от известной температуры солидуса. Микроскопическое исследование показывает, что температурный интервал, в котором происходят главные изменения, есть также и интервал, в котором образуется непрерывный расплавленный пограничный слой. Это позволяет объяснить падение модуля и появление пика внутреннего трения: с распространением расплавленного слоя зерна смогут легче скользить одни по другим, и модуль, поскольку он определяется при малых деформациях, будет быстро падать. После того как этот слой образуется всюду, дальнейший рост температуры не приведет к быстрому падению модуля, так как дальнейший спад может идти только за счет утолщения расплавленного слоя, а это сравнительно постепенный процесс. С другой стороны, когда границы зерна расплавлены только частично, у краев каждого расплавленного участка возникнет большая концентрация напряжений, что будет усиливать пластическую деформацию и потери энергии в прилегающем твердом материале. Как только расплавленный слой станет сплошным, этот источник потерь исчезнет. Зерна тогда, по-видимому, несколько поворачиваются одни относительно других. Буланже заключил, что чистые границы зерна не будут плавиться ниже объемной температуры плавления. Для такого вывода было два основания.

1. В сплавах, где температуру начала изменений можно было достаточно точно сравнить с температурой солидуса, изменения начинались иногда при этой температуре, иногда выше, но никогда не ниже этой температуры солидуса. Это наводит на мысль, что изменения вызваны нормальным процессом плавления у солидуса, которое легче всего зарождается по границам зерна.

2. Экстраполяция температуры начала эффекта от трех образцов разной чистоты (99,96%; 99,995% и 99,997% Al) к абсолютно чистому алюминию указывает, что в таком металле эффекта не будет, пока не будет достигнута объемная температура плавления.

Эксперимент другого рода был поставлен ранее Чалмерсом [127]. Он нагревал бикристаллы олова под постоянным напряжением и измерял с большой точностью температуру, при которой наступает разрушение (происходившее по границе). Это случилось в разных опытах при температурах на $0,137-0,148^\circ$ ниже точки плавления кристаллов. В опытах Памфри и Лайонса [130] определялось напряжение разрушения при различных температурах для поликристаллического алюминия; это похоже на метод Розенгайна и Ивена [15]. Они нашли, что с ростом температуры разрушающее напряжение медленно падает, пока не будет достигнута температура на $2-4^\circ$ ниже точки плавления. Здесь оно круто падает от 140 г/мм^2 до нуля в точке плавления. Это крутое падение может объяснить, почему Чалмерс не нашел значительной разницы в температурах разрушения для напряжений 5 и 28 г/мм^2 (приблизительно). Он не нашел также и значительного влияния скорости нагрева. Чалмерс, а потом Памфри и Лайонс объясняли свои результаты из предположения, что границы плавятся при более низкой температуре, чем металл в объеме. Авторы не предложили детализированного механизма для преодоления того затруднения, что сопротивление жидкостей разрушению много больше, чем несколько грамм на 1 мм^2 . Возможно, однако, что механизм, предложенный для объяснения растрескивания латуни под действием ртути, может быть справедливым хотя бы для алюминия, где температура появления разрушения зависит от приложенного напряжения. В обеих работах найдено некоторое влияние чистоты. У Памфри и Лайонса внезапное падение разрушающего напряжения для литого алюминия чистотой 99,988% начинается на 4° ниже принятой точки плавления, а для литого алюминия чистотой 99,998% и отожженного алюминия чистотой 99,988% — на 2° ниже. Чалмерс нашел, что разрушение образцов олова чистотой 99,998%; 99,996% и 99,986% наступает на $0,14^\circ$ ниже точки плавления кристалла, но при добавлении к последнему образцу 0,05% Pb разность температур увеличивалась до $0,24^\circ$, а при добавлении 0,2% Pb — до $0,70^\circ$. По первым трем результатам Чалмерс заключил, что такой же эффект будет и в абсолютно чистом Sn. Однако найденная в этих опытах интеркристаллитная слабость не является окончательным доказательством плавления границ зерна. Многие металлы разрушаются при повышенной температуре с образованием межкристаллитного излома. Соответствующим выбором примеси и условий испытания можно, вероятно, осуществить градацию сплавов от таких, где разрушение по границе зерна начинается на доли градуса или один-два градуса ниже точки плавления, как в опытах Розенгайна и Ивена, Чалмерса и Памфри и Лайонса, и до таких, где разрушение по границам зерна начнется на несколько сот градусов ниже точки плавления, так что за интеркристаллит-

ную слабость вряд ли ответственно граничное плавление. Правдоподобно поэтому предположить, что интеркристаллитная слабость, проявляющаяся только вблизи точки плавления, не обязательно связана с граничным плавлением. Однако отличительная особенность экспериментов Чалмерса — нечувствительность к изменению скорости и величины напряжения. Как правило, температура, при которой впервые наблюдается интеркристаллитная слабость, значительно меняется с изменением скорости или напряжения. Необычное поведение олова говорит о том, что для него возможно, характерен специальный механизм, который может быть и граничным плавлением. Однако по данным исследования, выполненного во Франции, представляется возможным, что такое плавление обусловлено наличием примесей, так как чистейшее олово Чалмерса было менее чистым, чем чистейший алюминий, в котором плавление явно вызывалось примесями. «Объемная точка плавления» может не зависеть от суммарного содержания примесей, так как она зависит главным образом от концентрации одной определенной примеси, которая оказывается приблизительно постоянной в образцах с разным суммарным содержанием примесей.

Это исследование совершенно очевидно показало, что результаты Памфри и Лайонса обусловлены плавлением границ зерна, но плавление это идет благодаря примесям. Буланже нашел, что в алюминии чистотой 99,997% эти эффекты появляются на $0,2^\circ$ ниже объемной точки плавления, тогда как у Памфри и Лайонса в алюминии практически той же чистоты (99,998%) они начинаются на 2° ниже объемной точки плавления. Это расхождение обусловлено, вероятно, растягивающим напряжением в 140 г/мм^2 , прилагавшимся в последних экспериментах. К этому приводят и доводы § 4. 6, и зависимость понижения точки плавления от приложенного напряжения.

Смит [133] указал другую причину, почему при изучении плавления по границам зерна опыты с растяжением могут вводить в заблуждение. Он обращается к следующему факту: плавление по вершинам и ребрам зерен идет легче, чем по граням зерна, поскольку для плавления по грани зерна надо доставить свободную энергию для поверхности раздела твердая фаза—жидкость, равной удвоенной площади расплавленной границы, а при плавлении по ребру зерна надо обеспечить свободную энергию поверхности раздела, которая в $\sqrt{3}$ раз больше площади расплавленной границы. Смит указывает, что такие расплавленные ребра будут действовать как система концентраторов напряжения, что в экспериментах типа Чалмерса и Памфри и Лайонса может вызвать прогрессирующий излом. Для использованных Чалмерсом бикристаллов, где внутренних ребер зерен нет, предполагается, что граница плавится тонким кольцом у поверхности

образца. Смит замечает также, что в работе, выполненной во Франции, не доказано окончательно, что плавление по границам зерна не ограничивается поверхностью образца.

Из этих экспериментов, выполненных пока только на алюминии и олове, следует поэтому вывод, что в алюминии границы плавятся существенно (более чем на $0,1^\circ$) ниже объемной точки плавления, но только благодаря присутствию примесей. Плавятся ли границы в олове ниже объемной точки плавления и будет ли это так и в совершенно чистом олове — неясно.

Вопрос плавятся ли границы зерна ниже объемной температуры плавления, отличается от вопроса, плавится ли поликристаллический металл при более низкой температуре, чем монокристалл. Последнее может произойти оттого, что поликристаллический металл содержит избыточную свободную энергию границ зерна. Например, в 1 см^3 меди с зерном диаметром $0,1 \text{ мкм}$ содержится 200 см^2 границ (уравнение 4. 7). Свободная энергия границ зерна в меди в точке плавления около 500 эрг/см^2 , что дает суммарно 10^5 эрг/см^3 . По уравнению, приведенному в этом параграфе ранее, такое количество свободной энергии понизит точку плавления на $\frac{10^5}{2 \cdot 10^6} = 0,05^\circ$. Это по порядку величины меньше, чем предполагаемое понижение точки плавления по границам.

4. 8. Сплошное и дискретное выделение¹

Вероятно, что особые свойства границ зерна определяют иногда структуру дисперсионно твердеющих сплавов. В стареющих сплавах наблюдаются выделения двух крайних типов: сплошное выделение (рис. 4. 12), происходящее равномерно по объему образца, и дискретное (рис. 4. 13), начинающееся у границ и постепенно распространяющееся внутрь зерна. При этом существует резкая граница между зонами с выделениями и без выделений.

Было предложено несколько объяснений такого различия в поведении сплавов [134, 135, 126, 136]. Мы, основываясь главным образом на идеях Харди и Смита, полагаем следующее:

а. Если выделение по границам зерна много быстрее, чем внутри зерна, то, вероятно, скорость процесса определяется зарождением, поскольку зарождение легче возникает у границы. Чтобы зарождение контролировало скорость процесса, оно должно быть медленнее других участвующих процессов.

¹ В нашей литературе часто пользуются терминами непрерывный (однофазный) или прерывный (двухфазный) распад. (Прим. ред.)

б. Чтобы объяснить распространение процесса выделения внутрь зерна¹, мы предполагаем, что появляются поверхности раздела, облегчающие зарождение и диффузию (гла-

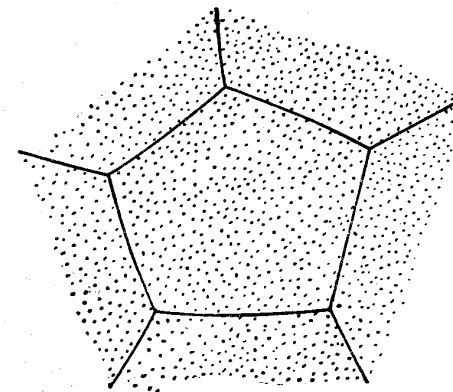


Рис. 4. 12. Сплошное выделение

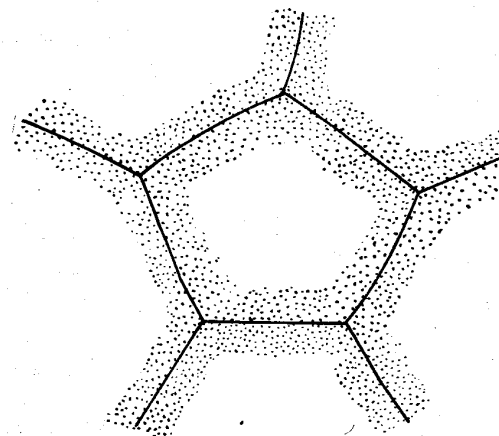


Рис. 4. 13. Дискретное выделение

ва VIII). Они появляются в этих новых местах либо в результате местной рекристаллизации или полигонизации, вызванной деформациями вокруг каждой частицы выделений, либо из-за ми-

¹ Речь идет о развитии дискретного распада в глубь от границ. (Прим. ред.)

границы первоначальной границы кристалла, что при рассматриваемых температурах возможно, по-видимому, только в результате больших деформаций, порожденных выделением.

в. Если зона выделения продвигается достаточно медленно, зародыши внутри зерна будут появляться независимо и еще до того, как встретятся зоны, двигающиеся с противоположных сторон зерна. Если было время для образования частиц в достаточном количестве, дискретное выделение переходит в сплошное.

Пункт 6 объясняет результаты, полученные при наблюдениях над сплавами Cu-Be [137]. В них найдено дискретное выделение и иногда — растрескивание по границам зерна в ходе процесса выделения, что указывает на появление больших напряжений. Когда на границе возникает трещина, зона выделения, до того расширявшаяся в глубину зерен по обе стороны от границы, останавливается и больше не продвигается. Это было, по-видимому, оттого, что деформации, вызывавшие рекристаллизацию и полигонизацию, при разрушении снимаются, так что образование новых поверхностей раздела прекращается.

4. 9. Численные соотношения характеристик¹

Существует несколько количественных выражений, относящихся к микроструктуре.

а. Площади и линейные размеры

Пусть образец объема V содержит объемы V_A , V_B , V_C и т. д. фаз A , B , C , ... в виде беспорядочно распределенных частиц. Рассмотрим тонкую пластину площадью X и толщиной δt , полностью содержащуюся в этом объеме образца. Объемы разных фаз, заключенные в пластине, равны $X\delta t \frac{V_A}{V}$ и т. д. Если δt мало, то это выражение равно $X_A \delta t$, где X_A (и т. д.) — площади, занятые фазой A (и т. д.) на поверхности пластины. Отсюда в пределе

$$\frac{X_A}{X} = \frac{V_A}{V}$$

и доля площади, занятой данной фазой в произвольном микросечении, равна занимаемой ею доле объема.

Рассмотрим теперь тонкую трубку с площадью поперечного сечения δX и длиной L , лежащую целиком в объеме образца. Из аналогичных доводов следует, что приходящиеся на различные фазы отрезки линии L пропорциональны занятым фазами долям объема.

¹ Подробнее см. С. А. Салтыков. Стереометрическая металлография, Металлургиздат, 1958. Прим. ред.

Говард и Коэн [138] воспользовались этим методом для быстрой и точной оценки объемной доли различных составляющих. Они применяли микроскоп, оборудованный столиком с электрическим приводом. Нажимая соответствующий ключ, можно соединять с приводом любой из счетчиков оборотов. Каждый ключ включает также мотор; когда все ключи свободны, столик стоит. Добавочный счетчик оборотов включен непрерывно. Наблюдая через окуляр с перекрестием и нажимая соответствующий ключ, когда каждая фаза проходит через перекрестие, получают на счетчиках отсчеты, пропорциональные сумме отрезков для каждой фазы, а потому пропорциональные и объемной доле каждой фазы. Было показано, что этот метод весьма точен. Бек и Смит [139] использовали его, чтобы заново определить диаграмму состояния Cu—Zn. Эти авторы отмечают, что, поскольку положение границы определяется экстраполяцией до нулевого количества одной из фаз, не обязательно иметь сплавы, близкие к границам фазовых областей. Это дает преимущество, которое заключается в том, что в сплавах, достаточно далеких от границы фазовых областей, где выделение сопровождается большим изменением свободной энергии, равновесие достигается быстрее (или по крайней мере лучше приближение к равновесию).

б. Соотношения между длинами, площадями и объемами

Смит и Гуттман [140] вывели следующие соотношения.

1. Если N — число пересечений линии длиной L (не обязательно прямой) с границами зерна, l — длина границ зерна в произвольном микросечении, A — общая площадь зерен в том же произвольном сечении, S — суммарная площадь границ зерен (в трех измерениях), а V — суммарный объем зерен, то

$$\frac{L}{2N} = \frac{V}{S} = \frac{\pi A}{4l}. \quad (4.7)$$

При выводе этого соотношения принято полностью беспорядочное распределение. Следовательно, если структура образца ориентированная, надо брать средние значения для нескольких направлений в нескольких сечениях, но для вполне изотропного образца нужно только провести подсчет вдоль одной линии достаточной длины. Когда секущая пересекает границу зерна более одного раза, чтобы соблюдалось уравнение (4.7), надо считать полное число пересечений. Уравнение (4.7) применимо как для связанных зерен (когда каждая грань разделяет два зерна), так и для отдельных частиц (т. е. частиц, распределенных в основной массе). В первом случае A — площадь микросечения, в котором лежат границы зерен длиной l . Во втором случае A — площадь микросечения, занятая рассматриваемыми частицами (т. е. сумма площадей отдельных частиц), а l — суммарная длина пери-

метров тех же частиц. В этом случае определять A методом секущих (см. «а») обычно удобнее, чем прямым измерением. Если контуры зерен или частиц выпуклые, а d — средний диаметр зерна или частицы, то

$$d = \frac{L}{N} \quad (4.8a)$$

для связанных зерен и

$$d = \frac{2L}{N} \quad (4.8b)$$

для отдельных частиц. Если зерна или частицы имеют впадины и одна граница зерна пересекает секущую более двух раз, уравнение (4.8) становится неточным, но практически эта неточность редко бывает большой. Уравнения (4.7) и (4.8) связывают средние диаметры с объемами и площадями.

Уравнения (4.7) и (4.8a) дают простые соотношения между общей площадью границ зерна и диаметром зерна, определенным методом секущих. Поэтому представляется более целесообразным выражать величину зерна этим способом, чем числом зерен на 1 мм^2 , или диаметром зерна, определенным по числу зерен на 1 мм^2 . Для равноосных структур метод секущих имеет также и то преимущество, что он более быстрый¹.

2. Если y — общая длина одномерных элементов (например, ребер зерен) в объеме V , то в произвольном сечении площадью A через зерна в объеме V число пересечений с одномерными элементами n дается как

$$\frac{n}{A} = \frac{y}{2V}. \quad (4.9)$$

Это соблюдается для связанных одномерных элементов (например, ребер зерен) и для одиночных (например, стержневидных) частиц.

Смит и Гуттман дают другие соотношения, которые можно вывести из уравнений (4.7) и (4.9) и результатов раздела «а» простой постановкой.

в. Средняя площадь сечения трехмерных тел
Легко показать интегрированием, что для сферических в трех измерениях частиц средняя площадь сечения $\bar{A}$ равна $\frac{2}{3}\pi r^2$. Средний отсекаемый отрезок d по уравнениям (4.7) и (4.8b) равен $\frac{4}{3}r$. Доля длины секущей, занятой частицами, равна доле заня-

¹ Методы описания величины зерна и распределения зерен по размерам детально обсуждаются в работах [141—143].

той ими площади сечения. Поэтому если N_L — число пересеченных частиц на единицу длины секущей, а N_A — число их на единицу площади, то

$$N_L \cdot d = N_A \bar{A},$$

что дает

$$r = \frac{2}{\pi} \frac{N_L}{N_A}, \quad (4.10)$$

так что из измерений в сечении можно определить радиус сферических частиц. Фуллмэн [144] другим путем вывел это же выражение и подобные выражения для дискообразных и стержневидных частиц. Они собраны в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Численные соотношения для сферических, дискообразных и стержневидных частиц (Фуллмэн)

Частица	Средняя площадь сечения плоско-стью	Средняя длина сечения линей	Истинные размеры частицы	Число частиц на единицу объема N_V	Объемная доля частиц f
Сфера радиусом r	$\frac{2}{3} \pi r^2$	$\frac{4}{3} r$	$r = \frac{2N_L}{\pi N_A}$	$\frac{\pi N_A^2}{4 N_L}$	$\frac{8 N_L^2}{3 \pi N_A}$
Диск радиусом r и толщиной t ($r \gg t$)	$2 r t$	$2 t$	$\begin{cases} r = \frac{N_L}{N_A} \\ t = \frac{f}{2 N_L} \end{cases}$	$\frac{2 N_A^2}{\pi N_L}$	$2 N_L t$
Стержень длиной h , радиусом t , ($h \gg t$)	$2 \pi t^2$	$2 t$	$t = \frac{N_L}{\pi N_A}$	—	$\frac{2 N_L^2}{\pi N_A}$

Примечание. N_L — число пересекаемых частиц на единицу длины секущей, N_A — число частиц на единицу площади сечения. В случае дискообразных и стержневидных частиц одно измерение N_L и N_A не дает достаточной информации для полного определения перечисленных в таблице величин. Это оттого, что для частиц такой формы неизвестны три характеризующие их величины: две определяют размер частиц, а третья число частиц в единице объема N_V .

Фуллмэн [144] вывел выражения, применимые к частицам переменного размера. Положение тогда сложнее: надо измерять дополнительные параметры. Например, для случая сфер Фуллмэн показывает, что средний радиус $\bar{r} = \frac{\pi}{4m}$, где m — среднее из

обратных величин диаметров кругов, видимых в плоскости сечения, а средний объем на частицу $\bar{V} = \frac{\pi f}{2\bar{m} N_A}$, где f , как и в

табл. 4. 1, доля объема, занимаемая частицами. Если применяется визуальный подсчет, определение f или $\bar{V}$ будет сложным.

Фуллмэн [144] указывает, что средний свободный промежуток P между частицами дается выражением

$$P = \frac{1-f}{N_L}. \quad (4.11)$$

Это следует из того, что число пересечений с частицами N_L равно числу пересечений с матрицей, так что занятая матрицей доля секущей будет $N_L P$, и она равна объемной доле $(1-f)$.

Приведенные соотношения показывают, что количественный анализ по микросечениям может быть ценным методом. Считают, что и в лучшем случае такой анализ слишком утомителен. Однако, используя микроскоп «с летающей точкой» [145], можно выполнять его крайне быстро.

4. 10. Стереоскопическая микрорентгенография

Этим методом, развитым Вильямсом и Смитом [118], изучались действительные объемы зерна. Метод заключается в стереоскопическом использовании микрорентгенографии. В микрорентгенографическом методе [146] пучок рентгеновых лучей от весьма острого фокуса проходит через тонкий образец и падает на фотопластинку. Острый фокус в сочетании с пластинками высокого разрешения позволяет получать значительные увеличения. Чтобы сделать метод стереоскопическим, делают последовательно два рентгено снимка. Между двумя съемками образец поворачивается на несколько градусов, таким образом воспроизводятся разные углы, под которыми правый и левый глаз видят предметы. Отпечатки рассматривают через стереоскоп. Каждый отпечаток в отдельности дает изображение, которое было бы видно одним правым или одним левым глазом в проходящих рентгеновых лучах. Их сочетание дает, таким образом, стереоскопическое изображение. Выбирая условия рентгено съемки так, чтобы некоторые части (например, вторая фаза) были темными, а остальные — прозрачными, можно изучать распределение темных частей в трех измерениях. Вильямс и Смит [118] использовали сплав, в котором непрозрачная фаза обрисовывала зерна, поскольку она концентрировалась по вершинам и ребрам зерен. Так они могли изучать трехмерные формы и объем зерен.

Глава V

КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО ЭЛЕМЕНТА У ГРАНИЦЫ ЗЕРНА (РАВНОВЕСНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ)

5. 1. Введение

Мысль о том, что растворенные элементы в условиях равновесия концентрируются иногда по границам зерна, оставаясь при этом в твердом растворе, высказывались иногда для объяснения отдельных явлений. В гл. V эта идея анализируется; здесь собраны относящиеся к ней доказательства и обсуждены некоторые следствия. Чтобы отличать рассматриваемую сегрегацию от сегрегации по границам зерна, получающейся при затвердевании и представляющей неравновесное состояние, назовем ее «равновесной сегрегацией».

5. 2. Причины равновесной сегрегации

Термодинамический подход к проблеме оценки концентрации растворенного элемента по границам зерна использует пути, проложенные Гиббсом [147], который показал, что растворенные элементы, понижающие поверхностное натяжение, должны, как правило, собираться на поверхности, а элементы, увеличивающие поверхностное натяжение, — избегать поверхности. Мел [148] указал, что тот же принцип применим к границам зерна. Однако, так как прямых сведений о влиянии растворенных элементов на натяжение границ зерна очень мало, термодинамический метод почти ничего не дал (см. § 5. 10 и 5. 11).

Большого успеха можно достичь, рассматривая вопрос с точки зрения энергии искажений решетки вокруг растворенных атомов. Если растворенный атом больше, чем занимаемое им место в решетке растворителя, он должен легче входить (т. е. давать меньшие дополнительные искажения) в том месте, где решетка уже расширена. Растворенный атом меньший, чем занимаемое им место в решетке растворителя, должен лучше

подходить к тем местам, которые уже сжаты. Отсюда в кристалле с искаженной решеткой, где объем мест, которые займут растворенные атомы, от участка к участку меняется, в определенных областях будет создаваться более высокая концентрация, чем в других. Эту возможность впервые, по-видимому, предположил Горский, использовавший ее для объяснения упругого последствия [149]. Из главы II ясно, что у границ зерна одни атомы имеют вокруг себя свободного пространства больше, а другие — меньше, чем нормально в неискаженной решетке. Большие растворенные атомы будут стремиться занять первые места, а малые — вторые. Поэтому мы ожидаем установления равновесной сегрегации по границам зерна. Другая область, где сегрегация приводит к важным последствиям, — это сегрегация вокруг дислокаций [150, 151].

Этот эффект может быть большим, поскольку для изменения объема, занимаемого каждым атомом в металле, необходима большая энергия. Например, для всестороннего упругого растяжения решетки α -железа на 10% потребуется сила около 1500 кг/мм² и энергия около 15000 кал/моль. Искривление, создаваемое растворенными атомами, может быть весьма значительным. Так, Липсон и Паркер [151] из рентгенографических данных рассчитали, что в мартенсите атомы С смещают атомы Fe из их равновесных положений в решетке α -железа в среднем на расстояние 0,18 Å — одноосное¹ растяжение около 14%. Следовательно, растворение атомов, отличающихся по размеру от заполняемого ими места (т. е. объема атома растворителя в случае растворов замещения и объема пор решетки в случае растворов внедрения) в решетке растворителя, требует значительной энергии деформации. Если эта энергия деформации может сниматься путем сегрегации в уже искаженных областях, она обеспечивает большие движущие силы для такой сегрегации.

Равновесную концентрацию в искаженных областях можно оценить следующим образом: пусть в N узлах неискаженной решетки размещено P растворенных атомов, а в n узлах искаженной решетки — p растворенных атомов. Под n узлами понимаются те узлы, где решетка искажена соответствующим образом, т. е. расширена, если растворенный атом больше атома растворителя, и сжата — в обратном случае. Пусть растворенный атом в одном из N первоначально неискаженных узлов создает энергию искажения E , а в первоначально искаженном узле — e . Практически e должно меняться, но для упрощения

¹ В этом случае есть также поперечное сжатие.

для e принимается одно значение. Свободная энергия F от растворенных атомов будет¹

$$F = pe + PE - kT [\ln n! N! - \ln (n-p)! p! (N-P)! P!].$$

F имеет минимум, когда

$$e - E = kT \ln \left(\frac{n-p}{p} \cdot \frac{P}{N-P} \right),$$

т. е.

$$\frac{p}{n-p} = \frac{P}{N-P} e^{\frac{E-e}{kT}}.$$

Обозначая концентрацию в искаженной области $\frac{p}{n}$ через C_d , концентрацию в неискаженной области $\frac{P}{N}$ через C , а $(E-e)$ кал/атом через Q , получим

$$C_d = \frac{C e^{\frac{Q}{RT}}}{1 - C + C e^{\frac{Q}{RT}}}.$$

Когда $C \ll 1$,

$$C_d = \frac{C e^{\frac{Q}{RT}}}{1 + C e^{\frac{Q}{RT}}}. \quad (5.1)$$

При выводе уравнения (5.1) рассматривалась только так называемая «энтропия положения». Поэтому надо также принять в расчет энтропию колебаний. Если, например, растворенные атомы существенно больше или меньше атомов растворителя, то, когда они собираются по границам зерна и т. п., упаковка атомов здесь становится плотнее, и «колебательная энтропия» будет, по-видимому, уменьшаться. При этом в уравнении (5.1) появится константа. Поэтому правая часть уравнения (5.1) должна содержать постоянный множитель:

$$C_d = \frac{A C e^{\frac{Q}{RT}}}{1 + A C e^{\frac{Q}{RT}}}. \quad (5.2)$$

¹ См., например [152], стр. 275.

На рис. 5.1 показано соотношение между C_d и C , заданное уравнением (5.1) для $Q = 10000$ кал/моль. Каждая кривая соответствует определенной температуре. Поскольку Q и T входят в уравнение (5.1) только в виде $\frac{Q}{T}$, ту же сетку кривых можно использовать для других значений Q при соответствующем подборе T . Рис. 5.2, а дает соотношение между C_d

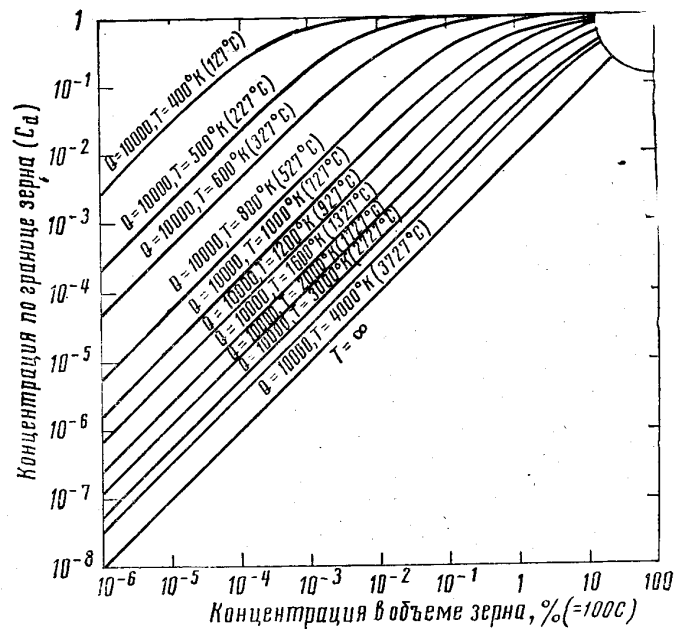


Рис. 5.1. Соотношение между C_d (концентрацией по границе зерна) и C (концентрацией в объеме зерна) по уравнению (5.1). На рис. 5.2 — а — б концентрация насыщения границы, равная единице, соответствует ~30% (атомн.) растворенного элемента

и температурой для значений Q , равных 1000, 2000, 5000, 10000 и 15000 кал/моль (концентрация в решетке во всех случаях 1%). Аналогичные кривые для концентрации в решетке 0,01% даны на рис. 5.2, б. Концентрация по границе зерна доходит на рис. 5.1; 5.2, б до единицы. Это не значит, что каждый атом обычной границы зерна (примерно трехатомной толщины) замещен растворенным атомом, но означает, что заняты все пригодные узлы: расширенные или, если такой случай возмо-

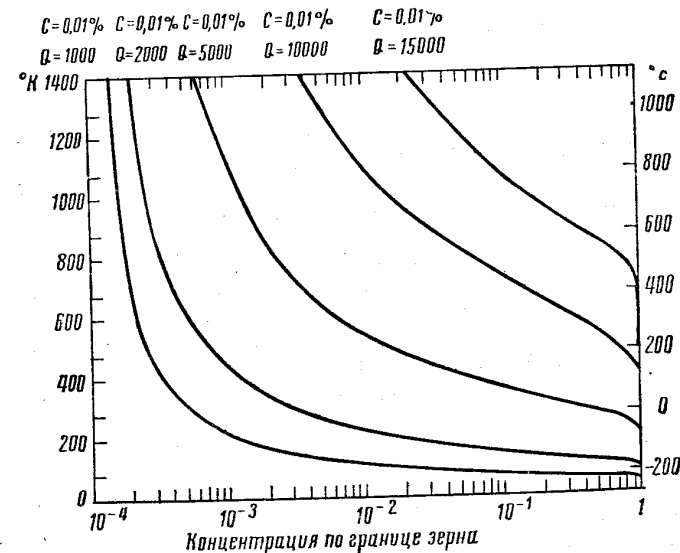
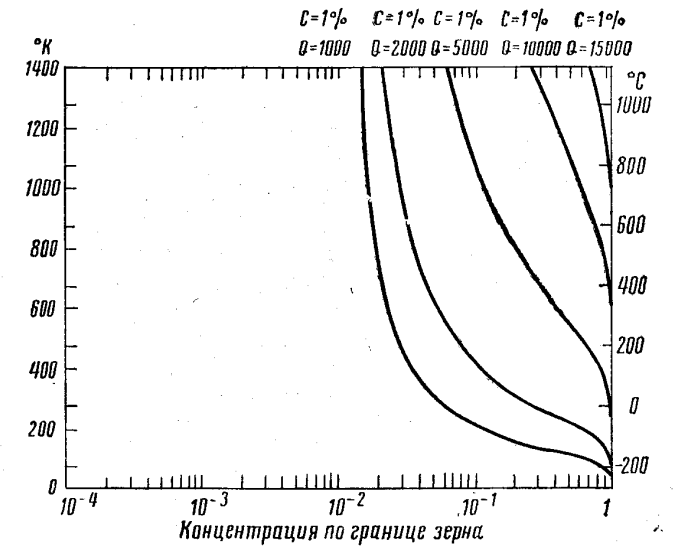


Рис. 5.2. Соотношение между концентрацией по границе зерна и температурой:
C — концентрация в объеме зерна в атомных процентах

жен, сжатые. Если положить, что одна треть узлов расширена, одна треть сжата и одна треть изменилась незначительно, концентрация, равная единице, соответствует примерно 30% (атомн.). Если принять, что толщина границы равна трем атомам, то единичная концентрация соответствует также такому числу растворенных атомов, которое дает мономолекулярный пограничный слой. Это согласуется с работой Восе и Хеллоуэса [153], которые по данным своих экспериментов заключили, что содержание висмута по границам зерна в меди доходит до максимума, соответствующего одноатомному слою.

Рис. 5. 1; 5. 2, показывают, что концентрация по границе зерна зависит от Q . Надо ожидать увеличения Q с увеличением несоответствия растворенных атомов решетке растворителя — по крайней мере, если растворенные атомы больше, чем наибольшее из расширенных мест или меньше наименьшего из сжатых. Поскольку в действительности все растворенные атомы в решетках практически всех растворителей будут вызывать известные искажения, тенденция к образованию равновесных сегрегаций будет почти у всех твердых растворов. Однако на практике сегрегации будут заметны, если температуры, где может быть создана большая граничная концентрация, достаточно высоки, чтобы шла нужная для этого диффузия. Рис. 5. 2, *a* и *b* показывают, что чем выше значение Q , тем при более высоких температурах нарастает концентрация по границе зерна. Поэтому наиболее заметные эффекты должны иметь место для растворенных элементов, вносящих сильные искажения. Для них большая концентрация по границам может быть получена при очень малой объемной концентрации, так что их присутствие только в виде следов может иметь практически важные следствия.

В общем, чтобы избежать сегрегаций растворенного элемента по границам зерна, нужно закалить сплав от температуры, достаточно высокой для их рассасывания, до температуры, достаточно низкой, чтобы предотвратить диффузию. После этого, при нагреве материала до температур, при которых возможна диффузия, концентрация по границам зерна будет возрастать. Сегрегации будут снова рассасываться при достаточном повышении температуры. Собираение и рассасывание скоплений может повторяться неограниченно.

Даже если все границы одинаковы, практически должен быть, очевидно, диапазон значений Q , поскольку объемы, соответствующие каждому отдельному из пограничных атомов, должны меняться в определенных пределах. Это скажется в расширении линий на рис. 5. 1 и 5. 2 в полосе. Далее, величина несоответствия меняется от границы к границе, а иногда и вдоль одной изогнутой границы. Поэтому на одних границах сегрега-

ции будут более выражены, чем на других, а вдоль отдельных границ могут быть неравномерными.

Тип решетки не влияет в случае растворов замещения, но сказывается при растворах внедрения. Это оттого, что в решетках кубической гранецентрированной и гексагональной плотной упаковки поры решетки больше, чем в кубической объемноцентрированной. Диаметр наибольшей сферы, помещающейся в положении внедрения (выраженный в долях диаметра атома решетки), составляет для г. ц. к. и г. п. у. решетки 0,414, а для о. ц. к. 0,155. Поэтому в общем в о. ц. к. решетке внедренные атомы создают большие искажения, чем в г. ц. к. и г. п. у., и должны потому создавать в ней более сильную сегрегацию. В частности, равновесные сегрегации углерода, азота и, возможно, кислорода в α -железе должны быть более четко выражены, чем в γ -железе.

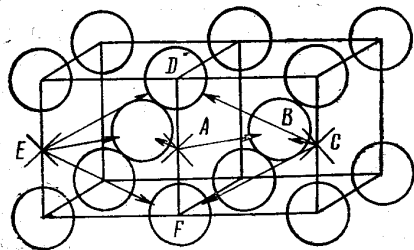
На тенденцию растворенных атомов собираться в искаженных областях, кроме размера атомов, влияют, вероятно, и другие их свойства. Одно из них, по-видимому, электронная конфигурация. Об этом говорит тот факт, что на механические свойства бинарных сплавов влияет, видимо, число электронов на один атом сплава [154, 155, 156]. Это указывает на электрическое взаимодействие с дислокациями и, по-видимому, с другими искаженными областями.

5. 3. Пластинки Зинера

Другое явление, зависящее от энергии деформации вокруг растворенных атомов, — образование пластинок Зинера. Границы зерна здесь прямо не участвуют. Однако это явление описано тут, потому что в нем участвуют рассматриваемые здесь силы, и его можно связать с проблемой разрушения, обсуждаемой в этой книге далее. По чисто статистическим причинам в любом твердом растворе будут возникать скопления растворенных атомов. Атомные силы могут противодействовать этому сосредоточению или способствовать ему и определять его направление. Последний пример, в котором участвует энергия искажения решетки, рассмотрен Зинером [157]. Зинер показывает, что такие внедренные атомы, как углерод в α -Fe, будут собираться в маленькие пластинки, лежащие в плоскостях (100). По виду они будут напоминать зоны Гинье-Престона, но стабилизирующий фактор для них — энергия деформации. Когда два внедренных

атома расположены рядом в положениях ($\frac{1}{2}$ 00) (места, занимаемые атомами углерода в α -Fe [158]), как например *A* и *C* на рис. 5. 3, каждый из них создает часть той энергии деформации, которую должен был дать другой атом, если бы он был один. Физические причины этого можно видеть, рассматривая

смещения атомов решетки на рис. 5. 3. Атомы углерода больше, чем пространство между атомами железа в решетке чистого растворителя. Ясно поэтому, что два атома углерода — E и C — стремятся раздвинуть атомы железа D и F вдоль линии DF . Но такую деформацию производил бы и один атом углерода A^1 . Энергия связи атомов углерода в смежных положениях в силу этого эффекта оценивается Зинером в 2000 кал/моль углерода. Это увеличивает вероятность заполнения смежных положений при комнатной температуре в 28 раз.



O-Fe x-C

Рис. 5. 3. Собираение атомов углерода в плоскостях (100) α -Fe

ны [157]. То же имеет место и в гексагональных решетках плотной упаковки с отношением $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ [157].

5. 4. Движущие силы сегрегации

[Если допустить, что созданная растворенным атомом энергия искажения на границе зерна мала, то при сегрегации по границам выигрывается практически вся энергия искажения, соответствующая растворению в объеме зерна. Отсюда, для уравнения (5. 1) $Q \approx W$, где W — энергия упругих искажений вокруг каждого растворенного атома (рассчитанная на моль растворенного элемента).

Эту энергию можно оценить, используя из теории упругости уравнение энергии деформации, вызванной помещением малого шара в сферическую полость в объеме материала, большим по сравнению с шаром (если шар меньше полости, допускается,

¹ Кроме того, смещения атома железа B под действием атомов углерода A и C не имеют противоположных составляющих, поскольку угол ABC равен 90° . Атомы углерода E и C дают противоположные компоненты смещения атомам железа D и F , но это малые эффекты от соседей второго порядка. Расчеты Зинера приводят к выводу, что результирующим эффектом будет притяжение к соседним положениям внедрения.

что их поверхности деформируются до соприкосновения). Это уравнение [159]:

$$W = \frac{24\pi KGr^3 \epsilon^2}{3K + 4G}, \quad (5.3)$$

где K — объемный модуль шара, G — модуль сдвига матрицы, r — радиус заполненной полости (а потому и шара в ней) и $\epsilon = \frac{r_1 - r_0}{r_0}$, где r_1 — радиус изолированного шара, а r_0 — радиус незанятой полости. В величину W входит энергия искажения шара и объема матрицы. Различие между реальным положением и принятой моделью велико. Поэтому не удивительно, что при «точном» применении уравнения (5. 3) дает неудовлетворительные (неправдоподобно завышенные) результаты. «Точное применение» здесь означает, что для r_1 взят радиус, определенный из решетки растворенного элемента. Известен, однако, эмпирический факт: для подстановки в уравнение (5. 1) гораздо более приемлемы значения W , рассчитанные из уравнения (5. 3) по кажущимся атомным радиусам¹.

Тогда по уравнению (5. 1) можно вполне реально предсказывать поведение рассматриваемого сплава при термической обработке (например, изменение хрупкости²). Для Mg, растворенного в Al, рассчитано таким образом 1200 кал/моль (табл. 5. 1). Для

Таблица 5.1

Энергия искажения (W), создаваемая атомами растворенного вещества

Значения параметров	Создаваемая в Cu атомами		Создаваемая в Al атомами		
	Sb	Bi	Cu	Mg	Zn
K , дин/см ² · 10 ¹¹	4,1 [160]	3,14 [161]	13,7* ³	4,1* ³	3,8 [163]
r , Å	1,528* ¹	1,57* ²	1,37* ⁴	1,472* ⁴	1,42* ⁴
ϵ	+0,194	+0,266	-0,12* ⁴	+0,085* ⁴	-0,015* ⁴
W , кал/моль	8800	15800	2280	1200	32

*¹ По влиянию на параметр решетки Cu, экстраполицией к 100% (атом.) Sb см. [162].

*² Bi имеет слишком малую растворимость, чтобы можно было измерить его влияние на параметр. Для P, As и Sb определялись эффективные радиусы (см. предыдущее примечание), а радиус для Bi получен экстраполицией по графику зависимости от атомного номера.

*³ Г. Бредфилд, частное сообщение.

*⁴ По рентгенографическим данным [164].

¹ Определяются из измерений параметра решетки рассматриваемого твердого раствора путем экстраполяции к 100% растворенного элемента.

² Оцененные по уравнению (5. 3) значения W для Sb и Bi, растворенных в Cu, а также Cu, Mg и Zn, растворенных в Al, вместе с использованными для оценки данными приведены в табл. 5. 1.

Mg в Al Q оценивалось также по температуре, от которой надо закалить сплав, чтобы избежать появления порога текучести [165] (см. гл. VI). Эта температура равна 400° . Положив $Q = R(400 + 273)$, получим 1400 кал/моль ; это вполне удовлетворительно согласуется со значением 1200 кал/моль . Однако для такого интересного случая, как раствор углерода в α -железе, уравнение (5.3) даст слишком высокое значение¹. Коттрелл [51] полагает, что оседание атома азота или углерода на дислокации дает выигрыш в энергии около 12000 кал/моль . Для сегрегации по границам зерна в α -железе экспериментальным данным удовлетворяют значения $Q = 15000$ или 20000 кал/моль при $A = 0,1$ или $0,005$ соответственно.

Из рис. 5.2, а и б можно видеть, что если Q меньше 3000 — 4000 кал/моль , то для получения заметных граничных эффектов нужна значительная концентрация растворенного элемента в объеме зерна. Такое положение имеет место, по-видимому, для магния в алюминии: приписываемый сегрегации по границам зерна порог текучести ясно выражен при $3,5\%$ (атомн.) Mg [165], но его нельзя наблюдать при 1% (атомн.) Mg [166]. Ясно, что достаточно сильной сегрегации, вызывающей заметные эффекты, можно ждать только от таких растворенных атомов, которые встраиваются в решетку растворителя настолько плохо, что растворимость их мала.

5. Полная растворимость и растворимость в решетке

Измеренная методом секущих площадь границ зерна в единице объема при диаметре зерна d равна $\frac{2}{d}$ (уравнение 4.7). Если b — расстояние между атомами, то, если принять ширину границы, равной трем атомам, число мест для атомов по границам будет около $\frac{6}{db^2}$ на единицу объема, где b — атомный диаметр. Допустим опять, что при насыщении одна треть этих мест занята растворенными атомами. Тогда в границах при насыщении содержится $\frac{2}{db^2}$ растворенных атомов. Это эквивалентно $\frac{2b}{d}$ растворенных атомов на единицу объема при равномерном распределении, что для $b = 2,5\text{\AA}$ составляет $5 \cdot 10^{-4}\%$

¹ Это, возможно, связано с тем, что приращение объема на один растворенный атом углерода, равное (по оценке Липсона и Паркера [151] из измерений параметра решетки мартенсита) $8,35 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, значительно больше, чем следовало бы ожидать, судя по размеру атома углерода (диаметр $1,59\text{\AA}$ [167], объем $2,095 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$).

(атомн.) при диаметре зерна $d = 0,1 \text{ мм}$ и $5 \cdot 10^{-3}\%$ (атомн.) при диаметре зерна $0,01 \text{ мм}$. Считают, что в отожженном металле имеется около 10^8 см линий дислокаций на 1 см^3 . Если при насыщении дислокаций растворенным элементом на каждую атомную плоскость, пронизываемую дислокацией, приходится по одному растворенному атому, эквивалентная концентрация растворенного элемента будет $10^8 b^2$, или $6,25 \cdot 10^{-6}\%$ (атомн.). Полагают, что в сильно наклепанном металле около 10^{12} см^2 линий дислокаций [168]. Это требует для их насыщения $6,25 \cdot 10^{-2}\%$ (атомн.).

Поэтому концентрации, требуемые для насыщения границ зерна в мелкозернистом металле или дислокаций в наклепанном, малы, но тем не менее ощутимы, если сравнивать их с растворимостью в некоторых общеизвестных случаях, например углерода в α -железе. Растворимость слабо растворимых веществ в общем случае следует уравнению

$$\text{растворимость} = B e^{-\frac{H}{RT}}, \quad (5.4)$$

где H — теплота растворения, а B — постоянная.

Верт [169], сопоставляя собственные результаты с результатами Стенли [170] и Дийкстры [171], дает растворимость углерода

в α -железе, равную $12,0 e^{-\frac{9700}{RT}}\%$ (атомн.) Судя по использованным экспериментальным методам, это можно считать растворимостью в решетке. При эвтектидной температуре 725°C отсюда получается растворимость в $0,085\%$ (атомн.), которая является высокой по сравнению с тем, что требуется для насыщения границ зерна. При комнатной температуре растворимость всего $7,55 \cdot 10^{-7}\%$ (атомн.), что мало даже против необходимого для насыщения дислокаций в отожженном состоянии значения. Возникает вопрос, что происходит, когда температура понижается? В объеме зерна идет выделение, и в неискаженной решетке обшее количество растворенного элемента падает ниже того, какое нужно для насыщения границ зерна, дислокаций и всяких других искаженных областей. Обедняются ли эти области растворенным элементом, отдавая его в неискаженную решетку и отсюда — в выделения?

Ответ зависит от соотношения величин теплоты растворения H и энергии искажения Q , вызывающей сегрегацию. Заменим C в уравнении (5.2) его выражением из (5.4):

$$C_d = \frac{ABe^{-\frac{Q-H}{RT}}}{1 + ABe^{-\frac{Q-H}{RT}}}. \quad (5.5)$$

Если Q больше H , концентрация по границам зерна и т. п. продолжает нарастать и при температуре ниже той, при которой идет выделение, но растет медленнее, чем в случае, когда выделение не имеет места. Если Q меньше H , с началом выделения концентрация по границам зерна начинает падать, но падает не так быстро, как концентрация внутри зерна. На рис. 5. 4 показана концентрация углерода по границам зерна альфа-железа в функции температуры для трех пар значений A и Q (для

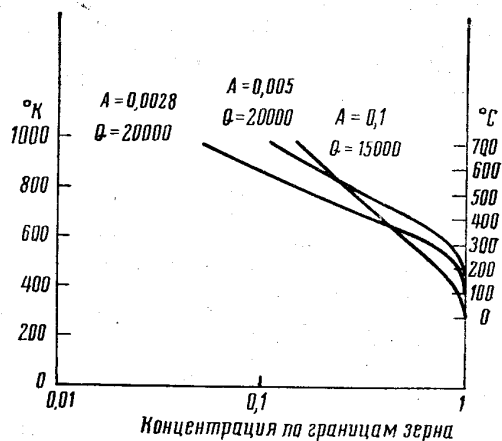


Рис. 5. 4. Изменение концентрации углерода по границам зерна в α-Fe по уравнению (5.5). Принята растворимость в решетке $12 e^{-\frac{9700}{RT}}$ % (атомн.).

соответствующей растворимости в решетке использованы приведенные выше значения по Верту). Выбранные значения A и Q (в их числе и те, что предложены выше как соответствующие экспериментальным данным) дают с падением температуры рост концентрации по границам зерна.

Поэтому, когда выделение начинается выше интервала заметной сегрегации, может быть, что полное количество элемента в растворе на самом деле с падением температуры возрастает. Для этого нужно, чтобы растворимость в решетке была низкой, а величина Q большой. Эти условия, вероятно, выполнены или почти выполнены для раствора углерода в α-железе. Если пренебречь другими искаженными областями, кроме границ зерна, полная растворимость будет:

$$C_{\text{полн}} = Be^{-\frac{H}{RT}} + \frac{\frac{2b}{d} ABe^{\frac{Q-H}{RT}}}{1 + ABe^{\frac{Q-H}{RT}}} \quad (5.6)$$

Она показана сплошными линиями на рис. 5. 5 для зерна diam. 0,01 мм и 0,001 мм (взято по Верту $B = 12,0$; $H = 9700$ кал/моль и принято $Q = 20000$ кал/моль и $A = 0,005$). Два члена уравнения (5.6) показаны пунктиром.

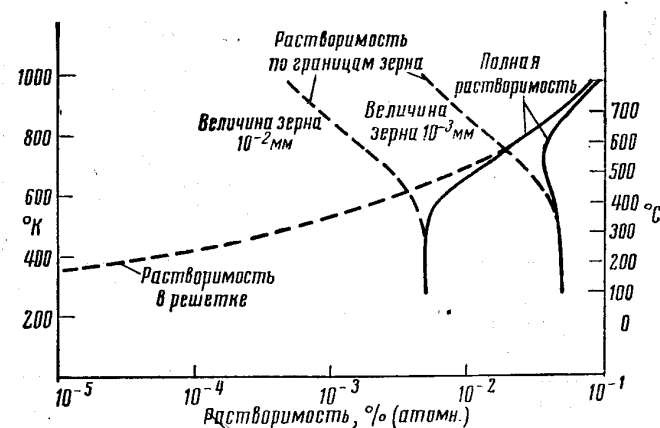


Рис. 5. 5. Растворимость углерода в α-Fe. Принята растворимость в решетке $12 e^{-\frac{9700}{RT}}$ % (атомн.); в уравнении (5.2) $A = 0,005$ и $Q = 20000$ кал/моль.

У Верта величина растворимости углерода выведена из измерений затухания колебаний, связанного с перемещением атомов углерода из одного положения внедрения в другое. Величина затухания растет с числом атомов, которые могут участвовать в таких перемещениях. Если, как это представляют, атомы углерода прочно удерживаются в границах зерна или дислокациях, какое-либо участие их в демпфировании будет мало. Поэтому этот метод по самой сути своей измеряет растворимость в решетке. Борелиус и Берглунд [172] определяли растворимость углерода, измеряя калориметрически тепловыделение образца, насыщенного при высокой температуре во время выдержки при некоторой более низкой температуре. В эту теплоту входит теплота выделения углерода в виде Fe_3C (что дает около 10000 кал на моль выделившегося углерода) и теплота сегрегации угле-

рода по границам зерна и т. п., что дает, вероятно, 20000 кал на моль углерода, вошедшего в сегрегацию. Если всю теплоту приписывать выделению, метод завышает количество выделений и занижает остаточную растворимость в решетке. Он завышает также теплоту растворения выделений¹.

Определение растворимости по микроструктуре (по наличию или отсутствию выделений) должно давать полную растворимость². Если принятые для растворенного в α -железе углерода

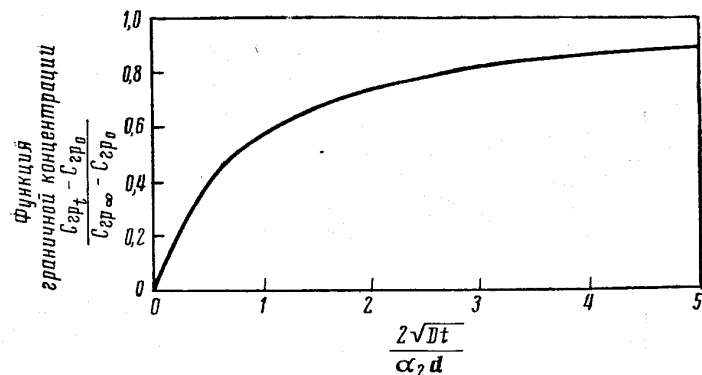


Рис. 5.6. Изменение во времени концентрации по границам зерна. Начальная концентрация $C_{gr,0}$; конечная равновесная концентрация $C_{gr,\infty}$.

значения A и Q правдоподобны, то из рис. 5.5 видно, что величина зерна должна заметно влиять на полную растворимость².

¹ Ошибка зависит от величины зерна, и она мала (кроме случая мелкого зерна). Борелиус и Берглунд не определяли величину зерна для своих образцов, но можно считать, что приводимая ими более крутая (по сравнению с данными Верта) температурная зависимость ($H = 12600$ кал/моль) относится к зерну со средним диаметром 0,01 мм — поскольку, если приравнять растворимости при 700°С, то при 350°С (самой низкой температуре, для которой у Борелиуса и Берглунда приводятся данные) их отношение должно быть 0,7:1. Из рис. 5.5 можно видеть, что такая разница может определяться сегрегацией по границам зерна. Однако приводимые для 700°С растворимости не равны. Уравнение Борелиуса и Берглунда (растворимость = $\frac{-27\,000}{RT}$)

— 27 e $\frac{RT}{\%}$ (атомн.) дает при 700°С растворимость в 0,02% атомн. (0,0043% вес.), а Верта — 0,083% атомн. (0,018% вес.). Кажется мало вероятным, чтобы это расхождение между двумя сериями результатов было из-за сегрегаций.

² Это подтверждают данные по изучению зависимости внутреннего трения в сплавах Fe-C от величины зерна (см. Acta Metallurgica, 1958). Прим. ред.

5. 6. Растворимость по границам зерна

Если граница и внутренняя часть зерна находятся в равновесии, то выделение начнется в них одновременно. (Поскольку и выделения, и границы зерна находятся в равновесии с объемом зерна, они должны быть в равновесии и друг с другом). Отсюда растворимость по границам зерна дается уравнением (5.1) с C , равным предельной растворимости в решетке при данной температуре. Выделение по границам зерна не пойдет, пока C_{gr} не превзойдет этой величины.

5. 7. Приближение к равновесию

В этом параграфе рассматриваются две задачи. Первая — о скорости установления граничной концентрации после резкого охлаждения от высокой температуры до низкой. Вторая — о граничной концентрации, достигаемой при охлаждении более медленном, но, однако, слишком быстром для достижения равновесия.

Решение первой задачи дается уравнением

$$C_{gr}(t) = C_{gr}(\infty) - C_1(\alpha_2 - \alpha_1)e^{\frac{4Dt}{\alpha_2^2 d^2}} \operatorname{erfc} \frac{2\sqrt{Dt}}{\alpha_2 d}, \quad (5.7)$$

где $C_{gr}(\infty)$ — равновесная концентрация по границам зерна, достигаемая после бесконечно большой выдержки при низкой температуре; $C_{gr}(t)$ — граничная концентрация по прошествии времени t при низкой температуре; C_1 — концентрация в объеме зерна, полагаемая неизменной; α_1 — отношение $\frac{C_{gr}}{C_I}$ непосредственно перед закалкой, если образец выдержан некоторое время при температуре закалки, иными словами — равновесное отношение для этой температуры; α_2 — отношение $\frac{C_{gr}(\infty)}{C_I}D$ — коэффициент диффузии для низкой температуры; t — время; d — толщина границы зерна;

$$\operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-y^2} dy.$$

Поскольку эта частная задача диффузии в руководствах Баррера [173] и Иоста [174] не рассматривается, в конце параграфа приведен вывод уравнения (5.7), в котором сделаны следующие допущения: диаметр зерна много больше толщины границы зерна (что, вероятно, всегда справедливо) и концентрация

в решетке не снижается при повышении концентрации по границам зерна¹. Если уравнение (5.7) представить в виде

$$\frac{C_{гр}(t) - C_{гр}(0)}{C_{гр}(\infty) - C_{гр}(0)} = 1 - e^{-\frac{4Dt}{a_2^2 d^2}} \operatorname{erfc} \frac{2\sqrt{Dt}}{a_2 d}, \quad (5.8)$$

(где $C_{гр}(0)$ — начальная граничная концентрация), можно построить простой график, пригодный для всех систем. Он приведен на рис. 5.6. Очень часто $C_{гр}(0) \ll C_{гр}(\infty)$ и тогда левая часть уравнения (5.8) сводится к $\frac{C_{гр}(t)}{C_{гр}(\infty)}$ (но не для моментов времени, близких к нулю).

Из рис. 5.6 видно, что концентрация по границам зерна нарастает относительно быстро примерно до половины своего равновесного значения²; при более высоких концентрациях ее рост замедляется. Рис. 5.6 определяет время достижения половинной концентрации соотношением

$$\frac{2\sqrt{Dt}}{a_2 d} = \frac{3}{4}$$

или

$$t = \frac{9a_2^2 d^2}{64D}. \quad (5.9)$$

Интересно рассмотреть, какое время нужно в некоторых реальных случаях:

а. Магний в алюминии. Коэффициент диффузии магния в алюминии $0,58 e^{-\frac{30 \cdot 100}{RT}}$ см²/сек. [175], что около 240° дает 10^{-13} . Для концентрации магния 0,01 (1% атомн.), если допустить $a_2 = 30$ (что соответствует единичной концентрации на рис. 5.2, а и б) и $d = 3$ атомным диаметрам ($\approx 8 \cdot 10^{-8}$ см) после закалки на 240° концентрация, равная половине равновесной, будет достигнута за 8 сек.

б. Углерод в α -железе. Коэффициент диффузии углерода $0,02 e^{-\frac{20100}{RT}}$ см²/сек [176], т. е. около 10^{-16} при комнатной темпера-

¹ Это условие в общем удовлетворяется, кроме одного, несколько особого случая — углерода в α -железе вблизи комнатной температуры, когда он присутствует только растворенным в решетке. Это, однако, предполагает исключительно чистый материал. Обычно присутствуют и выделившиеся карбиды, и они, растворяясь, будут давать углерод и границам и поддерживать концентрацию растворенного в решетке углерода постоянной.

² Или, если $C_{гр}(0)$ нельзя пренебречь, до такого значения, когда левая часть уравнения (5.8) равна $\frac{1}{2}$.

туре. Допустим, что внутри зерна концентрация равна истинной растворимости в решетке при комнатной температуре, т. е. $7 \cdot 10^{-7}$, так что a_2 для насыщения равно $4 \cdot 10^6$. Тогда время до достижения равновесной концентрации будет $1,4 \cdot 10^{15}$ сек. (около 5 млн. лет). Эта оценка завышена, поскольку допускалось, будто углерод в границы подается издалека (исключая начало процесса), тогда как в действительности обычно имеются карбидные выделения, и граница снабжается по более коротким путям. Однако и с учетом этого эффекта время достижения равновесия будет, вероятно, настолько большим, что объясняет, почему вид границ зерна в быстро охлажденных образцах железа и стали не меняется при комнатной температуре, несмотря на то, что коэффициент диффузии при комнатной температуре соответствует одному переходу каждого атома углерода в секунду.

Вторая задача — оценить температуру T , ниже которой диффузия становится слишком медленной для того, чтобы при последующем охлаждении сегрегация по границам зерна прошла значительно дальше. Этой температурой определяется «замороженная» граничная концентрация. Оценить это можно двумя способами. В первом полагают скорость охлаждения такой, что вблизи температуры T образец находится время t , и скорость диффузии за это время можно принять приблизительно постоянной:

$$D = D_0 e^{-\frac{W}{RT}}.$$

Подставив это в уравнение (5.9), получим

$$T = -\frac{W}{R \ln \frac{9a_2^2 d^2}{64D_0 t}}, \quad (5.10)$$

где T можно принять за определенную выше предельную температуру, а a — отношение равновесных концентраций по границе и в объеме зерна при температуре T . Для оценки величины T нужно значение t . Не требуется, чтобы оно было точным, так как правая часть уравнения (5.10) слабо изменяется при изменении t . В интервале ~ 200 — 300° при $W \approx 30000$ кал/моль скорость диффузии меняется примерно в 10 раз от изменения температуры на 50° , так что для скорости охлаждения 50 град/час не будет большой ошибкой считать, что $t = 10^3$ сек. За это время скорость диффузии уменьшается в 2—3 раза. Поэтому для района температур «замораживания» t будет одного порядка с таким отрезком времени, в конце которого диффузия замедлится настолько, что питание границ станет недостаточным для поддержания равновесия. Изменение скорости охлаждения в 10 раз вызовет изменение температуры T на 50° .

Второй способ оценки предельной температуры больше соответствует реальной физической картине. Диффундирующий атом совершает $\frac{6D}{b^2}$ переходов в секунду. Чтобы насытились границы зерна, диффузия должна пройти на расстояние примерно $\frac{C_{гр}}{C_1} = \alpha$ параметров решетки. Только одна треть переходов совершается в направлении границы или от нее. Поэтому всего нужно $(3\alpha)^2$ переходов. Если снова t — время нахождения вблизи определенной температуры, то

$$\frac{6tD_0}{b^2} e^{-\frac{W}{RT}} = (3\alpha)^2.$$

Отсюда

$$T = - \frac{W}{R \ln \frac{9b^2 \alpha^2}{6D_0 t}}, \quad (5.11)$$

что при $b = \frac{1}{3}d$ вполне тождественно уравнению (5.10).

Уравнение (5.11) дает результаты, приведенные в табл. (5.2).

Таблица 5.2

Температура T , при которой равновесные сегрегации «замораживаются» в процессе охлаждения

Система	D_0 , см ² /сек	W , кал/моль	α	t , сек.	Соответствующее $\frac{dT}{dt}$, °С/мин	T , °С
Mg в Al	0,58 [175]	32100 [175]	100	1000	1	240
Cu в Al	0,28 [175]	26200 [175]	100	1000	1	160
Zn в Al	10 ⁴ [177]	27800 [177]	100	1000	1	70
C в α -Fe	0,02 [176]	20100 [176]	1200*	1	1000	290
C в α -Fe	0,02	20100	7000*	1000	1	200
C в α -Fe	0,02	20100	12000*	10000	0,1	170

* Эти значения α для соответствующей температуры (T , °С) получены в допущении, что границы зерна насыщены, а концентрация в объеме зерна задана по Верту, так что $\alpha = \frac{0,3}{12,0} e^{\frac{9700}{RT}}$. Подставляя это в уравнение (5.11), имеем $T = - \frac{W + 2H}{R \ln \left[\left(\frac{3 \cdot 0,36}{12,0} \right)^2 \frac{1}{D_0 t} \right]}$.

откуда и рассчитано T .

Температура «замерзания» для углерода, растворенного в α -Fe, рассчитана из уравнения (5.11) совместно с рис. 5.4. Полученные значения показывают, что медленное охлаждение позволит достичь полного насыщения, но быстрым охлаждением на воздухе насыщение можно предотвратить.

Определяемые уравнениями (5.7) — (5.11) скорости возникновения сегрегации на границах зерна меньше, чем эти скорости на дислокациях. Для последнего случая Коттрелл и Билби [178] нашли, что

$$n_t = 3,5n_0 \left(\frac{ADt}{kT} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (5.12)$$

Здесь n_t — число растворенных атомов на единицу длины дислокации, собирающихся к ней за время t ; n_0 — число растворенных атомов в единице объема решетки; A — постоянная (для углерода, растворенного в α -Fe, $A \approx 1,5 \cdot 10^{-20}$ дин/см² [179]) и k — константа Больцмана. Теоретически уравнение (5.12) верно только для ранних стадий сегрегации, но представляется надежным до полунасыщения [179], когда n_t соответствует одному атому углерода на два атома железа вдоль дислокации. В качестве примера сделана оценка времени до половины насыщения для дислокаций и для границ зерна в α -Fe при 200° С. При 200° С

$$n_0 = \frac{4,26 \cdot 10^{-4}}{2,53 \cdot 10^{-24}} = 2,73 \cdot 10^{19},$$

а D , из данных Верта, равен $1,15 \cdot 10^{-11}$ см²/сек. При этих значениях время до половины насыщения дислокаций получается 0,03 сек. Уравнение (5.9) дает время полунасыщения границ зерна, равное 434 сек. Разница большая. Углерод в α -Fe — это крайний случай, потому что n_0 мало (α_2 большое) и потому что для этой системы в уравнении (5.12) A — велико. В других системах разница будет меньше. Сегрегация на дислокациях идет быстрее, чем на границах зерна — отчасти оттого, что дислокация питается со всех сторон, но главным образом в силу дальнего действующего притяжения дислокацией растворенных атомов, не соответствующих решетке. Напротив, границы зерна с большим углом не создают сил, действующих на растворенные атомы на больших расстояниях.

Скорость сегрегации на границе будет поэтому зависеть от разориентировки по границе. На границе с малым углом сегрегация будет такой же быстрой, как и на дислокации, пока не будет израсходован растворенный элемент из слоя толщиной $\frac{b}{\theta}$ внутри которого упругие силы взаимно не уничтожаются.

Вывод уравнения (5.7)

Пусть при температуре T_1 достигнуто равновесие между границей и внутренними частями кристалла, а отношение concentra-

ций $\frac{C_{\text{гр}}}{C_1} = \alpha_1$. Металл очень быстро охлаждается до температуры T_2 , для которой отношение равновесных концентраций равно α_2 ($\alpha_2 > \alpha_1$). Охлаждение предполагается достаточно быстрым, чтобы до T_2 не происходило никаких изменений. Затем образец выдерживается при T_2 . Идет диффузия к границе зерна, пока на границе не будет достигнута равновесная концентрация $\alpha_2 C_1$. Задача заключается в том, чтобы найти изменение концентрации на границе кристалла во времени.

Толщина граничной области всего около 10^{-7} см, в то время как кристалл имеет в диаметре около 10^{-3} см; поэтому возможны некоторые упрощения. Вполне очевидно, что если $\alpha_2 \times$ (толщина границы) мало по сравнению с диаметром кристалла, то граница питается почти целиком из узкой области вдоль кромки кристалла. Это условие обычно выполнено. Если это так, вопрос сводится к задаче о питающем границу линейном потоке в полубесконечной среде. Уравнение диффузии для этого случая

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (\text{а})$$

Поскольку граница такая тонкая, градиентом концентрации в ней можно пренебречь (кроме интервала времени вблизи $t = 0$, который не представляет практического интереса). Если представить для удобства, что поверхность раздела между границей и внутренностью зерна проходит точно по $x = 0$, то в любой момент после закалки концентрация в кристалле у $x = 0$ будет $C = \frac{C_{\text{гр}}}{\alpha_2}$. Отсюда условие для поверхности раздела:

$$D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{d}{2} \left(\frac{\partial C_{\text{гр}}}{\partial t} \right) = \frac{\alpha_2 d}{2} \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{x=0}, \quad (\text{б})$$

где d — толщина границы. $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$ и $\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{x=0}$

относятся к стороне поверхности раздела, обращенной к кристаллу, а множителем $1/2$ учитывается то обстоятельство, что границу питают кристаллы с обеих ее сторон. Используя преобразование Лапласа [180], упрощаем уравнение (а), положив

$$\bar{C} = \int_0^\infty e^{-pt} C dt.$$

Уравнение (а) превращается в

$$D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} - q^2 \bar{C} = -\frac{C_1}{D}. \quad (\text{в})$$

Здесь $q^2 = \frac{p}{D}$, а C_1 — начальная однородная концентрация в кристалле. Решения будут вида e^{-qx} и e^{+qx} . Чтобы C было ограниченным при $x \rightarrow \infty$, берем первое. Учитывая постоянный член уравнения (в), получим

$$\bar{C} = M e^{-qx} + \frac{C_1}{p}. \quad (\text{г})$$

Преобразование Лапласа для (б):

$$D \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\alpha_2 d}{2} \left(p \bar{C} - \frac{\alpha_1}{\alpha_2} C_1 \right), \quad (\text{д})$$

где $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} C_1$ — концентрация в кристалле у $x = 0$ непосредственно после закалки. Подстановка (г) в (д) дает

$$M = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) C_1 d}{Dq (\alpha_2 q d + 2)}.$$

Заменяем M в (г):

$$\bar{C} = \frac{C_1 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1 \right) e^{-qx}}{Dq \left(q + \frac{2}{\alpha_2 d} \right)} + \frac{C_1}{p},$$

и отсюда по таблицам преобразований Лапласа [180]

$$C = C_1 - C_1 \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right) \exp \left(\frac{2x}{\alpha_2 d} + \frac{4Dt}{\alpha_2^2 d^2} \right) \times \\ \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{2\sqrt{Dt}}{\alpha_2 d} \right).$$

Положив $x = 0$, получим концентрацию в кристалле в месте соприкосновения с границей, а умножением на α_2 получим тогда уравнение (5.7).

5. 8. Экспериментальные доказательства равновесной сегрегации по границам зерна

а. Опыты с использованием радиоактивных индикаторов

Прямое доказательство получено с помощью радиоактивного индикатора [181]. Был приготовлен сплав свинца, содержащий около 10% радиоактивного висмута. Авторадиограммы показали сосредоточение радиоактивного элемента вдоль границ зерна.

Этот элемент должен был быть в основном полонием, образующимся при распаде исходного радиоактивного изотопа висмута Bi^{210} , период полураспада которого 5 дней; полоний более устойчив, его период полураспада 140 дней. Подсчитано, что во время снятия автордиограмм содержание полония было $10^{-9}\%$. Так как для растворения в свинце атомный диаметр полония вполне удовлетворяет размерным условиям Юм-Розери (атомный диаметр полония на 4% меньше, чем свинца), был сделан вывод, что при таком малом содержании он должен быть целиком в твердом растворе. Поэтому сосредоточение по границам зерна обусловлено равновесной сегрегацией, но не выделением. Это заключение подтвердилось, когда в литом состоянии сосредоточения на границе не обнаружилось; оно появилось только при длительном отжиге, который был необходим для установления равновесия.

Авторы сделали вывод, что полоний собирается также и на поверхности этого сплава. Они измеряли эмиссию альфа-частиц; поскольку для них длина пробега в металле мала, результат измерений следует связывать с поверхностной концентрацией. Эмиссия нарастает при комнатной температуре медленно, а при отжиге быстро.¹

6. Металлографически наблюдаемые эффекты по границам зерна

Металлографическими методами наблюдались эффекты, вызванные, очевидно, равновесной сегрегацией. Это видимая на полированных и протравленных поверхностях очерчивающая границу зерна кайма, которая, как представляется, не может быть обусловлена ни нормально повышенной реакционной способностью границ, ни выделениями.

Наблюдавшиеся эффекты травления такого рода перечислены в табл. 5.3.

¹ Радиоактивным методом не всегда выявляется сосредоточение по границам зерна, даже если существует подходящий изотоп. Должны быть выполнены некоторые ограничивающие условия, которые видны из следующего. Предположим наиболее благоприятную ситуацию, а именно, что излучение от границы зерна сконцентрировано на одном ряде зерен фотопленки. Если толщина границы d , а концентрация в ней $C_{\text{гр}}$, то интенсивность облучения зерна эмульсии пропорциональна $C_{\text{гр}} d$. Для зерна эмульсии диаметром g интенсивность фона от концентрации $C_{\text{об}}$ в объеме зерна пропорциональна $gC_{\text{об}}$. Если после проявления можно обнаружить местное повышение облучения на 10%, то $C_{\text{гр}} d \gg \frac{1}{10} C_{\text{об}} g$. Если положить $d = 10^{-7}$ см и $g = 10^{-3}$ см, для обнаружения концентрации на границах зерна надо $\frac{C_{\text{гр}}}{C_{\text{об}}}$ около 10^3 . Поэтому, если $C_{\text{гр}} = 10\%$, $C_{\text{об}}$ не должно превышать 0,01%.

Таблица 5.3

Пограничные явления, вызванные равновесной сегрегацией

Сплав	Элемент, считающийся ответственным за сегрегацию	Эффект травления по границе зерна	Источник
Cu-Bi	Bi	Гребень и желобок	[182, 183]
Cu-Sb	Sb	То же	[184]
Cu-Zn-Sb	Sb	» »	[185]
Cu-Sn	Sn	» »	[186]
Cu-Sn-P	Sn	» »	[186]
Cu-Zn-Sn (β-латунь)	Вероятно Sn	» »	[187]
Малоуглеродистая сталь и шведское железо	C, N, O	Гребень	[188]
Стали при отпускной хрупкости Al-Fe	C, N, O	Канавка ¹	Мак Лин, не опубликовано [189]
	Fe	Широкая канавка	[190]

¹ Эти канавки отличались от «нормальных» канавок по границам зерна тем, что они были чувствительны к составу и термической обработке. (См. ниже).

Кроме перечисленного, в однофазном сплаве Ni-Fe-Cu-Mo интенсивность травления границ зерна зависит от состава и термообработки таким образом, что заставляет предполагать равновесную сегрегацию [191]. Эти эффекты, может быть, трудно обнаружить¹, но вызывающие их структурные изменения значительны, поскольку с ними обычно связаны существенные изменения механических свойств — такие, как поражение интеркристаллитной хрупкостью.

Самый обычный из эффектов травления — это граница зерна «с гребнем и желобком». Наклонное сечение такой границы показано на рис. 5.7 [186].

¹ Когда такой эффект есть, наиболее ясно он выявляется с помощью специального микроскопа, выявляющего изменения в уровне поверхности. В обычном микроскопе гребни и канавки по границам обычно выглядят как черная линия (граница — гребень выглядит иногда как две параллельные линии) и их нелегко отличить от ступенек, которые часто бывают у границ зерна. Граница с гребнем и впадиной, рассматриваемая в обычный микроскоп с малой разрешающей способностью, также имеет вид черной линии, но при высоком разрешении выглядит как две узкие полосы, одна под другой, одна немного темнее середины зерна, а другая — немного светлее. При медленном вертикальном движении столика через положение резкой фокусировки эти полосы как бы меняются местами.

Некоторые наблюдения указывают, что эффект «гребня и желобка» чувствителен к степени несоответствия решеток по границе: там, где в границу вливается граница двойника, эффект исчезает или же гребень и желобок меняются местами; интенсивность эффекта меняется вдоль изогнутой границы, но одинакова на параллельных участках.

Другие металлографически наблюдаемые эффекты — вытравливание просто гребней или канавок на границе.

Эти эффекты приписывают наличию второго элемента отчасти потому, что они отличны от нормальных эффектов травления

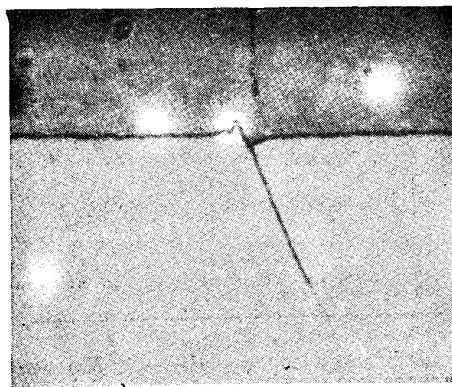


Рис. 5.7. Наклонное сечение через границу зерна с гребнем и желобком. Горизонтальное увеличение $\times 2000$, вертикальное увеличение $\times 20000$ (Перримэн)

границ зерна в весьма чистых металлах, а также потому, что их интенсивность меняется в зависимости от состава и термической обработки. Таким образом, гребень и желобок, показанные на рис. 5.7, находили в нескольких медных сплавах (см. табл. 5.3), но не в меди высокой чистоты. Рис. 5.8 и 5.9 иллюстрируют влияние термической обработки на гребневидные границы, наблюдаемые в сплавах железа. На них показана структура шведского железа после быстрого и медленного охлаждения (соответственно)¹. Эффект сильнее у медленно охлажденных образцов, и это типично [189, 192, 184, 193, 191]. Исключение из этого правила влияния скорости охлаждения наблюдал Перримэн [186] на сплавах Al-Fe. Хотя в сплавах, бедных железом (0,001—0,009% (вес.) Fe) эффект (канавки) после медленного охлаждения был сильнее, чем после быстрого, но в более богатых сплавах (0,027—0,037% (вес.) Fe) этот эффект был слабее. Перримэн выяснил,

¹ Эти микрофотоснимки сделаны с позитивным фазоконтрастным освещением, при котором подтемы поверхности на изображении получаются яркими. Поэтому границы зерна, а также сетка жилок внутри каждого зерна имеют вид светлых линий.



Рис. 5.8. Шведское железо, быстро (на воздухе) охлажденное от 690° до комнатной температуры. Охлаждение было слишком быстрым для того, чтобы получить сильную сегрегацию. Позитивный фазовый контраст. $\times 400$

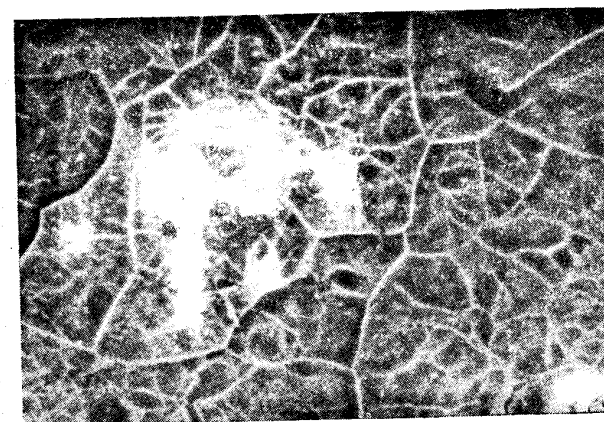


Рис. 5.9. Шведское железо, медленно (с печью) охлажденное от 690° до комнатной температуры. Медленное охлаждение дало время для образования сегрегаций. Позитивный фазовый контраст. $\times 400$

что растворимость железа с падением температуры резко уменьшается, и результат для более богатого сплава приписал выделению, которое, он полагает, снижает количество растворенного железа, если температура падает достаточно быстро, чтобы понизить концентрацию по границам зерна. Это явление обсуждалось в § 5. 5.

Эти эффекты связаны, таким образом, с присутствием второго элемента. Но следующие наблюдения не позволяют думать, что они вызваны выделениями:

1. Эффект дает непрерывную пленку, и это равновесная форма, поскольку она не меняется при длительном нагреве [193, 194, 186]. Если бы это была пленка выделившейся фазы, двугранный угол для нее был бы равен нулю. Однако, если считать, что выделение обусловлено вторым элементом или примесями, то известные двугранные углы для соответствующих фаз в большинстве случаев больше нуля.

2. Перримэн [186] обнаружил появление гребня и желобка в сплаве Cu-Sn, закаленном из однофазной области. После рекристаллизации сплава при температуре, соответствующей однофазной области, и закалки от этой температуры эффект был обнаружен на новых границах, но не в тех местах, где были старые. Собираение растворенного элемента на новых границах должно быть результатом только того, что он находится в твердом растворе.

Если выделение на этом основании исключается, то эффект должен быть вызван сегрегацией второго элемента по границам.

в. Разные данные

1. Брэгг и Най [195] на пузырьковой модели нашли, что когда пузырьки были размером больше или меньше среднего, большая часть их располагалась по границам зерна. Пузырьки не диффундировали к границам, поскольку диффузия в пузырьковой модели не идет; границы же мигрировали до тех пор, пока не проходили через пузырьки, по размеру отличные от прочих. Это указывает на их взаимное притяжение.

2. Мак Лин и Норткотт [192] нашли, что электродный потенциал поверхности излома некоторых сталей после разрушения по границам зерна зависит от предшествующей термической обработки, что указывает на зависимость состава границ зерна от этой термической обработки.

3. Отчасти подобно этому Метцгер и Интратер [196] по влиянию термической обработки и содержания железа на скорость интеркристаллитной коррозии алюминия заключили, что железо собирается по границам зерна и что степень его концентрации зависит от термической обработки.

4. Найдено [197], что у поликристаллической меди кривая зависимости электросопротивления от температуры имеет минимум около 4°K , а у монокристаллов — нет. Явление связано, таким образом, с границами зерна. Впоследствии обнаружили, что оно имеется только в нечистых поликристаллах меди, и потому предположили, что его вызывают примеси по границам зерна [198].

5. 9. Влияние третьих элементов

Второй растворенный элемент может воздействовать на скорость и степень сегрегации следующими путями:

а) влияя на скорость диффузии;

б) если несоответствие объемов для второго растворенного элемента имеет тот же знак, что и для первого, но оно оказывается большим, то второй элемент, по-видимому, стремится вытеснить первый из искаженных областей. Если их несоответствия разных знаков и они присутствуют примерно в равных атомных концентрациях, кажется возможным, чтобы они стремились образовывать пары в решетке. В результате тенденция к сегрегации ослабляется;

в) при незначительном несоответствии объемов изменение параметра решетки от растворения третьего элемента может быть, тем не менее, достаточным, чтобы повлиять на степень сегрегации второго.

5. 10. Термодинамика границ зерна

Термодинамика границ зерна, во-первых, указывает возможный путь измерения концентраций по границам и, во-вторых, объясняет температурную зависимость натяжения границ зерна. В однофазном многокомпонентном сплаве эта зависимость складывается из двух частей, а именно: из прямого влияния температуры и из непрямого воздействия через изменение состава границ зерна с температурой. Вторая зависимость, как будет показано далее, важна только, если растворенный элемент плохо подходит к решетке и мало растворяется в объеме кристалла даже при высоких температурах.

При рассмотрении вопроса здесь мы во многом следуем Гугенгейму [56]. Удобно представлять граничную область резко отделенной от прилегающих зерен поверхностями раздела XX' и YY' (рис. 5. 10). Эти поверхности проведены в области, где концентрация постоянна и равна концентрации внутри зерна.

Благодаря этому выведенные ниже формулы не зависят от точного положения этих поверхностей, а потому и от предпологаемой толщины границы.

Термодинамическое различие между объемом и поверхностями раздела в гомогенной фазе обусловлено натяжением γ , суще-

БИБЛИОТЕКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ствующим, как показывают эксперименты, на поверхности раздела. Это натяжение влияет на те члены, куда входит работа против сил давления. Рассмотрим работу, совершаемую при увеличении объема граничной области $XX'YY'$ от V до $V+dV$, по площади — от A до $A+dA$, по толщине — от t до $t+dt$, по длине — параллельно плоскости рисунка — от x до $x+dx$, а перпендикулярно ей — от y до $y+dy$. Гидростатическое равновесие требует равенства давлений в зернах и в границе в направлении, перпендикулярном XX' . Обозначим это давление через P . Так как граница зерна имеет натяжение, e давление, параллельное XX' ,

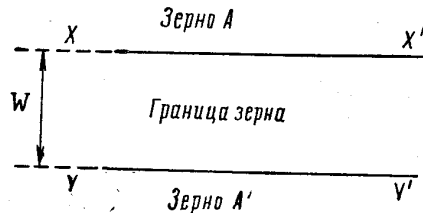


Рис. 5.10.

в граничной области будет $Pt - \lambda$. Силы, перпендикулярные XX' и YY' , совершают при расширении работу $PAdt$, а параллельные XX' — работу $(Pt - \lambda)(ydx + xdy) = (Pt - \lambda)dA$. Отсюда полная произведенная работа будет

$$PAdt + PtdA - \lambda dA = PdV^{(\lambda)} - \lambda dA, \quad (5.13)$$

где значок (λ) означает, что объем принадлежит граничной области. В однородной среде, где $\lambda = 0$, это выражение даст просто PdV . Значит, в термодинамических уравнениях, где рассматриваются поверхности раздела, $PdV^{(\lambda)} - \lambda dA$ заменяет PdV .

Уравнение (5.13) получено в допущении, что λ не меняется при расширении на $dV^{(\lambda)}$. Как отмечено в § 3.2, это допущение справедливо только для температур, достаточно высоких, чтобы при расширении диффузия могла поддерживать постоянной плотность атомов в граничной области. Когда это так, вместо интегрального выражения PV однородной фазы для поверхности раздела будет $PV^{(\lambda)} - \lambda A$. Отсюда при постоянном объеме и площади изменение с давлением для поверхности раздела будет

$$V^{(\lambda)} dP - Ad\lambda$$

вместо VdP для однородной фазы.

Если подставить его в соотношение Гиббса — Дюгема для однородной фазы [56]:

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0,$$

где n_i — число молей, а μ_i — химический потенциал вещества i определенный как

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j},$$

получим эквивалентное ему соотношение для поверхности раздела:

$$S^{(\lambda)} dT - V^{(\lambda)} dP + Ad\lambda + \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

Разделив на A , получим

$$S_0^{(\lambda)} dT - t dP + d\lambda + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (5.14)$$

Здесь $S_0^{(\lambda)}$ — энтропия на единицу площади пограничной области, Γ_i — число молей компоненты i на единицу площади. Поскольку t мало, член с ним можно опустить (это равносильно тому, чтобы у однородного твердого тела или жидкости пренебречь членом PV). Тогда для однофазного бинарного сплава из (5.14) получается

$$-d\lambda = S_0^{(\lambda)} dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \quad (5.15)$$

При равновесии, $d\mu$ для границы и для объема зерна должны быть равны по каждой из составляющих в отдельности. В однородной фазе, пренебрегая членами с VdP , имеем [56]:

$$d\mu_1 = -S_1 dT + \frac{\partial \mu_1}{\partial C} dC, \quad (5.16)$$

$$d\mu_2 = -S_2 dT + \frac{\partial \mu_2}{\partial C} dC, \quad (5.17)$$

где S_1 и S_2 — парциальные молярные энтропии [например, $\left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$], а C — молярная доля компонента 2 внутри зерна. Подставляя (5.16) и (5.17) в уравнение (5.15), имеем:

$$-d\lambda = (S_0^{(\lambda)} - \Gamma_1 S_1 - \Gamma_2 S_2) dT + \left(\Gamma_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial C} + \Gamma_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial C} \right) dC. \quad (5.18)$$

Поскольку [56] $(1-C) \frac{\partial \mu_1}{\partial C} + C \frac{\partial \mu_2}{\partial C} = 0$, уравнение (5.18)

дает

$$-d\lambda = (S_0^{(\lambda)} - \Gamma_1 S_1 - \Gamma_2 S_2) dT + \left(\Gamma_2 - \frac{C\Gamma_1}{1-C} \right) \frac{\partial \mu_2}{\partial C} dC. \quad (5.19)$$

Уравнение (5.19) не зависит от точного положения поверхностей раздела XX' и YY' , пока они лежат в областях постоянной концентрации, равной концентрации в объеме зерна. Так получается несмотря на то, что в это выражение входят Γ_1 и Γ_2 — число молей растворителя и растворенного вещества (соответственно) на единицу площади границы зерна. Чтобы доказать это, допустим, что поверхность раздела XX' передвигают на расстояние dt внутрь зерна. Тогда $S_0^{(\lambda)}$ увеличивается на величину энтропии, заключенной в объеме, равном dt , т. е. на

$$[(1-C)S_1 + CS_2] \frac{dt}{V_m},$$

где V_m — молярный объем. В то же время $\Gamma_1 S_1$ и $\Gamma_2 S_2$ соответственно увеличиваются на

$$S_1(1-C) \frac{dt}{V_m} \quad \text{и} \quad S_2 C \frac{dt}{V_m}.$$

Поэтому выражение в первых скобках уравнения (5.19) не меняется. В правых скобках то же смещение XX' дает

$$\Gamma_2 + C \frac{dt}{V_m} - \frac{C}{1-C} \left[\Gamma_1 + (1-C) \frac{dt}{V_m} \right] = \Gamma_2 - \frac{C\Gamma_1}{1-C},$$

и оно также не меняется. Поэтому и в целом правая часть уравнения (5.19) не зависит от положения поверхностей раздела, пока они находятся внутри зерна, в областях постоянной концентрации.

Из уравнения (5.19)

$$-\left(\frac{\partial \lambda}{\partial C}\right)_T = \left[\Gamma_2 - \frac{C\Gamma_1}{1-C} \right] \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial C} \right)_T. \quad (5.20)$$

Это значит: чем сильнее растворенный элемент понижает натяжение границ зерна, тем больше он концентрируется по границам. Из уравнения (5.19) получаем также температурный коэффициент натяжения границ зерна:

$$-\frac{d\lambda}{dT} = [S_0^{(\lambda)} - \Gamma_1 S_1 - \Gamma_2 S_2] + \left(\Gamma_2 - \frac{C\Gamma_1}{1-C} \right) \frac{\partial \mu_2}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial T}. \quad (5.21)$$

Первый член уравнения (5.21) дает прямой температурный эффект, а второй — косвенное воздействие через влияние температуры на пограничные сегрегации. Полезно выяснить относительную значимость этих двух частей. Первый член — это в сущности избыточная энтропия границ зерна по сравнению с таким же количеством вещества внутри зерна. Поэтому грубо его можно приравнять к энтропии плавления. Ее типичное значение, в соответствии с параграфом 3.9, будет $0,7 \text{ эрг/см}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ (например, для слоя меди трехатомной толщины). Нам интересны только

разбавленные растворы, поэтому для оценки второго члена можно воспользоваться упрощением

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_T = \frac{RT}{C}. \quad (5.22)$$

Теперь в уравнении (5.21) $\frac{\partial C}{\partial T}$ представляет изменение концентрации в объеме зерна с температурой в результате изменения степени сегрегации. Если диаметр зерна d , то отношение объема пограничной области к объему кристалла будет из уравнения (4.7) $\frac{2t}{d}$, и тогда имеем

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{2t}{d} \frac{\partial C_{\text{гр}}}{\partial T}. \quad (5.23)$$

Считая $C_{\text{гр}} \ll 1$ (это почти всегда так при повышенных температурах, для которых применимы эти термодинамические соотношения), из уравнения (5.1) получим

$$C_{\text{гр}} = C e^{\frac{Q}{RT}}. \quad (5.24)$$

С помощью уравнений (5.22) — (5.24) перепишем второй член уравнения (5.21):

$$\left[\Gamma_2 - \frac{C\Gamma_1}{1-C} \right] \frac{\partial \mu_2}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial T} = - \left[\Gamma_2 - \frac{C\Gamma_1}{1-C} \right] \frac{2t}{d} \frac{Q}{T} \alpha, \quad (5.25)$$

где через α обозначено $\frac{C_{\text{гр}}}{C}$. Ясно, что величина $\Gamma_2 - \frac{C\Gamma_1}{1-C}$ несколько меньше числа молей в единице площади пограничной области, т. е. около 10^{-8} моль. Примем $t = 10^{-7} \text{ см}$, $T = 1000^\circ \text{ K}$, и возьмем как крайние случаи:

1) крупные зерна и растворенный элемент, дающий слабую сегрегацию. Для них положим $d = 10^{-2} \text{ см}$, $Q = 1000 \text{ кал/моль}$ ($4,2 \cdot 10^{10} \text{ эрг/моль}$), $\alpha = 10$;

2) мелкие зерна и элемент, дающий сильную сегрегацию. Для них считаем $d = 10^{-4} \text{ см}$, $Q = 10000 \text{ кал/моль}$, $\alpha = 10^3$. Правая часть уравнения (5.25) дает около 10^{-4} и $10 \text{ эрг/см}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ для случаев 1 и 2 соответственно. Меньшее из них много меньше энтропийного члена, равного $0,7 \text{ эрг/см}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$, большее — значительно больше. Значит, при растворенных элементах, дающих слабую сегрегацию, температурный коэффициент натяжения границ зерна практически для всех целей равен энтропийному члену ($S_0^{(\lambda)} - \Gamma_1 S_1 - \Gamma_2 S_2$), но для элементов, дающих сильную сегрегацию, и особенно при мелком зерне, изменение состава от изменения температуры может стать доминирующим членом. В этом случае натяжение границы зерна с температурой будет возрастать.

5. 11. Метод экспериментального определения концентрации по границе зерна

Стоут [199] указал, что уравнение (5. 20) выражает концентрацию по границе зерна через величины, доступные измерению, а именно через изменение натяжения границы зерна и химического потенциала в объеме зерна в зависимости от состава объема зерна. Подстановка (5. 22) в уравнение (5. 20) дает

$$-\left(\frac{\partial \lambda}{\partial C}\right)_T = \left(\Gamma_2 - \frac{C\Gamma_1}{1-C}\right) \frac{RT}{C}, \quad (5.26)$$

так что, когда уравнение (5. 22) соблюдается (т. е. в разбавленных растворах), измерения натяжения границ зерна для разных составов позволяют прямо определить концентрацию по границе.

Для примера, чтобы видеть порядок величин, возьмем $\Gamma_2 = 3 \cdot 10^{-9}$ г/моль; такое количество растворенного элемента содержится в 1 см² границы трехатомной толщины, когда его концентрация в границе — 3% (атомн.), а молярный объем 10 см³; $T = 1000^\circ$ и $C = 1\%$ (атомн.). Получим $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial C}\right)_T = -250$ эрг/см² на 1% (атомн.) растворенного элемента в объеме зерна; это измеримо. Измерение даст $\Gamma_2 - \frac{C\Gamma_1}{1-C}$, а чтобы определить концентрацию, надо задаться толщиной границы зерна.

Глава VI

РОЛЬ ГРАНИЦ ЗЕРНА В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ

Когда температуры достаточно низки, чтобы возврат был не существенным, влияние границ зерна на деформацию заключается в основном в увеличении коэффициента упрочнения. Это имеет место в однофазных поликристаллах и в многофазных сплавах. Изменение предела прочности и удлинения в зависимости от количества и типа имеющихся границ можно понять, учитывая изменение коэффициента упрочнения при неизменном истинном разрушающем напряжении (действующая разрушающая нагрузка, деленная на действительную площадь поперечного сечения в момент разрушения). Характеристики разрушения и сами по себе иногда зависят от свойств границ зерен, но это самостоятельная проблема, которая не связана с простым изменением деформации до разрушения; она рассматривается в гл. XI. Поэтому основная задача — рассмотреть влияние границ зерна на наклеп. Эту проблему можно, вероятно, обсуждать с нескольких точек зрения. Здесь мы представляем ее как два отдельных эффекта. Один — тот факт, что границы зерна препятствуют скольжению; другой — что в каждом зерне поликристалла деформация сложнее, чем в монокристалле. Эти два эффекта обсуждаются отдельно в § 6.1 и 6.2. В § 6.5 рассмотрено, как они сочетаются, определяя диаграммы деформации для различных металлов. В § 6.3 рассмотрено влияние разориентировки по отдельной границе на ее эффективность, а в § 6.4 — информация, доставляемая измерениями локальных удлинений и микротвердости.

Несколько обособленная проблема предела текучести обсуждается в параграфе 6.6.

При высоких температурах, в области ползучести, вступают в действие новые эффекты, в силу которых прочность в этой области с уменьшением величины зерна часто понижается. Поведение поликристаллов при высоких температурах обсуждается в § 6.7. Для этих условий влияние границ зерна изучено и объяснено меньше, чем для низких температур.

6. 1. Границы зерна как препятствие скольжению

Границы зерна влияют на пластическую деформацию отчасти потому, что они препятствуют скольжению. Это демонстрируется тем, что после деформации поликристаллического образца с полированной поверхностью видно много полос скольжения, оканчивающихся на границах зерна (особенно если деформация мала).

Из качественных соображений очевидно, что наличие таких барьеров должно усиливать наклеп, но, чтобы достаточно ясно представить механизм этого явления и дать более точную его оценку, надо обратиться к теории дислокаций. С этой точки зрения, когда скольжение остановлено границей зерна, дислокации, создавшие сдвиг, должны быть задержаны у границы. Это можно доказать следующим образом. В некоторых металлах полосы скольжения можно выявить травлением. Травитель разъедает, видимо, напряженные точки вдоль полосы скольжения (т. е. места, где находятся дислокации), ибо других объяснений травления не известно (гл. VII). Мак Лин [200] и Жаке [201] нашли, что в поликристаллическом образце одного из таких металлов (латуни) после слабой деформации (удлинение от 0,25 до 3%) короткие отрезки полос скольжения вблизи границы вытравливаются, как на рис. 6.1. Жаке нашел также, что при тщательном подборе условий травления те части полос скольжения, которые травятся, могут быть получены в виде ряда точек, как показано на рис. 6.2. Как видно из доказательств, обсуждаемых в гл. VII, каждая точка травления есть место выхода дислокации. При малых удлинениях, о которых идет речь, внутри каждого кристалла полосы скольжения травятся слабо. В данном металле (латуни) полосы скольжения захватывают большей частью весь кристалл. Отсюда следует, что множество дислокаций от большинства активных источников приходит к границе и там задерживается. Эти дислокации создают внутри зерна напряжения, противодействующие приложенному напряжению и, таким образом, эффективно упрочняют металл [202].

По мере того как приложенное напряжение растет и все больше дислокаций достигает границы, созданные ими локальные напряжения растут и становятся в конце концов достаточно большими, чтобы привести в действие источник или источники в соседнем кристалле. Первыми обычно начнут действовать такие источники, дислокации от которых выйдут на границу примерно в том же месте, где и группа дислокаций первого кристалла — поскольку тогда наиболее эффективно нейтрализуются напряжения от последних. Когда эта стадия достигнута, сдвиг «пересекает» границу, поле напряжений около скопившейся ранее группы частично уничтожится, и упрочнение ослабляется.



Рис. 6.1. Полосы скольжения, вытравленные вблизи границы зерна. $\times 1250$ (Мак Лин)

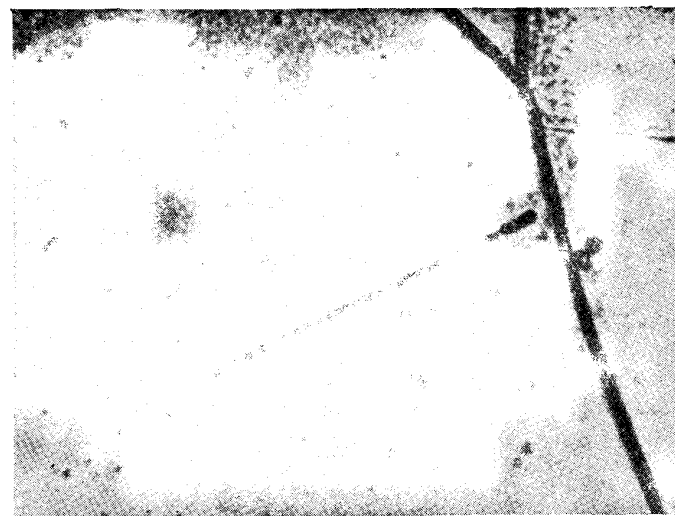


Рис. 6.2. Электронная фотография микроструктуры. Видна линия скольжения вблизи границы. Линия скольжения распадается на ряд точек, каждая из которых представляет, вероятно, одиночную дислокацию (Жаке)

Напряжение, до которого наклеп эффективен, зависит поэтому от напряжения текучести смежного кристалла. В однофазных г.ц.к. и о.ц.к. металлах скольжение в смежном кристалле будет идти обычно (за некоторыми исключениями, приведенными ниже), почти так же легко, как и в первом, потому что у этих металлов так много систем скольжения, что ни у одного кристалла ориентировка не может быть очень неблагоприятной по отношению к приложенному напряжению. (Наиболее благоприятно ориентированные кристаллы начинают скольжение первыми, так что ориентировка их соседей всегда менее благоприятна). В таких металлах упрочнение барьерами не будет эффективным вплоть до высоких напряжений. Барьерное упрочнение важно в гексагональных металлах плотной упаковки при комнатной температуре, поскольку у них есть только одна плоскость легкого скольжения, и потому многие зерна ориентированы по отношению к приложенному напряжению неблагоприятно. Хорошо известно, что в то время как монокристалльные образцы г.п.у. металлов наклепываются очень медленно, поликристаллические образцы упрочняются гораздо быстрее. Пример показан на рис. 6.3. С ростом температуры сравнительно более легким становится скольжение в других плоскостях, кроме плоскости базиса. Тогда поликристаллические образцы наклепываются медленнее. Представляется также, что барьерное упрочнение важно в кубических металлах, где есть сильная блокировка дислокаций по Коттреллу или по Фишеру. Сила блокировки следует, по-видимому, статистическому распределению, так что в некоторых зернах есть слабо связанные дислокации с низким напряжением текучести, тогда как в соседних зернах дислокациям нужны много более высокие напряжения, чтобы стать подвижными. В предельном случае в металле, содержащем твердую, фактически недеформируемую фазу, сдвиг никогда не может пересечь границ, и барьерное упрочнение может преобладать вплоть до высоких напряжений. Вторая фаза может присутствовать в виде больших зерен или малых частиц.

Границы зерна сами по себе могут действовать как барьер в металлах, где растворен элемент, дающий сильные сегрегации, и у которых есть, как в железе, верхняя и нижняя точки текучести. Полагают, что в прилегающем кристалле дислокации сильно блокированы, и течение распространяется только когда дислокации первого кристалла смогут каким-то, не совсем понятным способом прорвать границу. Однако представляется, что вопрос этот относится, собственно, скорее к пределу текучести, чем к упрочнению от наклепа, поскольку до того, как будет перейден барьер — какова бы ни была его природа — пластическое удлинение незначительно. Этот вопрос обсуждается дальше (см. § 6.6), там, где рассматривается напряжение текучести.

Состоянию границ зерен при пластической деформации посвящены многие работы. Джесвон и Формэн [204] рассмотрели границу, на которой ориентация меняется а модули упругости — нет. Дислокация легко движется вдоль плоскости скольжения в первом кристалле, но перейти через границу в другой кристалл может только при очень высоком напряжении (так как продолжение плоскости скольжения во второй кристалл не будет в общем случае плоскостью скольжения). Математически эта разница представляется выбором для двух кристаллов разных законов для силы, возвращающей атомы, смещенные дислокацией, из их равновесных положений. Для первого кристалла принимается периодическая сила с периодом, равным периоду решетки. Во втором сила растет непрерывно, а наклон кривой определяется модулем упругости. Начальный наклон для первого кристалла также дается модулем упругости (анизотропия не учитывается). Следовательно, когда смещения атомов во втором кристалле малы, изменение ориентации не влияет на дислокацию. Второй кристалл окажет сопротивление ее движению, только когда дислокация подойдет к нему достаточно близко, чтобы вызвать большое смещение. Поскольку смещения атомов вокруг дислокации с удалением от ее центра быстро спадают, это сопротивление будет значительным, только если дислокация очень близка. Джесвон и Формэн рассчитали, что под приложенным касательным напряжением, равным $10^{-5} G$ (G — модуль сдвига), единичная дислокация занимает положение в 5 атомных диаметрах от границы зерна. Хед [205] рассмотрел границу, на которой меняются модули упругости, но не меняется ориентация. Он нашел, что дислокация, приближающаяся со стороны низкого модуля упругости, будет отталкиваться, а со сто-

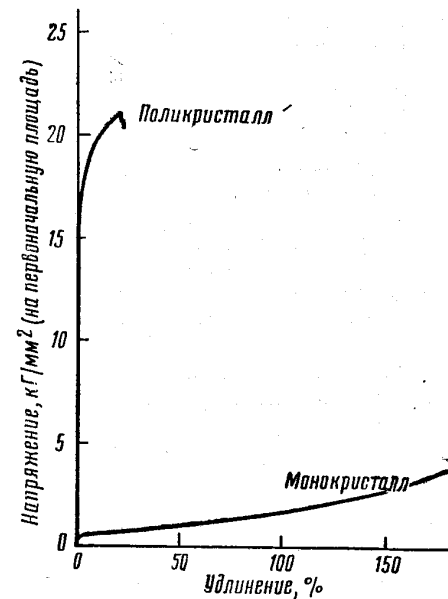


Рис. 6.3. Диаграммы деформации для монокристаллов и поликристаллических образцов магния (Шмид [203])

роны более высокого модуля — притягиваться границей. Этот вывод, интуитивно кажущийся разумным, подтверждается описанными в § 6.4 измерениями локальных удлинений двухфазных сплавов.

Барьерное упрочнение в мелкозернистых металлах будет более быстрым, чем в крупнозернистых, поэтому, как показывают качественные наблюдения, сдвиг, а с ним и удлинение при данном напряжении тем меньше, чем меньше величина зерна. Несколько количественных наблюдений сделано на латуни 70/30 [206]. Найдено, что с уменьшением зерна от 0,3 до 0,05 м.м расстояние, на которое происходит сдвиг, уменьшается примерно от 1000 до 300 Å.

Расчет соотношения между величиной сдвига и размером зерна выполнен Эшелби, Франком и Набарро [207]. Так как обратное давление, оказываемое дислокацией на ее источник, убывает обратно расстоянию между ними, то, чтобы в центре большого зерна уравновесить приложенное напряжение, надо накопить у границы больше дислокаций, чем для малого зерна. Эшелби, Франк и Набарро показали, что число дислокаций n , которые можно сжать касательным напряжением σ на отрезке L между источником и препятствием, будет

$$n = \frac{k \pi \sigma L}{Gb}, \quad (6.1)$$

где k равно единице для винтовых дислокаций; $k = (1-\nu)$ — для краевых (ν — коэффициент Пуассона); G — модуль сдвига и b — вектор Бургерса. Однажды начав действовать, источник продолжает работать (поскольку теперь он активируется динамически¹), пока напряжение в его окрестностях не уничтожится обратным напряжением. Тогда число дислокаций, порожденных источником, расположенным в середине зерна диаметром d , должно быть

$$n = \frac{k \pi \sigma d}{4Gb}. \quad (6.2)$$

Множитель равен 4 (вместо 2), потому что обратное напряжение исходит от дислокаций, накопленных по обе стороны источника. В соответствии с уравнением (6.2) число порожденных источником дислокаций линейно изменяется с диаметром зерна. Когда дислокации скапливаются против границы зерна, величина сдвига должна с приближением к границе уменьшаться. Эшелби, Франк и Набарро [207] рассчитали величину сдвига в функции расстояния от границы. Строго говоря, величина сдвига меняется ступенчато, но если Δ — соответствующее значение для

¹ Киносъемка показывает, что линии скольжения образуются быстро [208, 209].

сглаженной кривой, а x — расстояние от границы, то

$$\Delta = \frac{2\sigma k}{G} \sqrt{\frac{xd}{2}} \quad (6.3)$$

(здесь опять источник в центре зерна, а дислокации скапливаются по обе стороны от него). На рис. 6.4 приведены графики Δ в функции x для напряжений текучести, типичных для железа и алюминия. Нет достаточно полных измерений, чтобы дать для

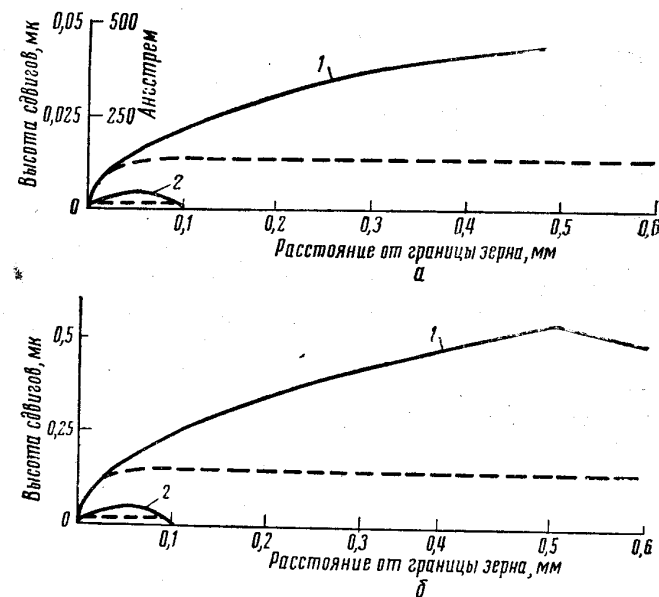


Рис. 6.4. Изменение высоты сдвигов с расстоянием от границы для зерна диам. 1 мм (1) и 0,1 мм (2):
а — Al, касательное напряжение 200 Г/мм²; б — Fe, касательное напряжение $6 \cdot 10^3$ Г/мм²

сравнения экспериментальную кривую, хотя то, что было получено (на алюминии [210]) показывает, что величина сдвига вблизи границы обычно убывает. Качественные наблюдения [211] указывают, однако, что действительные кривые похожи на пунктирные кривые рис. 6.4¹.

¹ Вероятные кривые на рис. 6.4 и уравнения (6.2) и (6.3) могут согласоваться, если источник действует до тех пор, пока результирующее (приложенное минус обратное) напряжение в районе источника не упадет до определенной величины σ_0 . Тогда источник испускает меньшее число дислока-

6. 2. Эффект усложнения деформации

Другая причина того, что поликристаллы тверже монокристаллов, в том, что отдельный кристалл поликристалла должен деформироваться сложным образом. Теория показывает, что для того, чтобы изменения формы отдельных кристаллов поликристалла взаимно соответствовали друг другу, в кристалле должно действовать до пяти систем скольжения [212, 213]; практически наблюдалось шесть [214]. При множественном скольжении упрочнение быстрее, чем при одинарном. Это было показано в работах с монокристаллами г. ц. к. металлов. Люкке и Ланге [215] для алюминия и Рози [216] для меди и серебра нашли, что у кристаллов, ориентированных для одинарного скольжения, кривые приведенного касательного напряжения в функции деформации скольжения были почти горизонтальными линиями, но они шли круче, когда кристаллы были ориентированы для множественного скольжения. На рис. 6.5 показаны три из полученных Люкке и Ланге диаграмм деформации, включая самую пологую из них (для одинарного скольжения) и самую крутую (для множественного скольжения).

Поскольку в индивидуальных кристаллах поликристалла скольжение должно идти в нескольких системах, то с ним связано упрочнение от пересечения сдвигов. Очевидно, оно практически определяет все упрочнение в таких металлах, как алюминий, где барьерное упрочнение слабо. На рис. 6.5 включена также диаграмма для образца поликристаллического алюминия той же чистоты, что монокристаллы Люкке и Ланге (99,98 первый и 99,99% вторые) с зерном около 0,25 мм². При всех деформациях напряжение течения поликристалла примерно в пять раз выше,

ций, $n \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma}$, но у границы они сжаты полным напряжением σ . Вместо того, чтобы располагаться по длине $\frac{d}{2}$, они займут отрезок $\frac{d}{2} \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma}$ и уравнение (6.3) будет

$$\Delta = \frac{2k\sigma}{G} \sqrt{\frac{(\sigma - \sigma_0)xd}{2\sigma}} \quad \text{для } 0 < x < \frac{(\sigma - \sigma_0)d}{2\sigma}$$

и

$$\Delta = \frac{k(\sigma - \sigma_0)d}{G} \quad \text{для } x > \frac{(\sigma - \sigma_0)d}{2\sigma}. \quad (6.4)$$

Это ближе к действительной форме.

¹ Это испытание на растяжение. Чтобы оделать его сравнимым с диаграммами для монокристаллов в координатах касательное напряжение — относительный сдвиг, дана половина растягивающего напряжения в функции удвоенного удлинения.

чем у монокристалла, ориентированного для одинарного скольжения, но только вдвое выше, чем у любого из монокристаллов, ориентированных для множественного скольжения. Множественное скольжение ответственно поэтому примерно за половину

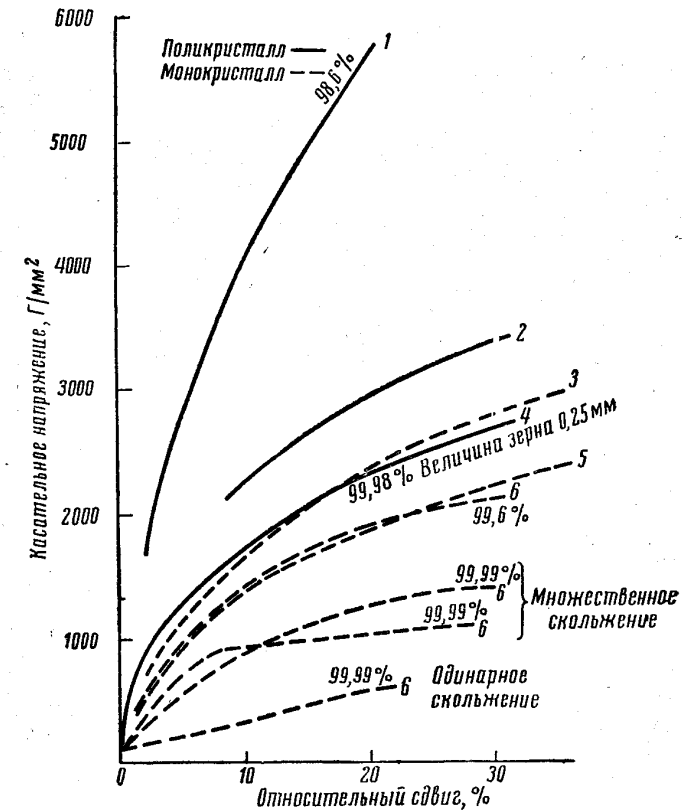


Рис. 6.5. Диаграммы деформации для алюминия:
1 — Зоммер [217]; 2 и 5 — Тейлор [213]; 3 — Карно и Закс [218]; 4 — данные Национальной физической лаборатории, 1950 г.; 6 — Люкке и Ланге [215]; — — — поликристалл; — — — монокристалл

упрочнения поликристалла при деформации. Скольжение в поликристалле в действительности сложнее, чем в любом из монокристаллов, ориентированных для множественного скольжения (ибо им не нужно скольжение более чем в трех системах). Поэтому «эффект усложнения», отвечает более, чем за половину упрочнения поликристалла. С этим согласуются сделанные на

некоторых металлах, в том числе на алюминии, наблюдения множества тонких сдвигов [219—221, 211, 206]. Полосы скольжения, остановленные границами кристалла, рельефнее, так как сдвиг в них — относительно большая величина, определяемая уравнениями (6.1) и (6.2). Тонкие же сдвиги могут быть остановлены препятствиями (например, пересечением сдвигов или примесями) внутри зерна, вблизи от источника. В алюминии тонким скольжением может быть создана большая часть деформации [211], поэтому для него эффект задержки границами зерна невелик и единственно важным механизмом остается эффект усложнения деформации.

До настоящего времени описано два способа, по которым скольжение в пересекающихся плоскостях вызывает упрочнение. В кубических гранецентрированных металлах может иметь место реакция по Ломеру — Коттреллу [222, 223]. В этой решетке параллельные дислокации из разных плоскостей $\{111\}$ притягивают одна другую и могут соединяться, образуя новые дислокации, неспособные к скольжению и действующие поэтому как барьеры для последующих дислокаций. Во всех решетках, когда дислокации взаимно пересекаются, образуется новый отрезок дислокации («зубец») длиной в один вектор Бургерса. На это нужна энергия, и ее может дать приложенное напряжение [224]. Наиболее эффективный тип пересечения — это пересечение двух винтовых дислокаций, потому что тогда движущаяся дислокация оставляет за собой вакансии или внедренные атомы [225] (в зависимости от знаков пересекающихся дислокаций), а их генерация требует значительной энергии. Поскольку с деформацией плотность дислокаций растет, оба механизма действуют все интенсивнее, что и выражается в упрочнении.

Ранние работы с г.ц.к. металлами не выявляли эффекта усложнения. Было найдено, что диаграммы приведенного касательного напряжения в функции деформации сдвига не зависят от ориентации кристалла по отношению к приложенному напряжению. Это должно означать, что действует несколько систем скольжения. Было найдено, также, что диаграммы гораздо круче, чем для легкого скольжения гексагональных металлов¹. Люкке и Ланге предполагают, что множественное скольжение в этих экспериментах всегда имело место вследствие помех со стороны примесей, которые каким-то образом вызывают множественное скольжение в кристаллах, ориентированных для одинарного скольжения. Они нашли, что в ориентированном для одинарного скольжения монокристалле алюминия чистотой всего 99,6% одинарное и легкое скольжение не имеют места. Их диаграмма приведенного касательного напряжения в функции де-

¹ См. например [226].

формации сдвига указана на рис. 6.5. Она лежит выше такой же диаграммы для алюминия 99,99% и близко совпадает с диаграммами для монокристаллов, полученными Карнопом и Заксом [218], а также Тэйлором [213] (они также приведены на рис. 6.5). Однако сейчас явление легкого скольжения в монокристаллах, ориентированных для одинарного скольжения, обнаружено у некоторых г.ц.к. металлов высокой чистоты: Андраде и Гендерсоном [227] в серебре и золоте (чистота $>99,999\%$); Рози [216] в меди и серебре; Гелером и Заксом [228] и Маддином с сотрудниками [229, 230] в латуни. Его существование в алюминии подтверждено Крюссаром и Жаулем [231] (использовавшими алюминий чистоты 99,99%). Люкке и Ланге [215] из обзора литературы заключили, что в чистых кубических гранецентрированных металлах это явление, как правило, имеет место. Рози наблюдал, что удлинение за счет легкого скольжения в меди и серебре увеличивалось от малых добавок примесей (оставшихся в твердом растворе), например, от 0,07% меди в серебре. Он предполагает, что для того чтобы вызывать множественное скольжение, примеси должны присутствовать в виде выделений.

Перед тем как обсудить в § 6.5, насколько важно упрочнение барьерами и пересечением для различных металлов, в следующем параграфе будет описано, каким образом обстановка у данной границы зависит от разориентировки по ней, а затем описаны измерения локальных удлинений, показывающие, между прочим, как упрочнение пересечением усиливает влияние величины зерна в поликристаллах.

6. 3. Опыты с бикристаллами и скольжением вблизи границ

Сила барьерного эффекта и эффекта усложнения у данной границы зависит от разориентировки по этой границе. Это отчетливо видно из испытаний на растяжение бикристаллов или если наблюдать, как по-разному полосы скольжения в поликристаллических образцах пересекают различные границы (хотя не всегда ясно, какая доля наблюдаемого результата принадлежит барьерному эффекту, а какая — эффекту усложнения).

Более количественную информацию дают опыты по растяжению бикристаллов. Ставились опыты с такими металлами, как олово, цинк и алюминий. Во всех случаях граница в использованном бикристалле была параллельна растягивающему напряжению. Кавада [232] и Гилмэн [233] работали с цинком. У симметричного бикристалла (в каждом из кристаллов которого плоскости базиса были наклонены под равным углом к границе) диаграмма деформации была идентична диаграмме для монокристалла с той же ориентацией, что у любой половины би-

кристалла. Это было потому, что вышедшие к границе дислокации изменяли относительную ориентацию в точности так же, как если бы две половины бикристалла были отдельными кристаллами и каждая половина могла деформироваться при растяжении как изолированный монокристалл. Кавада показал, что относительный разворот половин бикристалла около оси растяжения делает диаграмму деформации заметно круче. Гилмэн дает только качественные результаты для разных разориентировок, но он нашел, что относительный поворот около оси, нормальной к границе, дает больший эффект, чем повороты, применявшиеся Кавада. Поскольку в гексагональных металлах при неблагоприятной ориентации второго кристалла барьерный эффект велик, он и отвечает, вероятно, за большую часть влияния разориентировки в экспериментах Кавада и Гилмэна. В опытах с оловом и алюминием влияние разориентировки оказалось несколько слабее, чем наблюдавшееся в экспериментах Кавада, и было обусловлено, вероятно, в значительной степени эффектом усложнения, поскольку барьерный эффект в металлах с несколькими системами легкого скольжения мал. Таковы эксперименты Чалмерса [34] на тетрагональном металле — олове (чистотой 99,98%), которые были первыми в рассматриваемой области. В основной серии его опытов граница зерна параллельна оси растяжения и преимущественные направления скольжения $[001]$ в обоих кристаллах перпендикулярны оси напряжения, а угол между этими направлениями менялся от образца к образцу. Чалмерс определял напряжение, необходимое для получения заданной малой деформации, как функцию угла между направлениями скольжения, и нашел, что оно меняется линейно от 400 Г/мм^2 , когда угол равен нулю (т. е. образец — монокристалл), до 650 Г/мм^2 , когда угол 90° . В других опытах Чалмерс показал, что наклон границы к оси напряжения (без изменения ориентации кристаллов относительно этой оси) не влияет на напряжение, необходимое для получения заданной малой деформации.

Кларк и Чалмерс [234] использовали алюминий (чистота около 99,99%). Граница была параллельна оси напряжения. Оба кристалла имели общую плоскость $\{111\}$, расположенную под углом 45° к оси растяжения. Относительная ориентировка двух половин бикристалла задавалась поворотом каждой из них около нормали к общей плоскости $\{111\}$: из положения монокристалла, при котором направление $\langle 111 \rangle$ было под углом 45° к оси напряжения, одна половинка поворачивалась на $\frac{\varphi}{2}$ по часовой стрелке, а другая — на $\frac{\varphi}{2}$ против часовой стрелки. Повороты на $\varphi=0, 120, 240, 360^\circ$ соответствуют поэтому монокристаллу, а

$\varphi=60, 180, 300^\circ$ — границе, являющейся некогерентной границей двойника. Авторы нашли, что предел текучести возрастает постепенно от 90 г/мм^2 * при $\varphi=0$ до 130 г/мм^2 * при $\varphi=30^\circ$ и остается неизменным при увеличении φ до наибольшей из изученных разориентировок в 70° . Они нашли также, что модуль упрочнения зависит от φ — по крайней мере для первых $0,5\text{—}1\%$ удлинения, где упрочнение было линейным. Наклон этой части диаграммы деформации с ростом φ линейно увеличивался вплоть до $\varphi=60^\circ$, где он был примерно в пять раз круче, чем для монокристалла. Ауст и Чен [235] также использовали бикристаллы алюминия (чистота 99,997%), но в их образцах ориентация двух половин бикристалла по отношению одна к другой и к оси растяжения отличалась от соответствующих ориентационных соотношений в опытах Кларка и Чалмерса: у обеих половин бикристалла ось $\langle 110 \rangle$ была параллельна напряжению, и разориентировка была эквивалентна относительному повороту θ около этой оси. Поскольку $\langle 110 \rangle$ — ось симметрии второго порядка, разориентировка возрастает вплоть до угла $\theta=90^\circ$. Кроме того, угол между наиболее благоприятными плоскостями скольжения также возрастает вплоть до $\theta=90^\circ$. С другой стороны, у всех образцов Кларка и Чалмерса плоскость скольжения была общей для обеих половин бикристалла. Тем не менее Ауст и Чен нашли меньшую пропорциональную зависимость разориентировки и напряжения текучести, менявшегося от 275 дин/см^2 при $\theta=0^\circ$ до 380 дин/см^2 при $\theta=85^\circ$. Начальный модуль упрочнения при этом изменении θ только удваивался. Этот эффект так же меньше, чем у Кларка и Чалмерса.

Ауст и Чен изучали полосы скольжения вблизи границы после удлинения в 2%. При малых θ сдвиги были видны главным образом в наиболее благоприятно ориентированной плоскости, и они имели тенденцию продолжаться за границей. При больших же θ возрастало количество скольжения во второй системе, особенно вблизи границы. Поведение полос скольжения у границ изучали, кроме того, Огилви [86] на алюминии (чистотой 99,98%) и альфа-латуни, а также Кавада [236] на чистом (99,99%) и техническом алюминии. Оба исследователя нашли, что линии скольжения иногда пересекают границу зерна (под этим понимается, что линии скольжения из смежных кристаллов, хотя они и не параллельны, встречаются в общей точке на границе). Огилви показал, что общую точку встречи на границе можно проследить в ряде последовательных по глубине сечений. Так что в одном кристалле должно иметь место скольжение попеременно в двух плоскостях, но с общим направлением скольжения, как изображено на рис. 6.6 кроме случая, когда общее

* По-видимому, приведенное касательное напряжение.

для двух кристаллов направление было направлением скольжения, и оно было параллельно границе. Огилви заметил, что пересечение границы сдвигом зависит от ее типа: оно имеет место только у прямых границ, кристаллы по сторонам которых имеют общую ось $\langle 110 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ или $\langle 123 \rangle$ ¹. По другим границам пересечения не было,

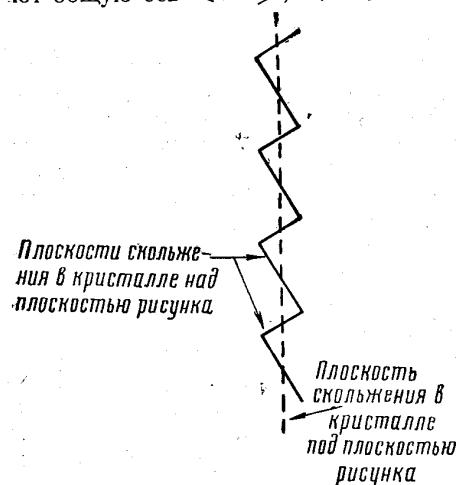


Рис. 6.6. Скольжение в кристалле под плоскостью рисунка вызывает в кристалле над плоскостью рисунка сдвиг попеременно по двум плоскостям с тем же направлением скольжения. Граница зерна лежит в плоскости рисунка.

Тот факт, что множественное скольжение имеет тенденцию заметнее проявляться вблизи границ, означает, что в поликристал-

лах пересечения не было, т. е. не было общих точек встречи, и соотношения между сдвигами выглядели более сложными. Иногда, например, были видны две системы линий скольжения вблизи границы зерна, содержавшего только одну систему. Надо добавить, что границы двойников задерживают скольжение, только если они не параллельны направлению скольжения [237].

Хотя некоторые из этих результатов понять нелегко, вполне ясен общий вывод: эффект упрочнения от границ зависит от величины разориентировки по границе, от ее разориентировки и иногда от направления границы.

¹ Чтобы сдвиг пересек границу зерна, отклонения от параллельности осей, о которых идет речь, должны быть, как наблюдал Огилви, в пределах двух градусов. Отсюда Огилви рассчитал, что при беспорядочной ориентировке 7,11% объема образца составляют пары кристаллов, благоприятно ориентированные для пересечения границ сдвигом. Наблюдавшаяся частота пересечения границ согласуется с этой цифрой. Поскольку объемная доля равна доле площади сечения (§ 4.9), а на одно зерно приходится (также в сечении) $2\frac{1}{2}$ границы, то пересечение сдвигом границ должно иметь место в 7,11: $2\frac{1}{2} = 2,8\%$ границ — по сравнению с наблюдаемыми 3,57%. В действительности этот наблюдаемый процент возрастает с длительностью отжига: от 0,27% после отжига 1 час до 3,57% после отжига 100 час. Можно, сославшись на гл. III, дать следующее объяснение: направление границы само по себе влияет на возможность ее пересечения, а при длительном отжиге границы разворачиваются в положения с минимумом энергии. Это объяснение согласуется с тем наблюдением, что в местах пересечения границы были прямыми. Это говорит о том, что они лежат в направлении минимальной энергии.

лических образцах упрочнение при деформации пойдет быстрее, если зерно будет достаточно мелким, чтобы множественное скольжение захватывало каждое зерно полностью. В этом случае характер диаграммы деформации обуславливается величиной зерна через эффект усложнения и через барьерный эффект.

6. 4. Локальные удлинения и твердость

Влияние на пластическую деформацию границ двух типов, а именно: границ в чистых однофазных металлах и границ между мягкой и твердой фазами, изучалось путем измерения удлинений на очень малой расчетной длине. Влияние границ третьего типа, по которым есть сильные сегрегации растворенного элемента, изучали измерением микротвердости.

При измерении удлинения обычно обнаруживается, что удлинение сильно разнится в разных частях каждого зерна. На рис. 6.7 приведены некоторые из измеренных Ури и Вэйном [238] локальных удлинений в алюминии (чистота $>99,99\%$). Удлинения (на расчетной длине 0,5 мм) менялись в отношении 10:1. Такой результат подчеркивает весьма сложную природу пластической деформации в поликристаллах. Естественно, что чем больше расчетная длина, тем меньше измеренная вариация. Боас и Харгривс [239], измеряя удлинения на расчетной длине 1 см, нашли вариацию только 3:1. Несомненно, некоторая вариация есть и в монокристалле, но в поликристаллах она усиливается, потому что каждый кристалл в них деформируется так, чтобы у каждой из границ его деформация совпадала с деформацией смежного кристалла (пока нет интеркристаллитных трещин). Одни кристаллы более благоприятно ориентированы для скольжения, чем другие, а изменение ориентации на разных границах разное. Поэтому локальные удлинения должны меняться не только от кристалла к кристаллу, но также и от точки к точке в каждом кристалле.

В окрестностях границы зерна можно выделить два эффекта, которые налагаются на это резкое изменение удлинения по сечению зерна. Они, видимо, не зависят от того действует ли граница как барьер или она усложняет скольжение. Одно явление, которое можно видеть из рис. 6.7, — это то, что у некоторых границ удлинение меньше среднего. Этот эффект был ранее обнаружен Карпентером и Иламом [240] при растяжении бикристаллов алюминия (чистотой 99,6%), в которых граница была приблизительно нормальной к оси растяжения. После растяжения место, где была граница, иногда вспучивалось, потому что здесь сечение уменьшалось меньше, чем где-либо. Аналогичный эффект показывают также опыты Миллера [241]. Он приготовлял образец из цинка (чистота 99,99%), одна часть которого была

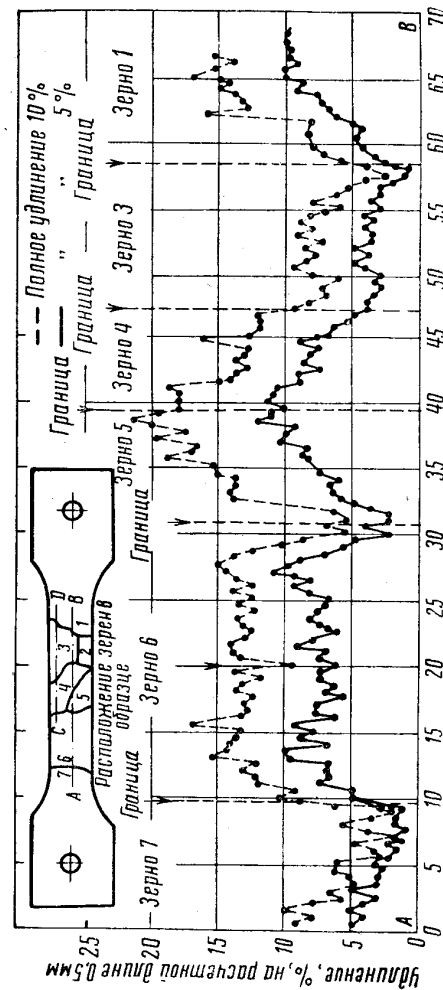


Рис. 6.7. Колебания локальных удлинений в алюминевом поликристалле (Ури и Вейн)

монокристаллом, а другая — поликристаллом, с почти плоской границей между ними (как на рис. 6.8). Напряжение, растягивавшее монокристаллическую часть, неспособно было вызвать растяжение поликристаллической и не смогло также в заметной степени растянуть часть монокристалла, прилегающую к поликристаллу. Это привело к такому результату, как на рис. 6.8, б. На этом рисунке *FPT* — недеформированная часть монокристалла, где *FP* — плоскость скольжения до поворота. Таким образом, не смогли деформироваться все части монокристалла, плоскости скольжения которых оканчивались на границе. Влияние границы в цинке, видимо, особенно сильно. Карпентер и Илам сообщают,

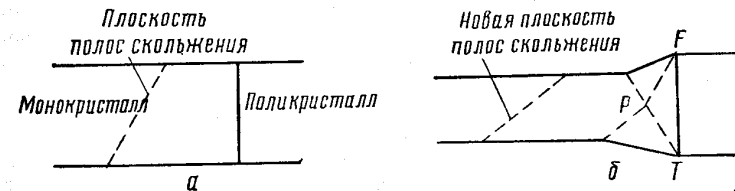


Рис. 6.8.

а — до деформации; б — после деформации

что в их бикристаллах ограничение удлинения было заметно на расстоянии примерно до $1/2$ см от границы. Следовательно, средняя твердость может зависеть от величины зерна вплоть до больших размеров зерна. Но при увеличении удлинения сложный сдвиг распространяется внутрь, и разница для зерна разной величины уменьшается.

Второе явление: удлинение при переходе через границу не меняется скачком [238—240]. Причину этого можно увидеть, рассматривая две бесконечно тонкие пластины (по одной в каждом кристалле), лежащие на одной и той же площадке границы зерна. Когда образец деформируется, площадь обеих пластинок должна меняться на одну и ту же величину, если только кристаллы не могут скользить один по другому (а последнее возможно только при повышенной температуре). Поэтому, поскольку объемными изменениями, связанными с пластической деформацией, можно пренебречь, они должны одинаково удлиняться в направлении, перпендикулярном к границе.

Оба эти явления могут обуславливать зависимость механических свойств от величины зерна. Причина влияния первого явления ясна: ограничивающее действие распространяется в глубь зерна на некоторое расстояние, и эффект должен зависеть (пропорционально) от размера зерна. Влияние второго можно объяснить следующим образом. Кристаллы, в которых удлинение в

удаленных от границы местах меньше средней величины, вблизи границы обязательно подвергаются дополнительной деформации, и обратно. Середина каждого кристалла вытягивается настолько, чтобы наклеп стал достаточным и зерно могло выдерживать напряжение, приблизительно равное приложенному. Отсюда грубо делается обобщение: в тех кристаллах, где в удаленных от границы местах удлинение меньше среднего, участки вблизи границы будут тверже среднего, и наоборот. Результаты Каргента и Илама, а также Боаса и Харгривса подтверждают этот вывод. Ряд результатов последних авторов приведен на рис. 6.9. С другой стороны, как находят Каллан и Бернс [242], нет причин, почему бы на ранней стадии деформации середина зерна не деформировалась подобно изолированному монокристаллу той же ориентации и зерна тем свободнее в этом отношении, чем больше их размеры. Поэтому твердость по зерну с величиной зерна будет меняться, примерно как это показано на рис. 6.10. Средняя твердость будет тем выше, чем меньше зерно.¹

В большинстве этих опытов влияние границы зерна, вероятно, было обусловлено эффектом усложнения. Локальные удлинения изучались также на двойных сплавах, содержащих твердую и мягкую фазу. Здесь важное значение имеет барьерный эффект. Использовались сплавы: α - β -латунь [244], Ag-Mg [245] и Sn-Sb [246]. Результаты можно резюмировать следующим образом.

а. Когда более мягкая фаза непрерывна, большая часть деформации идет в ней. Принцип равенства удлинений по обе стороны границы объясняет быстрое изменение величины удлинения вблизи границы мягкой и твердой составляющих, а также то, что рекристаллизация мягкой фазы начинается далеко от этих границ, а рекристаллизация твердой фазы — около границ. Однако, когда твердая фаза присутствует в малых количествах, рекристаллизация мягкой фазы начинается у этих границ. По-видимому, влияние усложнения деформации перевешивает эффект ограничения удлинения.

б. Когда твердой фазы достаточно, чтобы мягкая фаза не была более непрерывной, обе деформируются в среднем на равную величину, потому что, если металл заметно деформируется, должно иметь место скольжение в твердой фазе, и оно будет передаваться мягкой фазе.

¹ Пелл-Уолшол [243] показал, что, как и можно было ожидать, влияние соседних зерен не реализуется полностью, пока в сечении несколько зерен. Он испытывал на растяжение олово и его сплавы, подвергая испытаниям образцы разных размеров с разным зерном. Удлинение, представленное в функции числа зерен в сечении, вначале медленно нарастает; если в сечении несколько зерен, то этот рост более крутой. Очевидно, чем больше зерен, тем до более высоких деформаций продолжается наклеп, предотвращая раннее образование шейки.

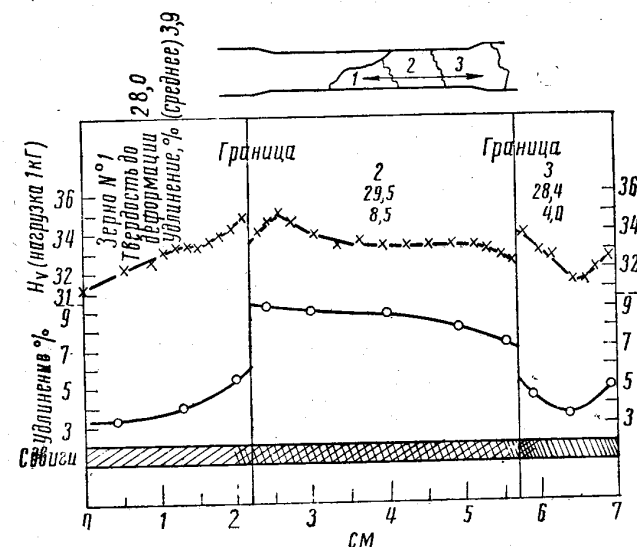


Рис. 6.9. Локальные удлинения и вариации твердости в алюминии (Боас и Харгривс)

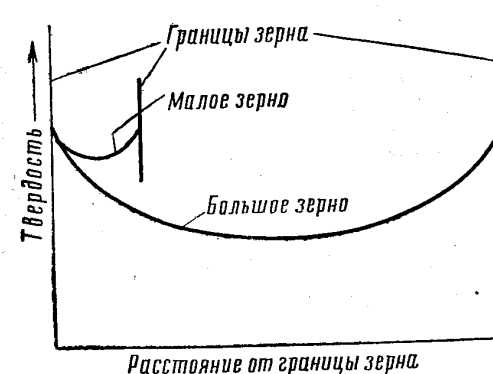


Рис. 6.10. Изменение твердости по длине зерен разных диаметров (схема)

Было выполнено несколько измерений локальной твердости малоуглеродистой стали, где есть сильная сегрегация, вероятно, углерода, азота и кислорода. Льюнгрен [247] определял твердость царапанием и нашел, что при пересечении границ зерна царапины сужаются. Эборолл, Лэкс и Филлипс [248] сопоставляли среднее значение микротвердости, измеренной на нескольких зернах (что давало твердость середины зерна), с твердостью от больших отпечатков, действие которых распространялось на многие зерна. Оба результата для отожженного металла приведены в первой строке табл. 6.1, второй результат значительно выше. Затем они выполнили аналогичные измерения твердости на меди и алюминии, где нет значительной сегрегации, и нашли, что средняя микротвердость была такой же, как макротвердость. Отсюда они заключили, что в железе границы сами по себе являются барьером для сдвигов и ответственны за резкий порог текучести, характерный для этого металла. Острый порог текучести создается также старением после деформации. Подобные же опыты были проделаны после различных деформаций и обработок для старения. В них, как показывают три другие строки табл. 6.1, не выявилось никакого влияния границ. Авторы пришли к заключению, что при деформационном старении развитие порога текучести обусловлено каким-то процессом внутри зерна, и, таким образом, отличается от того, что происходит в отожженном металле.

Таблица 6.1

Сравнение твердости внутри зерна (микротвердость) и средней твердости (по Виккерсу) малоуглеродистой стали

Состояние	Средняя микротвердость (20 разных кристаллов)	H_V
Отжиг	73	92
Растяжение на 6%; старение 1,5—4,5 часа при комнатной температуре	116	115
Растяжение на 9,8%, старение 30 час. при комнатной температуре	142	142
Растяжение на 6%, старение 32 часа при 100 °C	126	126

Меллер и Брасе [249] измеряли упругое удлинение на малой (1 мм) расчетной длине в бикристаллах железа. Граница была нормальна к направлению растяжения. В точках, достаточно удаленных от границы, каждый кристалл удлинялся, как монокристалл соответствующей ориентации. Это, если иметь в виду большую упругую анизотропию железа, означает, что вбли-

зи границы было большое и резкое изменение удлинения, в некоторых образцах превышавшее 2:1. Большая часть изменения сосредоточена в узкой области у границы, но обнаружить его при данных размерах использованных образцов можно было еще за 7 мм от границы. Эти опыты сделали особенно ясным, что различие зерен порождает широкие колебания напряжения в поликристалле в процессе упругого растяжения.

6. 5. Наклеп в различных поликристаллических металлах

Цель этого параграфа — обсуждение наклепа поликристаллов с точки зрения относительной важности барьерного эффекта и эффекта усложнения в разных металлах. Используется информация, доставляемая диаграммами деформации различных металлов, а также экспериментами, описанными в предыдущих параграфах.

Относительная значимость барьерного эффекта и эффекта усложнения с увеличением деформации может меняться. При малых деформациях можно различать четыре случая:

а. Чистые металлы со многими системами скольжения

В § 6.2 было выяснено, что начальное упрочнение поликристаллов алюминия идет главным образом благодаря эффекту усложнения. Поскольку барьерный эффект не может быть сильным в чистом металле со многими благоприятными системами скольжения, аналогичный вывод надо сделать для всех таких металлов. Рис. 6.11* показывает, что соотношение между диаграммами деформации монокристаллов и поликристаллов меди действительно такое же, как между диаграммами для монокристаллов и поликристаллов алюминия. Уменьшение величины зерна вызывает, согласно рис. 6.11, более крутое начальное упрочнение. Из наблюдений скольжения и измерений локальных удлинений, описанных в предыдущем параграфе, становится ясно, что чем меньше зерно, тем большая часть от общего объема находится под влиянием границ.

* На рис. 6.5, 6.11 и 6.12 на графиках для монокристаллов отложено приведенное касательное напряжение в функции деформации сдвига. Данные для поликристаллов взяты из испытаний на растяжение; откладывалась $1/2$ растягивающего напряжения в функции удвоенного удлинения. Первое равно максимальному касательному напряжению и несколько превышает поэтому среднее касательное напряжение в действующих плоскостях скольжения. Второе равно макроскопическому относительному сдвигу для малых деформаций, но больше его для больших деформаций. График не дает точного сопоставления с данными для монокристалла, но это лучше, чем непосредственное воспроизведение диаграммы растяжения.

б. Металлы, в которых имеет место сильная сегрегация (например, железо)

В них есть сильный барьерный эффект. Пройшедшая до преодоления барьера пластическая деформация так мала, что такое состояние проявляется в появлении высокого и острого порога

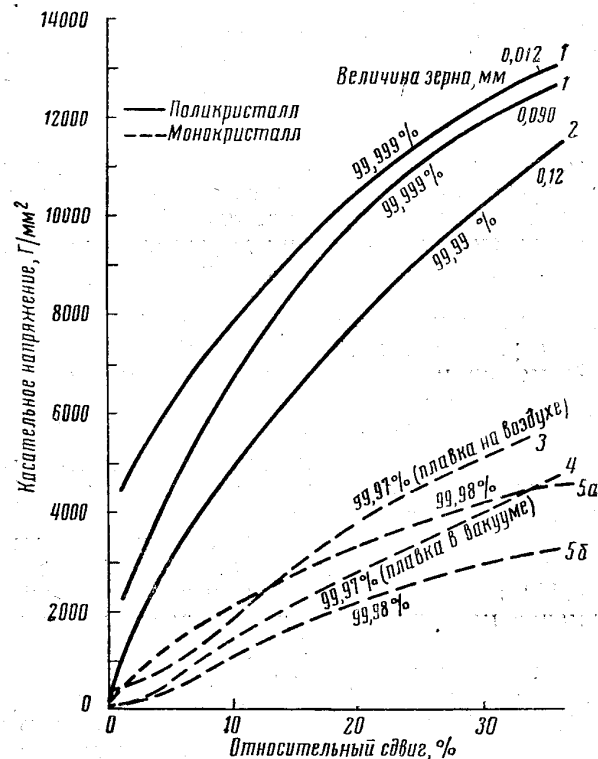


Рис. 6.11. Диаграммы деформации для меди:
1 — Каррекер и Хиббард [250]; 2 — данные Национальной физической лаборатории, 1952 г.; 3 — Гелер и Закс [251]; 4 — Закс и Вертс [252]; 5 — Розе [216]
а — множественное скольжение; б — одинарное скольжение;

текучности. Потому они рассматриваются в следующем параграфе.

в. Металлы типа латуни

На рис. 6.12 приведены диаграммы деформации образцов моно- и поликристаллической латуни. Сравнение с рис. 6.11 по-

казывает, что у латуни (в монокристаллах и в поликристаллах) предел текучести в несколько раз выше, чем у меди, и чтобы поднять напряжение течения меди до предела текучести латуни, нужен относительный сдвиг в 1—2%. Тогда, если даже все начальное упрочнение крупозернистой меди вызвано эффектом ус-

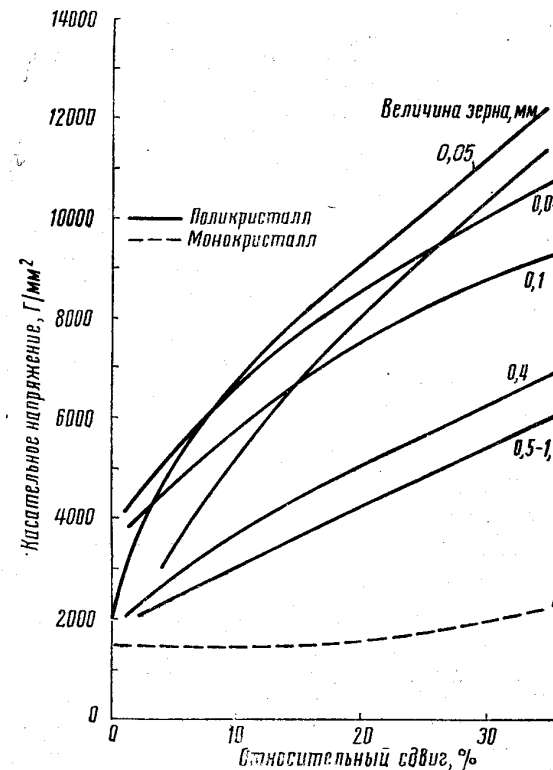


Рис. 6.12. Диаграммы деформации для альфа-латуни.
Отношение Cu:Zn приблизительно 70:30:

1 — данные Национальной физической лаборатории, 1944 г.;
2 — Зоммер [217]; 3 — Кульман-Вильсдорф и Вильсдорф [206]; 4 — Гелер и Закс [251]

ложнения, в латуни для первого процента деформации (или близко к этому) этот механизм будет давать малое упрочнение. Доказательства в пользу этого дает также рис. 6.13, где отложены твердость меди [253] и латуни [254] в функции величины зерна. С уменьшением размера зерна твердость латуни растет

гораздо круче, чем меди. (На рис. 6.13 приведена также кривая для оловянистой бронзы. Она параллельна кривой для меди. Здесь может быть важным упрочнение от дислокаций, задерживаемых внутри зерна, например скоплениями атомов олова). У монокристаллов латуни напряжение текучести почти так же высоко, как у поликристаллов, но у них вначале нет упрочнения,

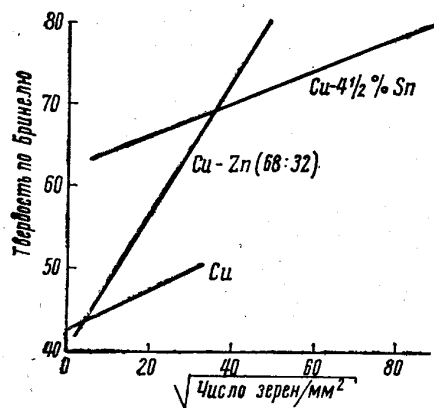


Рис. 6.13. Соотношения между твердостью по Бринеллю и величиной зерна для меди, латуни и бронзы (Ангус и Саммерс). Составы в весовых процентах.

т. е. имеет место легкое скольжение [255, 229, 230]. В отличие от алюминия в латуни относительно мало полос скольжения, но по каждой из них проходит большой сдвиг [206]. Значит, каждый действующий источник испускает много дислокаций, которые должны пройти большой путь (если оказываемое ими обратное давление на источник пренебрежимо мало). Однако в поликристалле дислокации останавливаются у границ зерна (рис. 6.1 и 6.2), вызывая упрочнение в начале деформации. Начальное упрочнение обусловлено, таким образом, барьерным эффектом.

Одной причиной заметного барьерного эффекта в латуни может быть просто то, что из-за высокого приведенного напряжения текучести предел текучести при растяжении от зерна к зерну значительно меняется. К тому же прочность блокировки, отвечающая за высокое приведенное напряжение текучести, меняется, вероятно, от одного источника дислокаций к другому, особенно, если высокий предел текучести объясняется по Фишеру [256]. Он приписывает его существованию некоего локального упорядочения, разрушаемого по плоскости скольжения при сдвиге. Поскольку на это нужна энергия, сдвиг сначала затруднен, но как только локальный порядок нарушен, энергии разупорядочения больше не надо, и скольжение облегчается. Степень локального упорядочения от места к месту может сильно меняться. Если объяснение Фишера правильно, можно ожидать, что многие поликристаллические твердые растворы будут вести себя подобно латуни: в монокристаллах наблюдается легкое скольжение, а в поликристаллах — крутое упрочнение.

2. Металлы с твердой второй фазой

Барьерный эффект останавливает сдвиг в мягкой фазе у границы фаз, потому что вторая фаза не течет. Так ведут себя и чистые гексагональные металлы плотной упаковки, потому что неблагоприятно ориентированные кристаллы действуют как твердые. Упрочнение этого рода наиболее эффективно, когда твердая вторая фаза распределена в виде многочисленных малых частиц. Примером служат полученные Карлсеном и Хоникамбом [257] диаграммы деформации монокристаллов алюминия, содержащих частицы CuAl_2 . Фишер, Харт и Прай [258] сформулировали количественную теорию упрочнения твердыми частицами. Они, следуя Оровану [259], полагают, что дислокации могут огибать включения, причем каждая дислокация оставляет кольцо дислокации вокруг каждой частицы. Упрочнение идет благодаря создаваемому этими кольцами обратному напряжению. Упрочнение достигает максимума, когда вокруг каждой частицы колец достаточно, чтобы создать в частице или в ее окружении напряжение, равное пределу текучести совершенного кристалла, ибо тогда следующая петля вызовет появление новой дислокации противоположного знака, которая и нейтрализует напряжение от этой петли. Они считают, что полное упрочнение достигается за первые несколько процентов деформации.

После значительной деформации пройдет так много сдвигов в разных системах скольжения, что упрочнение во всех кубических однофазных поликристаллах, а возможно также и в металлах класса «г» (см. выше) должно будет идти главным образом благодаря эффекту усложнения. Кроме того, в металлах классов «а» и «в» после большой деформации дислокации противоположных знаков будут сходиться по разные стороны границы зерна, взаимно уничтожая дальнедействующие напряжения от накопленных здесь групп и ослабляя упрочнение от эффекта затруднения скольжения. Диаграммы деформации на рис. 6.5, 6.11 и 6.12 показывают, что поликристаллы тем не менее продолжают упрочняться быстрее, чем даже неблагоприятно ориентированные монокристаллы. Это, наверное, потому, что у монокристалла мало таких ориентаций, когда скольжение должно идти более чем в двух плоскостях, тогда как во многих отдельных кристаллах поликристалла должны проходить большие сдвиги в трех и более плоскостях. Но если рассматривать только поликристаллы, то на поздних стадиях деформации величина зерна не будет больше оказывать значительного влияния (за исключением случая очень крупного зерна [260]), потому что развивающаяся у границ сложная деформация распространяется внутрь, захватывая постепенно каждое зерно целиком (если только они не

очень большие), пока разница между пограничными и внутренними областями не станет незначительной. Диаграммы деформации показывают, что величина зерна оказывает влияние главным образом, на первоначальную деформацию (первые несколько процентов). После этого кривые для зерна разной величины почти параллельны.

Величина зерна не влияет заметно на истинное напряжение разрушения (отношение действующей разрушающей нагрузки к действительной площади поперечного сечения) [250], но предел прочности и равномерное удлинение с уменьшением величины зерна возрастают (по крайней мере в области крупного зерна) [250, 154], потому что чем мельче зерно, тем до большего удлинения металл наклепывается достаточно, чтобы компенсировалось уменьшение сечения. Так и ускорение наклепа любым другим способом, например присутствием выделений, обычно, хотя и повышает предел прочности, но не увеличивает истинного разрушающего напряжения.

Из-за влияния границ зерна ошибочно будет выводить диаграммы деформации поликристаллических образцов из данных для монокристалла методами, заключающимися, по сути, в усреднении поведения последних по разным ориентациям, без учета изменений в их поведении, вносимых иным окружением. Однако это упущение, вероятно, несущественно, пока рассматриваются загрязненные примесями кубические гранецентрированные металлы. Причина объяснена ранее: для таких металлов диаграммы деформации монокристалла и поликристалла выглядят одинаково. Тогда получается некоторое соответствие [154, 213, 261, 262]. Влияние границ зерна в таких металлах сказывается в приросте напряжения течения на величину, зависящую от размера зерна. Поэтому для них кажется разумным выводить, как предложил Кохендорфер [26], диаграмму деформации поликристалла из диаграмм для монокристалла, умножая на ориентационный множитель и вводя добавку на величину зерна, не зависящую, как считают в первом приближении, от удлинения.

Другая особенность диаграмм деформации за пределом текучести, на которую, как сообщалось, влияет изменение размера зерна, — это имеющее место в некоторых сплавах ступенчатое скольжение (эффект Портевена — Лешателье), делающее зубчатой диаграмму деформации за пределом текучести. Кавада [263] и Бергезан [264] сообщают, что изменение величины зерна влияет на этот эффект¹. Другие авторы [165], напротив, нашли его нечувствительным к величине зерна. В общем, полной ясности в этом вопросе нет.

¹ Бергезан нашел, что увеличение зерна в сплаве Al + 4% Cu уменьшает размер зубцов, а в монокристалле этот эффект отсутствует.

6. 6. Напряжение текучести поликристаллов

На рис. 6. 14 показаны начальные части диаграмм деформации поликристаллов латуни и меди (шкала деформаций растя-

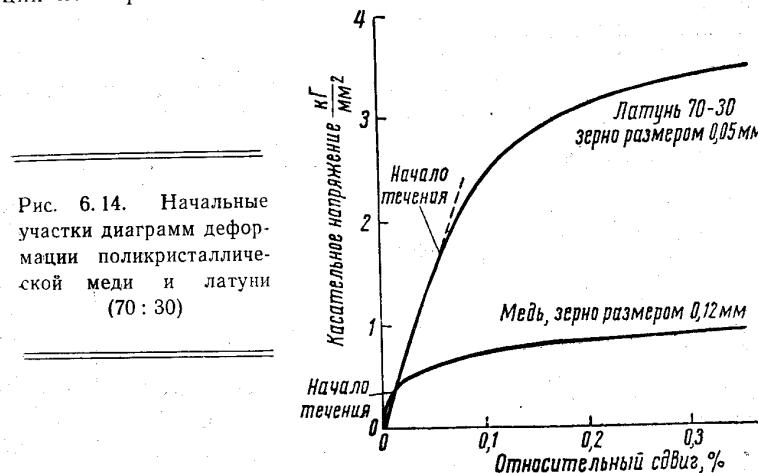


Рис. 6. 14. Начальные участки диаграмм деформации поликристаллической меди и латуни (70 : 30)

нута). Хотя поликристалл вступает в деформацию более постепенно, чем монокристаллы, из рисунка видно, что имеется, тем

Таблица 6. 2

Сравнение напряжений текучести моно- и поликристаллических образцов при комнатной температуре

при комнатной температуре

	М е т а л л							
	Al		Cu				Латунь 70 : 30	
	монокристаллический	поликристаллический	монокристаллическая		поликристаллическая	монокристаллическая	поликристаллическая	
Чистота, приводимая автором, %	99,996	99,99	≈ 99,97	99,98	99,999	> 99,99	0,02*	< 0,02*
Напряжение текучести (касательное), г/мм ²	104	160	100	94	65	300	1340	1700
Источник	[267]	**	[252]	[216]	[216]	**	[230]	**

* Содержание примеси, %.

** По данным Национальной физической лаборатории.

не менее, достаточно хорошо выраженная точка отклонения от примерно прямой линии, почти целиком обусловленной упругой деформацией.

Определенные таким образом значения предела текучести для монокристаллов и поликристаллов алюминия, меди и латуни приведены в табл. 6. 2.

Сравнение показывает, что у поликристаллов предел текучести выше, чем у монокристаллов. Эта разница между моно- и поликристаллами, вероятно, истинная, поскольку содержание примесей сопоставимо¹.

Критическое касательное напряжение для алюминия Таблица 6.

	Год определения				
	1933		1937		1950
Чистота, указанная автором, %	99,5*	99,8*	99,0*	99,0**	99,95**
Критическое приведенное касательное напряжение, Г/мм ²	319	210	120	140	60
Источник	[265]		[266]		[267]

* Приготовлен рекристаллизацией.

** Выращен из расплава.

Разница может быть объяснена или затрудненным началом скольжения или трудностью распространения сдвига вблизи границ зерна и через них. Если первое целиком объясняет высокое напряжение текучести поликристаллов по сравнению с монокристаллами, то разница не обусловлена границами зерна, а является результатом разной обработки при изготовлении образца².

¹ Примеси сильно влияют на предел текучести монокристаллов. Например, два монокристаллических образца меди, диаграммы деформации которых приведены на рис. 6.12, имели пределы текучести в 100 [252] и 450 Г/мм² [251] соответственно. Медь в обоих случаях была чистотой около 99,97%, но в первом случае получалась плавкой в вакууме, а во втором — на воздухе. Чем позднее проводились измерения, тем ниже приводимые значения критического касательного напряжения — несомненно за счет большей чистоты металла, а также более чистой поверхности и тщательной обработки. См. табл. 6. 3.

² Важным фактором могут быть размеры сетки дислокаций. По-видимому, если в кристалле нет других серьезных несовершенств, то для продвижения дислокации нужно тем меньшее напряжение, чем крупнее сетка Франка-Рида. Разумно предположить, что сетка тем крупнее, чем больше величина зерна, поскольку крупное зерно получают высокотемпературным отжигом, и это даст также крупную сетку дислокаций (с одной стороны, уменьшается площадь несовершенств по поверхности раздела, с другой — длина линейных дефектов. То и другое — проявления тенденции свести свободную энергию до минимума). Приготовление монокристаллов включает и нагрев до высокой температуры, так что размеры сетки в монокристаллах могут быть большими.

Если же все объясняется вторым фактором, то в большинстве благоприятно ориентированных кристаллов источники начнут действовать при таком же низком напряжении, как и в монокристалле, но испускаемые ими дислокации задерживаются у границ зерна и, прежде чем произойдет сколько-нибудь заметная пластическая деформация, напряжение должно возрасти, чтобы пришли в действие источники в менее благоприятно ориентированных кристаллах. Для латуни это кажется вероятным: отчасти потому, что большинство из первых генерированных дислокаций доходит, как видно, до границ зерна, а отчасти из-за того, что напряжение текучести поликристалла составляет всего 1,25 от напряжения для монокристалла (табл. 6. 2). Однако для алюминия и меди такое объяснение менее правдоподобно, так как, во-первых, трудно представить, чтобы многие из первых дислокаций достигали границ зерна, а во-вторых, отношение максимального предела текучести при растяжении к минимальному для всех возможных ориентаций монокристалла (определяемое множителем приведения $\cos \chi \cdot \sin \lambda$) равно около 2:1, а предел текучести поликристаллов алюминия и меди по табл. 6. 2 в 1,5—3 раза больше, чем монокристалла. Так что, если источники в самом деле начинают действовать при том же приведенном касательном напряжении, что и в монокристаллах, то при наблюдаемом напряжении текучести они должны были начать действовать во многих кристаллах — настолько многих, что производимая ими пластическая деформация должна бы быть заметна раньше. Это наводит на мысль, что у поликристаллов этих металлов истинное напряжение текучести внутренней части зерна выше, чем в монокристаллах.

По своему поведению вблизи предела текучести сплавы с сильной сегрегацией на границах зерна и дислокациях образуют особую группу. В этих сплавах есть порог текучести типа железа, который выявляется гораздо более резко, чем начало течения в большинстве цветных сплавов. Иногда у них есть резкий спад нагрузки после начала течения (есть верхняя и нижняя точка текучести). Напряжение текучести (верхнее и нижнее, если есть оба) в поликристаллах в 2—4 раза выше, чем в монокристаллических образцах, и последующая диаграмма деформации также выше. На рис. 6.15 показаны диаграммы деформации моно- и поликристаллических образцов железуголеродистого сплава [268]*.

* Одни авторы [268] не находили резкого начала текучести у монокристаллов сплавов Fe-C и Fe-N, другие его находили [269—271]. До сих пор еще точно не установлено, при каких именно экспериментальных условиях этот эффект появляется в монокристаллах.

Обнаружится ли резкое начало текучести в материале (где оно возможно), зависит от условий испытания. На напряжение резкого порога текучести типа железа заметно влияет температура испытания. С падением температуры оно растет. Предел текучести для рассмотренного ранее более плавного начала текучести не так чувствителен к температуре испытания.

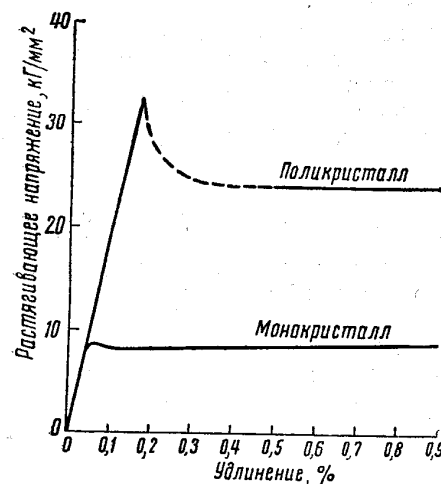


Рис. 6.15. Диаграммы деформации моно- и поликристаллических образцов желеуглеродистого сплава. Шварцбарт и Лоу [268]

этих механизмов в разных температурных интервалах может наблюдаться текучесть разных типов. На рис. 6.16 схематически показано, что резкий порог текучести из-за влияния температурного коэффициента может с повышением температуры испытания уступить место постепенному началу течения. На рис. 6.17 такое поведение демонстрируется серией результатов на шведском железе¹.

С уменьшением величины зерна напряжение текучести возрастает. Если наблюдаются верхняя и нижняя точки текучести,

¹ Тот же принцип применим и при других механизмах текучести. Так, закалка шведского железа от достаточно высокой температуры (650° С) сохраняет, по-видимому, в растворе достаточно растворенного элемента, чтобы он оказывал сильное сопротивление дислокациям. В результате получается высокое напряжение текучести при диаграмме скругленного типа, которая не так чувствительна к температуре испытания. В данные, показанные на рис. 6.17, включены два результата, полученные на таких образцах.

Рис. 6.16. При разной чувствительности к температуре двух типов деформации при пределе текучести можно, как показано на схеме, при температуре испытания выше T_0 получать скругленную диаграмму текучести, а ниже T_0 — резкое начало текучести, как в железе

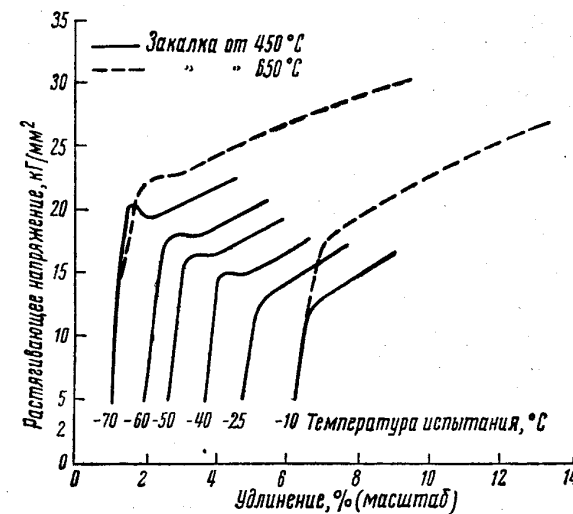
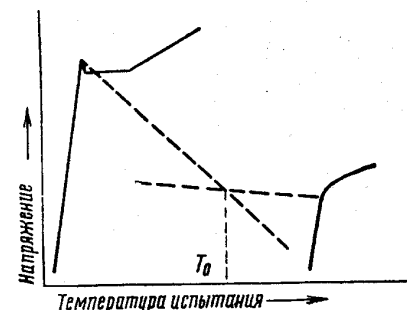


Рис. 6.17. Испытания на растяжение при разных температурах и после разной термической обработки (Мак Лин и Тиллер, не опубликовано)

то обе возрастают. Рис. 6.18 демонстрирует это для сплава Al-Mg [165]. (Ниже порога текучести диаграммы деформации были мелкозубчатыми, здесь они показаны гладкими). При напряжении текучести образец удлиняется до тех пор, пока не будет достигнута кривая упрочнения. Поскольку эта кривая мало чувствительна к изменениям величины зерна, удлинение на пределе текучести возрастает с ростом напряжения текучести. Предполагается, что железоуглеродистые сплавы ведут себя таким

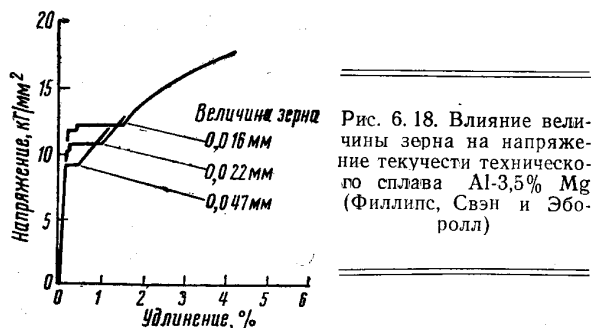


Рис. 6.18. Влияние величины зерна на напряжение текучести технического сплава Al-3,5% Mg (Филлипс, Свэн и Эборл)

же образом [272]. У Эдвардса и Пфайля [260] такой результат получался при диаметре зерна меньше $\sim 0,1$ мм*.

Точная форма соотношения между напряжением текучести и величиной зерна разными авторами приводится по-разному. Эдвардс и Пфайль [260], Эдвардс, Джонс и Уолтерс [273] и Винлок и Ляйтер [272] нашли для большей части диапазона линейную зависимость при построении в функции $\frac{1}{\text{размер зерна}}$ (рис. 6.19), а Петч [274] — линейную зависимость в функции от $\frac{1}{\sqrt{\text{размер зерна}}}$ (рис. 6.20). Эдвардс с сотрудниками проводил

свои испытания при малой скорости деформации, Петч — при нормальной. Однако, судя по Винлоку и Ляйтеру, изучавшим ряд скоростей, мало вероятно, чтобы разные результаты были вызваны разницей в скорости испытания. Эдвардс с сотрудниками, так же, как Винлок и Ляйтер, проводили свои испытания при

* Филлипс с сотрудниками [165] обнаружил, что напряжение резкого порога текучести, получаемого после деформации и старения, не зависит от величины зерна. По этой и другим причинам, с его точки зрения, есть два механизма резкого начала текучести: один в недеформированном металле, он принадлежит к зернограничным явлениям; другой, имеющий место после деформации и старения, связан с явлениями внутри зерна. Это мнение подкрепляется измерениями твердости, приведенными в табл. 6.1. В данном параграфе рассматривается только первый механизм.

комнатной температуре, тогда как Петч работал при -196°C . Это может быть причиной разницы в результатах, хотя неясно, чем это объясняется.

Петч, обсуждая это соотношение, полагал, что течение наступает, когда достигается критическое напряжение (независимое от величины зерна) перед скоплением дислокаций, оказы-

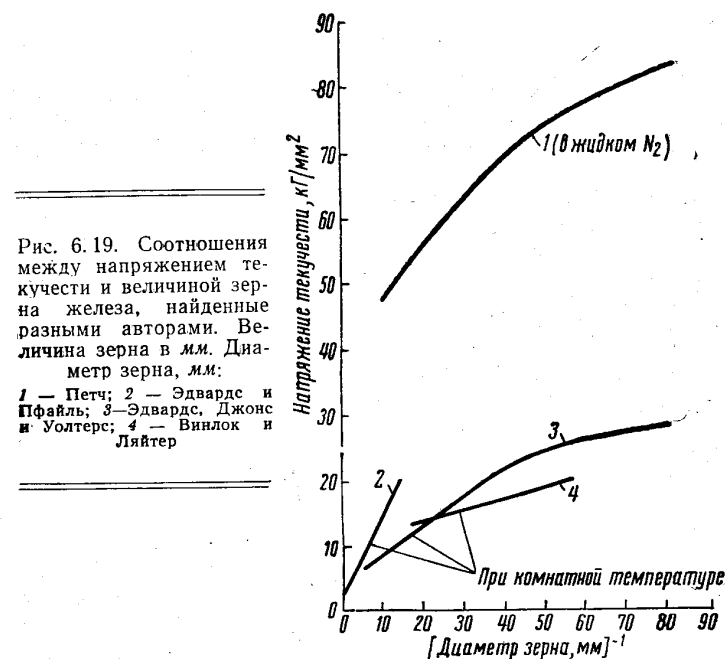


Рис. 6.19. Соотношения между напряжением текучести и величиной зерна железа, найденные разными авторами. Величина зерна в мм. Диаметр зерна, мм:
1 — Петч; 2 — Эдвардс и Пфайль; 3 — Эдвардс, Джонс и Уолтерс; 4 — Винлок и Ляйтер

вающих давление на границу зерна. Отсюда, если использовать результат Эшелби, Франка и Набарро (уравнение 6.1), следует, что

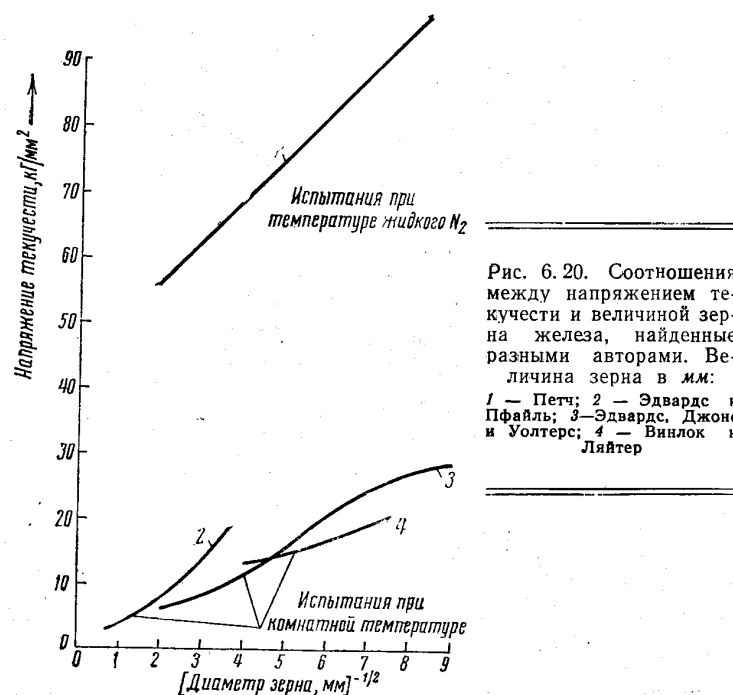
$$n \sigma' = \frac{\pi \sigma'^2 (1 - \nu) d}{2Gb} = \sigma_0, \quad [(6.5)]$$

где n — число дислокаций в скоплении, σ' — эффективное приложенное напряжение и σ_0 — критическое напряжение. Экстраполяция кривой Петча (верхняя на рис. 6.20) к $\frac{1}{d} = 0$ показывает, что и здесь еще для текучести нужно приложенное напряжение, отличное от нуля. Поэтому Петч полагает, что приложенное напряжение σ должно превзойти среднее внутреннее напряжение σ_i ,

так что $\sigma' = \sigma - \sigma_i$. Подстановка в уравнение (6. 5) и преобразование дает (в том виде, как он нашел)

$$\sigma = \sigma_i + \sqrt{\frac{2Gb\sigma_0}{\pi d(1-\nu)}}. \quad (6.6)$$

Однако, если источники генерируют дислокации только до тех



пор, пока действующее на них напряжение не упадет до σ_i , то уравнение (6. 6) превращается в

$$\sigma^2 - \sigma_i^2 = \frac{2Gb\sigma_0}{\pi d(1-\nu)}, \quad (6.7)$$

что дает соотношение, до некоторой степени подобное кривой Эдвардса, Джонса и Уолтерса, показанной на рис. 6. 19. Таким образом, оба соотношения могут быть при соответствующем выборе допущений объяснены на базе той идеи, что граница зерна есть барьер, прорываемый при критическом давлении. Недостаток заключается в том, что объяснение, очевидно, относится именно к верхней точке текучести, тогда как измерялась, по крайней мере

в некоторых случаях, нижняя точка. К величине n в уравнении (6. 5) мы еще вернемся.

Было предложено много механизмов для резкого порога текучести. Здесь рассматриваются только два, появившиеся недавно и основанные на идее, что резкое начало текучести можно приписать растворенным элементам, дающим сильные сегрегации.

а. В одной теории, выдвинутой Коттреллом [275], предполагается, что напряжение текучести — это такое напряжение, которое вызывает прорыв дислокаций, задержанных у границы. (Объяснение Петчем влияния величины зерна в этом отношении аналогично). В теорию Коттрелла включается, таким образом, барьерный эффект на границах зерна. Нужное для прорыва через границу напряжение рассчитывается в этой теории на упрощенной модели границы. Чтобы сделать задачу математически удобной, границу рассматривают как одиночный ряд краевых дислокаций. Задача сводится к расчету напряжения, нужного, чтобы вырвать из этого ряда одну дислокацию. Надо преодолеть две удерживающие силы: 1) притяжение всех других дислокаций и 2) силу блокировки Коттрелла. Они складываются, поскольку обе — существенно близкодействующие силы, и преодолеть их надо одновременно. Тем фактом, что эти силы близкодействующие, объясняется, как теперь видно, наблюдаемая заметная температурная зависимость. Расчет основан на допущении, что деформации упругие. Чтобы это допущение сохранялось, напряжение можно рассчитывать только для границ с малым углом. Для

границы с углом $2,2^\circ$ (дислокации в границе отстоят на $100 \text{ \AA}$) составляющая напряжения от 1) равна 3500 Г/мм^2 и увеличивается обратно квадрату шага дислокаций. Составляющая напряжения для границы с большим углом должна поэтому быть большей, и чтобы вырвать дислокацию из этой границы необходимо будет значительно более высокое напряжение, чем для того, чтобы оторвать изолированную дислокацию от ее атмосферы. Если допустить, что дислокацию можно вырвать и из обычной границы зерна с беспорядочным сопряжением, то можно предположить, что, во-первых, внутри зерна дислокации свободны от атмосфер и прижаты к границе; а во-вторых, когда это давление на них достаточно велико, дислокации отрываются от границы и начинается катастрофическое течение, описанное ниже (см. б). Этим отмечается наблюдаемый порог текучести. Учитывая, что небольшая пластическая деформация наблюдается до порога текучести, заключили, что сначала двигаются только немногие дислокации. Для качественного объяснения влияния величины зерна на напряжение текучести указывают (как и в объяснении Петча), что чем крупнее зерно, тем больше дислокаций направит к границе данное напряжение и, следовательно, тем меньше приложен-

ное напряжение, при котором дислокации можно вырвать из границы. Влияние величины зерна на удлинение при пределе текучести можно тогда объяснить тем, что образец вытягивается, пока не будет достигнута основная диаграмма с упрочнением (как на рис. 6. 18).

Альтернативный способ преодоления зернограницного барьера подсказывается двумя обстоятельствами: 1) наблюдали, что касательное напряжение приводит в движение границу с малым

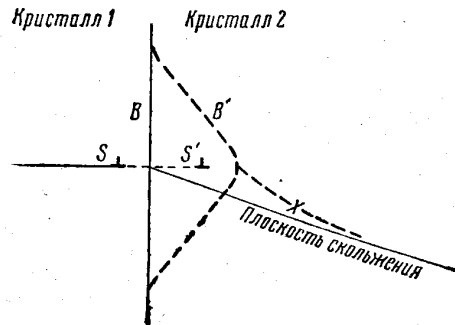


Рис. 6. 21. Скольжение, вызванное в кристалле 2 границей B, движущейся к B'

углом (см. гл. VII), откуда, естественно, вытекает, что смещенная граница создает касательное напряжение; 2) высказывалась идея [276], что давление дислокаций может заставить границу мигрировать. Так, если на рис. 6. 21 давление сможет сдвинуть границу с большим углом от B к B', в кристалле 2 возникнет касательное напряжение. Когда оно станет достаточно большим, в кристалле 2 от источника, такого как X, начнется скольжение. Если на границе есть сегрегация растворенных атомов, то сдвинуть границу с места труднее, чем продолжать ее движение (точно так же, как при отрыве дислокации от ряда удерживающих ее атомов [178]).

6. Вторая теория, Холдена [277], допускает, что дислокация, освободившаяся от своей атмосферы первой, сталкивается с другой дислокацией и освобождает ее, и так далее, так что наступает «катастрофическое течение». Здесь два основных условия. Первое: у приближающихся дислокаций должно быть достаточно энергии, чтобы освободить закрепленную (Холден показывает, что это вероятно, поскольку достигаются скорости, приближающиеся к скорости звука¹); второе условие состоит в том, что «катастрофическое течение» требует очень быстрого размноже-

¹ Это точно не известно. См. примечание в главе XI.

ния активных дислокаций, результатом чего будут достаточно частые эффективные столкновения, в которых проходящая дислокация движется так близко к параллельной ей неподвижной дислокации, что освобождает ее. Холден рассчитал, что при плотности дислокаций, обычно принимаемой в качестве типичной для отожженных образцов (10^8 дислокаций на 1 см^2), между столкновениями в среднем проходит расстояние в 1 м. Отсюда он заключил, что столкновения слишком редки, чтобы создавать порог текучести в монокристаллах. Если границы считать скоплениями дислокаций, то в поликристаллах средний пробег не больше величины зерна. Чем мельче зерно, тем чаще столкновения и тем больше результирующее «катастрофическое течение». Таким образом объясняют влияние величины зерна на удлинение на площадке текучести. Однако эта теория не объясняет влияния величины зерна на напряжение текучести или разницу между напряжениями текучести моно- и поликристаллических образцов. Не объясняет она также и барьерного эффекта по границам зерна.

В этих теориях постулируется, что некоторые источники начинают действовать раньше других. Это надо объяснить. Поскольку теории должны быть применимы к почти упруго изотропным сплавам, например Al-Mg, то непохоже, что вариации напряжений в разных зернах железа, которая судя по измерениям Меллера и Брасе (§ 6. 4) вероятна, вызвана упругой анизотропией железа. Вариации приведенного касательного напряжения невелики, и потому также непохоже, чтобы они были главной причиной. Таким образом, остаются вариации в прочности блокировки разных источников скольжения, происходящие, вероятно, от термодинамических причин. Прочность наилучшей блокировки, очевидно, велика, поэтому изменения в блокировке могут дать широкий диапазон напряжений текучести для разных источников. Некоторые эксперименты Вриланда, Вуда и Кларка [278], видимо, показывают, что у очень немногих источников напряжения текучести в самом деле ниже, чем у остальных. Когда поликристаллическая малоуглеродистая сталь очень быстро нагружалась, а затем выдерживалась под нагрузкой, то, кроме упругого, было малое неупругое удлинение, возраставшее со временем. Если приложенное напряжение было не слишком большим, это неупругое удлинение асимптотически приближалось к предельной величине, как показывают нижние кривые рис. 6. 22, но когда напряжение (растягивающее) превышало 28 кг/мм^2 , неупругая деформация была много больше. Это критическое напряжение было, конечно, в области верхней точки текучести. Верхняя точка текучести при статических испытаниях была $29,5 \text{ кг/мм}^2$, а нижняя — $20,5 \text{ кг/мм}^2$. Вриланд с сотрудниками относит неупругую деформацию за счет освобождения немногих благоприятно ориентированных дислокаций, которые впослед-

ствии были «задержаны препятствиями, такими, как границы зерна». Мимоходом можно заметить, что этим подразумевается наличие барьерного эффекта на границах. Если в этом эксперименте действительно измерена деформация, вызванная дислокациями, прошедшими к границе, то он показывает, что крайне малое число их может двигаться ниже верхнего напряжения текучести. Из рис. 6. 22 типичная деформация 10^{-5} . Диаметр зер-

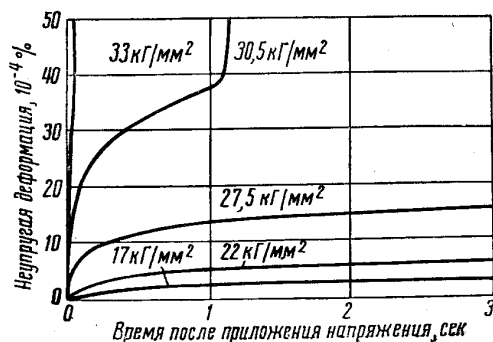


Рис. 6. 22. Зависимость неупругой (т. е. дополнительной к упругой) деформации от времени для разных напряжений, когда напряжение прикладывается очень быстро и затем поддерживается постоянным (Вриланд, Вуд и Кларк [278])

на должен был быть около 10^{-3} см, так что если ρ — плотность движущихся дислокаций на см^2 , а b — вектор Бургерса, то $\rho b \cdot 10^{-3} \approx 10^{-5}$ или $\rho \approx 4 \cdot 10^{-5}$. Поскольку здесь $\approx 10^6$ зерен/ см^2 , на одно зерно приходится в среднем одна действующая дислокация. Возможно, однако, что они распределены не совсем равномерно.

Если правильны уравнения (6.5) и (6.6), связывающие напряжение текучести с величиной зерна, то источники, работающие ниже наблюдаемого предела текучести, должны генерировать одну-две тысячи дислокаций каждый¹ (таким образом есть

¹ Из рис. 6. 20 $\sigma_i = 21 \text{ кг/мм}^2$ (касательное), тогда как $\sqrt{\frac{2Gb\sigma_0}{\pi d(1-\nu)}} = \frac{3}{\sqrt{d}} \text{ кг/мм}^2$ (касательное) $= \frac{3 \cdot 10^8}{\sqrt{d}} \text{ дин/см}^2$. При $G = 8,6 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2$, $b = 2,52 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\nu = 0,3$ последнее соотношение дает $\sigma_0 = 4,6 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$. Подстановка этого значения σ_0 в уравнение (6.5) при 50 зернах на 1 мм и $\sigma' = \sigma - \sigma_i = 21 \text{ кг/мм}^2$ (касательное) $= 2,1 \cdot 10^9 \text{ дин/см}^2$ дает $n \approx 2000$, что соответствует сдвигу на 5000 Å.

один действующий источник приблизительно на каждую тысячу зерен), в то время как критическое напряжение σ_0 в несколько раз больше модуля упругости. Хотя эти значения кажутся высокими, описанная в гл. XI теория хрупкого разрушения, основанная на той же идее, что большое число дислокаций накапливается у барьера и создает вокруг себя большие напряжения, требует подобных же величин и дает хорошее соответствие с экспериментом. К сожалению, нет прямых измерений величины отдельных сдвигов, когда начинается течение или разрушение, чтобы сравнить их с теорией. Надо добавить, что в уравнении (6.5) критическое напряжение σ_0 есть напряжение, действующее на ведущую дислокацию (т. е. созданную первой) в скоплении. Поскольку соответствующая сила распределяется на площадь границы, действительное напряжение на границе много меньше величины σ_0 . Это положение разъясняется расчетами Стро, приводящими к уравнению (11.1) и обсуждаемыми в главе XI.

При механизме (б) напряжение текучести определяется локальным напряжением, нужным для действия источника дислокаций, в то время как для механизма (а) оно определяется локальным напряжением, нужным чтобы прорвать границу зерна. Возможно сделать выбор между ними, воспользовавшись разницей в скоростях сегрегации на дислокациях и границах (§ 5.7). Филлипс, Свэйн и Эборолл [165] показали, что скорость сегрегации в сплаве Al+3% (вес.) Mg говорит в пользу механизма (а). Они нашли, что у образцов, закаленных от температур более высоких, чем 400°C , порога текучести нет. Это говорит о рассасывании сегрегаций магния. При старении закаленного сплава порог текучести постепенно восстанавливается. При 100° он восстанавливается в интервале 4—100 час. Используем уравнение (5.9) для определения времени полунасыщения границы зерна:

$$t = \frac{9\alpha^2 d^2}{64D}.$$

Положив $\alpha = 10$ (поскольку концентрация Mg равна 3%), $d = 8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $D = 0,58 \exp\left(\frac{-30 \cdot 100}{RT}\right)$ [175], получим время полунасыщения при 100°C , равное 17 час. Число растворенных атомов n_t , собирающихся на единицу длины дислокации по прошествии времени t , из уравнения (5.12) равно

$$n_t = 3,5 n_0 \left(\frac{Adt}{kT} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Положим $A = 1,8 \cdot 10^{-21} \text{ дин/см}^2$. (Величина A пропорциональна энергии связи между растворенным атомом и дислокацией, составляющей для Mg в Al около 1400 кал/моль (см. § 5.4). Энер-

гия связи в 23000 кал/моль дает $A = 3 \cdot 10^{-20} \text{ дин/см}^2$ [51], так что энергия связи в 1400 кал/моль даст $A = 1,8 \cdot 10^{-21} \text{ дин/см}^2$. Время полунасыщения при 100°C получается равным 1,3 часа. Эти результаты говорят в пользу того, что механизм текучести в этом сплаве связан с прорывом границы зерна по механизму (а).

Резкий порог текучести, как у железа, бывает редко, хотя сегрегация должна идти во многих сплавах. Причина этого, вероятно, в том, что для получения порога текучести такого типа соответствующее ему напряжение текучести должно быть выше напряжения, нужного для продвижения дислокаций через зерна. В противном случае пластическая деформация не пойдет, пока не будет достигнуто это последнее напряжение, и механизм резкого начала текучести останется скрытым. Сплавы с сильной сегрегацией — это также сплавы с малой растворимостью в твердом состоянии. Вероятно, во многих случаях предел растворимости в твердом состоянии достигается раньше, чем легирующий элемент будет растворен в таком количестве, которое сделает резкое начало текучести достаточно сильным, чтобы его можно было наблюдать.

6. 7. Влияние величины зерна на сопротивление ползучести

Широко распространено мнение [11, 279—284], что в простых материалах (т. е. в чистых металлах и твердых растворах) сопротивление ползучести уменьшается с уменьшением величины зерна. Это, вероятно, только часть истины, ибо два исследования [285, 286], проведенные на металле с широким диапазоном размеров зерна, показали, что при больших размерах зерна сопротивление ползучести в этих исследованиях убывает с увеличением размера; существовала оптимальная величина зерна, соответствующая максимуму сопротивления ползучести.

На рис. 6. 23 приводятся некоторые результаты, полученные в одном из этих исследований [286] для монель-металла, являющегося твердым раствором. То, что в большинстве экспериментов находили только уменьшение сопротивления ползучести с измельчением зерна, объясняется, по-видимому, тем, что обычный диапазон размеров зерна лежит, как правило, слева от минимума.

Когда зерно не слишком крупное, так что его уменьшение понижает сопротивление ползучести, в твердых растворах его влияние так же заметно, как и в чистых металлах. На рис. 6. 24 показаны результаты испытаний на ползучесть алюминия и его бинарных сплавов с медью, магнием и цинком. Относительное расположение кривых для крупного и мелкого зерна во всех трех случаях одинаково, хотя влияние легирующих элементов на скорость ползучести противоположно: медь и магний во много раз

уменьшают скорость ползучести алюминия, тогда как цинк увеличивает ее почти в два раза¹. У всех трех сплавов не только ползучесть крупнозернистых образцов была более медленной, но и разрушение дольше не наступало, хотя удлинение при разрушении крупнозернистого образца было иногда больше, а иногда и меньше, чем у мелкозернистого.

Удовлетворительного объяснения влияния величины зерна еще нет. Иногда увеличение скорости ползучести с уменьшением величины зерна предлагают объяснять, исходя из простого суммирования удлинений, обусловленных деформацией кристалла и границами зерна: при ползучести зерна скользят по границам одно по другому и, если это скольжение идет в таком направлении, что приложенное напряжение снимается, то образец удлиняется. Если площадь границ зерна возрастает, а все остальное не меняется, то скорость ползучести также возрастет. Это объяснение, однако, усложняется тем, что прирост часто слишком большой, чтобы объяснять его таким образом. Кажется неправдоподобным, например, что границы зерна могут когда-нибудь дать гораздо больше половины полного удлинения. Но тогда измельчением зерна можно поднять скорость ползучести не больше, чем примерно в $1\frac{1}{2}$ раза. Найденный же прирост гораздо больше. Особенно большое увеличение скорости нашел Маккьюн с сотрудниками [287]: в 1000 раз при изменении величины зерна в 15 раз. Далее, измерения показали, что вклад границ зерна в деформацию образца крупнозернистого алюминия составлял одну пятидесятую от полной деформации [288], а при зерне, в десять раз меньшем, — около одной шестой от полной деформации. Тогда участие границ зерна должно было увеличить скорость ползучести примерно в 1,13 раза, в то время как в действи-

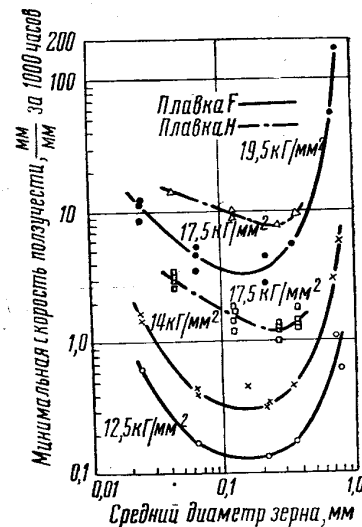


Рис. 6. 23. Изменение при 595° минимальной скорости ползучести монель-металла с величиной зерна (Шагинян и Лейн)

¹ Кривые рис. 6. 24 для чистого алюминия и сплавов Al-Zn относятся к испытаниям при 200°C , а Al-Cu и Al-Mg при 250°C . Сплав Al-Cu при 250°C несколько менее прочен, чем чистый алюминий при 200°C , но при 200°C он много прочнее.

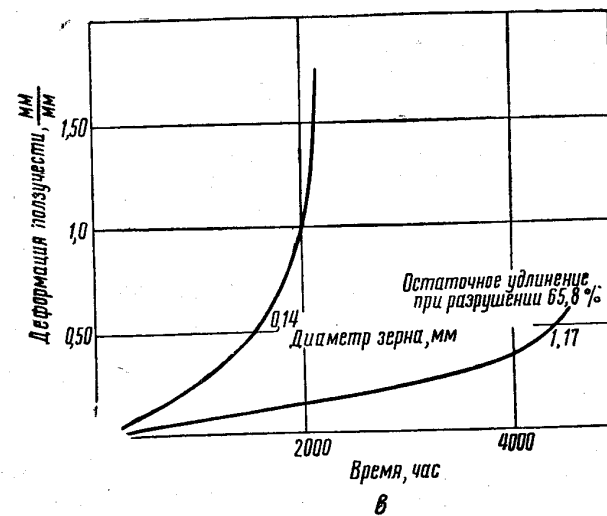
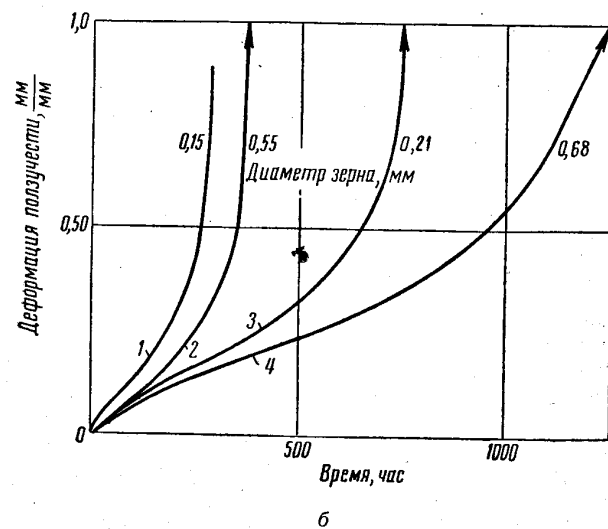
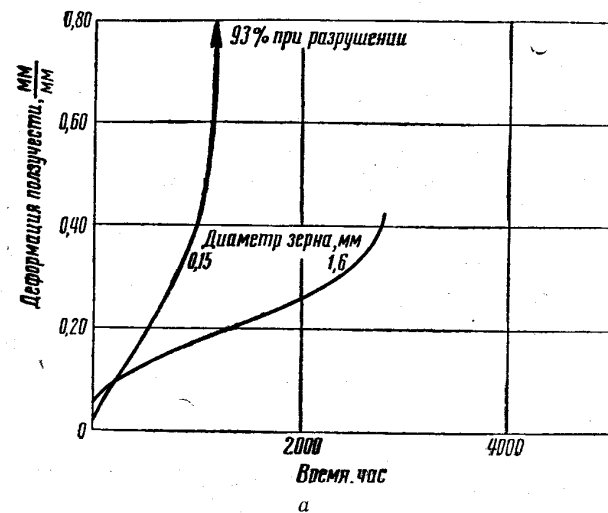


Рис. 6.24. Влияние величины зерна на скорость ползучести сплавов на алюминиевой основе (Ридли и Мак Лин, неопубликованная работа):
 а — чистый алюминий, испытания при 200° С, 0,8 кг/мм²; б — сплавы алюминия; 1, 2 — 0,20% (атом.) Си, испытания при 250°, 0,8 кг/мм²; 3, 4 — 3,94% (атом.) Zn, испытания при 250°, 0,8 кг/мм²; 2 — 115% при разрушении за 453 часа; 3 — 108% при разрушении за 748 час.; 4 — 117% при разрушении за 1341 час.; в — сплав алюминия с 3,25% (атом.) Mg, испытания при 250°, 0,8 кг/мм²

тельности увеличение было вдвое. Измерения показывают, что практически скорость ползучести увеличивалась большей частью благодаря тому, что в мелкозернистом металле быстрее шли и деформация зерна, и проскальзывание по границам. Альтернативная возможность: величина зерна влияет на скорость ползучести косвенно. Например, для получения зерна разной величины нужны различные режимы термической обработки, и они могут создать также различия по внутренней структуре зерна — такие как разница в плотности и размещении дислокаций.

С другой стороны, быстрое удлинение в начале ползучести тем больше, чем крупнее зерно, и это может влиять на скорость последующей ползучести. Можно вполне удовлетворительно объяснить также влияние величины зерна на скорость ползучести из того факта, что при любых испытаниях на ползучесть расстояние, на которое кристаллы проскальзывают друг по другу по границам, составляет неизменную долю от удлинения (§ 10. 5).

Упомянувшееся выше уменьшение сопротивления ползучести от добавки цинка в алюминий имеет место, если в алюминии и в сплаве Al-Zn зерно одинакового размера. Легирующий элемент может также уменьшать сопротивление ползучести, измельчая зерно. Примером такого влияния служат сплавы свинец-таллий [289]. При данном режиме отжига таллий уменьшает величину зерна свинца, а также и сопротивление ползучести. Но если режим отжига подбирается с учетом содержания легирующего элемента, чтобы получить зерно той же величины, то сопротивление ползучести не меняется.

Глава VII

ГРАНИЦЫ БЛОКОВ

7. 1. Дислокационное строение границ блоков

У монокристаллов и индивидуальных кристаллов поликристаллических образцов часто обнаруживается тонкая структура, образуемая блоками (10—100 мк в поперечнике), слегка разориентированными друг относительно друга. Границы между ними будем называть границами блоков. Многие наблюдения, приводимые в следующем параграфе, свидетельствуют в пользу того, что границы блоков состоят из рядов дислокаций. Но самое убедительное доказательство наверно в том, что при малых разориентировках каждую границу блока можно соответствующим реактивом выявить в виде ряда точек травления и число точек травления на единицу длины границы блока согласуется с формулой для числа дислокаций на единицу длины границы. Фогельс с сотрудниками [290] измерил разориентировку по трем границам блоков в монокристаллах германия. Они полагали каждую границу блока состоящей из одного ряда краевых дислокаций, параллельных направлению $\langle 100 \rangle$ на том основании, что точки травления можно было выявить на грани, нормальной к этому направлению, но не на грани, параллельной ему, а разориентировка была эквивалентна повороту около рассматриваемой оси $\langle 100 \rangle$. Поскольку граница блока располагалась близко к плоскости $\{110\}$, авторы полагали, что она симметричная. Тогда они смогли для расстояния между дислокациями воспользоваться простым уравнением (2. 4) и нашли, что расстояние между дислокациями, которое дало бы измеренную разориентировку, было равно расстоянию между точками травления вдоль границы блока. Отсюда возможно заключить, что каждая точка травления образуется в месте выхода дислокации на поверхность. Амелинкс [291] на обнаженной сколом поверхности каменной соли определял расстояние между точками травления вдоль асимметричных границ блоков. Он не измерял разориентировку, а использовал тот объясненный в гл. II факт, что плотность дислокаций ρ' в асимметричной чисто наклонной границе, составляющей угол ϕ с симметричной, зависит от ϕ .

Эта зависимость [43]:

$$\rho' = \rho (\sin \varphi + \cos \varphi), \quad (7.1)$$

где ρ — плотность в симметричной границе с тем же наклоном. Амелинкс измерял φ и нашел, что изменение плотности точек травления вдоль границы блока, меняющей направление, соответствует уравнению (7.1). Далее, когда встречаются три асимметричные границы, обозначенные номерами 1, 2 и 3,

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\rho_i}{\sin \varphi_i + \cos \varphi_i} = 0, \quad (7.2)$$

ибо алгебраическая сумма разориентировок по трем границам равна нулю. Амелинкс подтвердил, что плотности точек травления по трем границам, сходящимся в одной точке, удовлетворяют уравнению (7.2). Наблюдения Амелинкса не доказывают, что каждая точка травления соответствует одиночной дислокации. Они показывают только, что каждая точка травления соответствует устойчивому числу дислокаций. Наиболее вероятно, однако, что это число — обычно единица, потому, в частности, что обе поверхности скола травятся идентично.

Положение, что точки травления образуются в месте выхода дислокаций, подтверждается тем, что они образуются также вдоль полос скольжения. Амелинкс наблюдал, что точки травления образуются вдоль полос скольжения в каменной соли независимо от того, были ли выходящие дислокации краевыми или винтовыми. Он обнаружил также беспорядочно распределенные точки травления. Они так же, как и точки травления вдоль полос скольжения и границ блоков, точно воспроизводились на обеих поверхностях скола. Это, видимо, говорит о том, что они представляют истинные детали строения металла. По-видимому, такие точки образуются в местах выхода беспорядочно распределенных дислокаций.

7. 2. Влияние чистоты на травимость границ блоков

Травимость границ блоков зависит от чистоты образца и его термической обработки. Хотя далее в книге мы не обращаемся более к этой зависимости, она очень важна практически, и, если ее не учитывать, можно прийти к ошибочным выводам.

Выявлять границы блоков тем легче, чем больше в них примесей. Так, в чистом алюминии они вытравливаются медленнее, чем в загрязненном [292], а границы блоков в альфа-железе (известные часто как жилки) некоторыми реактивами нельзя выявить после сильной рафинирующей обработки [293]*. Медленное охлаждение от высокой температуры облегчает травление границ блоков тем, вероятно, что позволяет примесям собраться на них. Норскотт [294] обнаружил в нескольких металлах границы блоков после медленного охлаждения, но не после быстрого. Вийон и Маршан [295] подтвердили существование такого эффекта для алюминия. Обычно приводят наблюдения Лякомба и Бергезана [296], в опытах которых на алюминиевом сплаве, пересыщенном цинком, границы блоков особенно легко выявлялись после старения. Возможно, что когда по границам блоков действительно происходит выделение, их можно выявить и не прибегая к реактивам для вытравливания точек; ни Норскотт, ни Лякомб и Бергезан такими реактивами не пользовались. Амелинкс нашел, что по границам блоков точки травления были больше, чем в полосах скольжения, и предположил, что предшествовавшая термическая обработка позволила примесям собраться на границах.

Заслуживают упоминания особые эффекты, имеющие место в алюминии. Вийон и Маршан [295] в медленно охлажденном алюминии наблюдали, что каждая граница блока и граница зерна окаймляется зоной, не содержащей точек травления. Представляется, что выделение вдоль границ обедняет примесями прилегающую область, а это значит, что точки травления образуются только на дислокациях, содержащих примеси. Зоны сужаются, когда образцы закалывают от непрерывно возрастающей температуры, и при определенной температуре закалки исчезают совсем. Поскольку для разных образцов эта температура зависела от содержания в них железа (она была на 50—100° выше температуры растворения железа); видимо, примесью, о которой идет речь, может быть железо. Когда нетравящаяся зона исчезает, ряды точек травления не образуются больше вдоль каждой границы блока. Тем не менее, беспорядочно распределенные точки травления еще возникают. Это наводит на мысль, что изолированные дислокации притягивают примеси сильнее, чем дислокации в границе блока. После медленного охлаждения вновь появляются и ряды точек травления, и нетравящиеся зоны вдоль каждой границы блока и зерна.

* Некоторые реактивы выявляют границы блоков в альфа-железе в виде гребней, другие — как ряды точек. Гребни, очевидно, получаются при реактивах, чувствительных к сегрегациям углерода и азота, а ряды точек — при реактивах, чувствительных к выделению оксидов.

7. 3. Образование границ блоков при затвердевании, наклепе, отжиге, ползучести и фазовых превращениях

В гл. II указывалось, что краевые дислокации образуют устойчивую систему, когда они лежат одна над другой в плоскости, перпендикулярной плоскостям скольжения, а винтовые дислокации дают устойчивую систему, когда образуют сетку пересекающихся дислокаций. Дислокации втягивают друг друга в эти ряды [297]. Поэтому каким бы путем ни были созданы дислокации в твердом теле, они склонны собираться в ряды. Поскольку ряд вызывает изменение ориентации, возникает тенденция к делению кристалла на блоки. Ниже рассматриваются различные виды обработки, при которых это происходит.

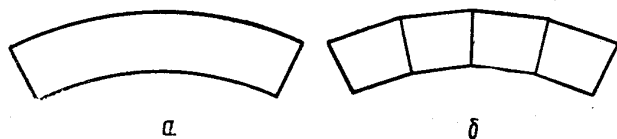


Рис. 7.1.

Впервые этот процесс наблюдали Дженкинс и Меллор [298], которые назвали его «субкристаллизацией», позднее Крюссар [299], называвший его «рекристаллизацией на месте», а еще позднее Кан [300], который дал название «полигонизация». Некоторое время явление оставалось непонятным, но простые опыты Кана помогли уяснить его. Кан изгибал монокристаллы цинка около оси, нормальной к направлению скольжения, и наблюдал, что при отжиге форма кристалла меняется от округлой к многоугольной, как показано на рис. 7.1, а и б: первоначально плавный изгиб был сосредоточен в нескольких резких поворотах (отсюда и название «полигонизация»). Граница блока у каждого резкого поворота была перпендикулярна плоскости скольжения. Теория дислокаций к этому времени была достаточно развита, чтобы выдвинуть дислокационное объяснение [301], и можно было видеть, что более ранние наблюдения — это более сложные примеры того же процесса. Слово «полигонизация» потеряло свое первоначальное геометрическое значение и применяется теперь к процессам собирания дислокаций в устойчивые системы.

Тонкая структура часто наблюдается в монокристаллах, выращенных из расплава (наследственная структура). Разориентировка меняется от долей градуса до нескольких градусов. Тегсуниан и Чалмерс [302] исследовали влияние условий роста монокристаллов и нашли, например, что разориентировка по границам блоков тем больше, чем медленнее рост. Они полагают, что наследственная структура получается потому, что из-за некото-

рого превышения объема жидкости по сравнению с твердым телом у поверхности раздела твердой и жидкой фаз собирается слой вакансий; противоположные поверхности его смыкаются, оставляя кольцо дислокации. Образовавшиеся таким образом дислокации под влиянием теплового возбуждения переходят с места на место, и когда несколько из них случайно займут соответствующие положения одни относительно других, они положат начало границе блока, которая сможет притягивать другие дислокации.

С помощью рентгеновского микропучка [303] и микроскопически [304—306] прямо доказано, что субзеренная структура существует в холоднонаклепанном алюминии. Таким образом, для алюминия подтвердилось раннее предположение Вуда [307] о том, что обычная картина диффузного рассеяния рентгеновых лучей от холоднонаклепанных материалов вызвана образованием меньших кристаллитов. Но в меди, никеле и железе явной субзеренной структуры не было найдено [308]. Это дает возможность предположить, что в алюминии полигонизация легче. В алюминии есть, видимо, блоки внутри блоков, ибо сообщается о двух диапазонах размеров: около 2 мк [303, 304, 306] и около 20 мк [306, 305]. Отжиг слегка наклепанного металла развивает субзеренную структуру, если ее не было, и делает более совершенной уже имевшуюся (под этим понимается, что рентгеновские отражения становятся более резкими, границы блоков под микроскопом более индивидуализированными и сплошными, а внутренность блоков травится слабее). Первое явление наблюдали в железе [309, 310] и α -латуни [311], а позднее — в алюминии [306, 312, 299, 292]; Жаке [311] провел детальное металлографическое изучение изменений α -латуни. Он наблюдал, что после легкого наклепа точки травления перед отжигом образуются по полосам скольжения, а после отжига — по границам блоков (сперва с некоторыми пробелами), а также и вообще по всей площади каждого блока. В алюминии и железе блоки по форме почти кубические, а в латуни выглядят как стопка листов. Типичные структуры приведены на рис. 7.2 и 7.3. Разориентировка по границам блоков меняется от нескольких минут [313, 314] до нескольких градусов, а в алюминии блоки можно иногда ясно различать сравнительно нечувствительным методом в поляризованном свете [305, 306]. С повышением температуры отжига блоки вырастают и становятся еще совершеннее; в экспериментах Жаке внутри блоков точек травления появлялось меньше, а границы блоков становились более непрерывными. Было найдено, что приложение напряжения при отжиге очень сильно ускоряет полигонизацию [316], тогда как примеси, как наблюдалось, снижают скорость процесса [292] (оба наблюдения сделаны на алюминии).

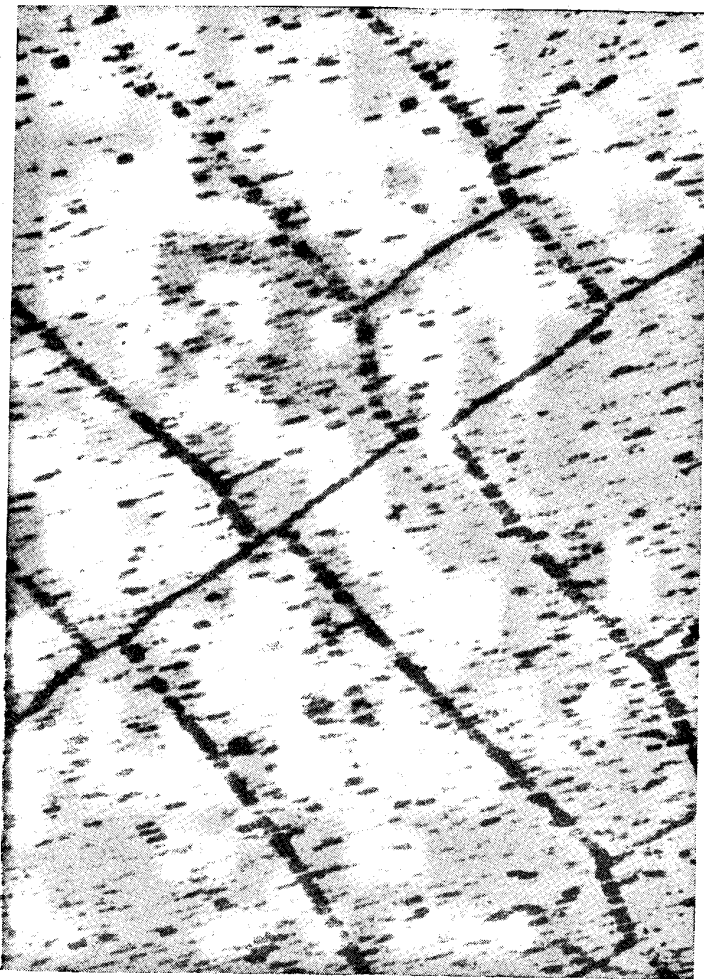


Рис. 7. 2. Субграницы в алюминии $\times 150$ Лакомб и Божар [315]

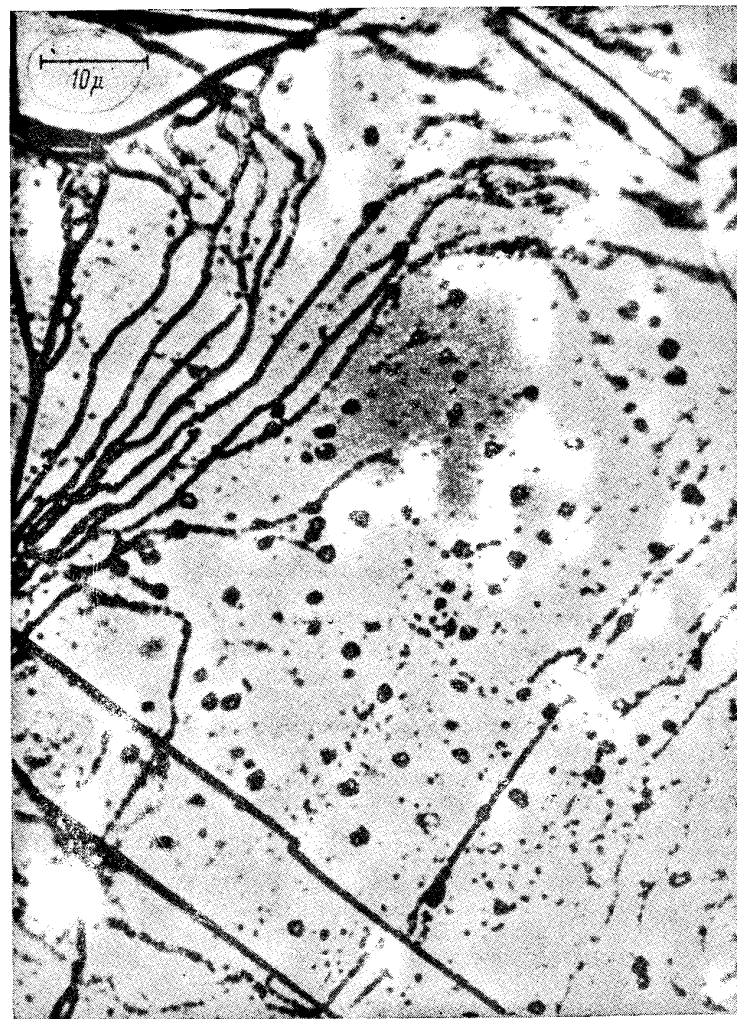


Рис. 7. 3. Границы блоков в альфа-латуни (Жаке). $\times 700$

Когда начальная деформация достаточно мала, в конце концов, как видно, достигается устойчивое состояние полигонизации, препятствующее рекристаллизации. В процессе отжига при 630° алюминия, предшествующая деформация которого была вызвана только закалкой от 630° С в воде, получилась крупно-блочная структура; дальнейший отжиг при 630° не меняет ее (судя по неизменности рентгенограмм). Так же не меняется и полученная отжигом при 850°С после растяжения на 4% субзе-

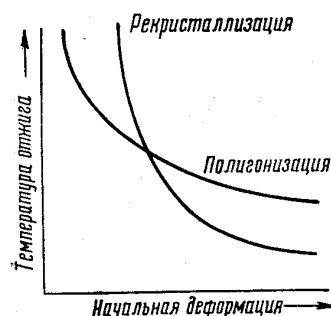


Рис. 7. 4.

ренная структура железа, даже если этот отжиг продолжается до нескольких суток (также судя по рентгенограммам). Однако, когда начальная деформация достаточно велика, рекристаллизация происходит одновременно с полигонизацией [299, 317]. Новые кристаллы можно различать под микроскопом, потому что поверхность их более гладкая, а ориентация сильно отличается от окружающей матрицы [318, 306]¹. Тот факт, что они успешно поглощают полигонизованную матрицу, показывает, что их границы го-

раздо подвижнее, чем границы блоков, вероятно, потому, что разориентировка по ним больше (см. гл. IX). Когда начальная деформация большая, первой идет рекристаллизация, и никакой полигонизации нет [299, 317]. Поэтому соотношение между полигонизацией, рекристаллизацией и температурой отжига, вероятно, такое, как показано на рис. 7. 4.

При горячей обработке и при ползучести деформация и отжиг протекают одновременно, и полигонизация имеет место при более низкой температуре, чем когда отжиг идет вслед за деформацией (при условии, что скорость деформации мала — как при ползучести). Например, отчетливая блочная структура развивается в процессе ползучести алюминия при 200°, но в алюминии, отжигаемом после холодного наклепа, она появляется не ниже ~400°. Это согласуется с упоминавшимся выше ускорением полигонизации под напряжением. Одно из объяснений [51] состоит в том, что деформация при повышенной температуре создает зубцы дислокаций, содействующие выстраиванию дислокаций. Кстати, в меди полигонизация медленнее, чем в алюминии [319],

¹ Это не говорит ни за, ни против теории, по которой зародыши рекристаллизации берут начало из полигонизованных блоков, но указывает, что если это верно, то такими полигонизованными блоками будут те, которые по ориентации сильно отличаются от своих соседей.

потому, наверное, что энергия зубца в меди выше, чем в алюминии [320], и оттого в меди зубцов меньше. Изменение условий влияет также и на скорость полигонизации при отжиге: примеси вообще, как установлено [321-323], замедляют полигонизацию. Размер блоков (при данной скорости деформации) растет с температурой, пока блоки не становятся равными по величине основным зернам и тогда границы блоков не образуются [324].

Три факта служат прямым доказательством тому, что блочная структура при ползучести образуется благодаря полигонизации, т. е. собиранию дислокаций в ряды:

а. Показано, что разориентировка по границам блоков в алюминии [325] и цинке [326] приблизительно эквивалентна повороту около нормали к направлению скольжения, когда преобладает одна система скольжения. Это поворот, предсказываемый для одиночного ряда краевых дислокаций.

б. Блоки почти свободны от искажений, в то время как границы блоков эффективно поглощают дислокации. Следовательно, каждая движущаяся дислокация проходит в среднем путь приблизительно в один диаметр блока. Можно показать [327, 328], что из такого допущения следует приближенное соотношение: удлинение образца равно средней разориентировке по границам блоков (в радианах). Это соотношение подтвердилось на алюминии [327, 328] и некоторых алюминиевых сплавах [323]. Тогда после удлинения образца на несколько десятков процентов возможна разориентировка в десятки градусов. Она может быть много больше, чем разориентировка после раздельного холодного наклепа и отжига. Причина, вероятно, в том, что приложенное напряжение помогает «рассортировывать» дислокации противоположных знаков, предотвращая взаимное уничтожение пар разноименных дислокаций, имеющее место в последнем процессе. Из-за столь большой разориентировки энергия образованной при ползучести границы блока составляет существенную часть энергии основной границы. Когда граница блока встречается с границей зерна, она оттягивает последнюю, образуя зубец. Этим объясняется зубчатая форма основных зерен, которую они могут приобретать при ползучести после большой деформации.

в. Если процесс ползучести продолжается, созданные им границы блоков могут мигрировать. При продолжении ползучести после переполлировки цинкового образца там, где граница блока мигрировала, дислокации в границе блока двигались вдоль плоскости скольжения, образуя на поверхности скольжения ступеньку (см. рис. 7.5 [326]).

Если границы блоков образуются не путем полигонизации, эти три наблюдения не находят простого объяснения.

Полигонизация наблюдалась также при испытании на усталость алюминия [329] и алюминиевых сплавов [330] при комнат-

ной температуре. Вероятно, при усталости пересечение дислокаций создает множество вакансий, ускоряющих восхождение дислокаций настолько, чтобы за короткое время при комнатной температуре прошла полигонизация.

Границы блоков могут образоваться при фазовом превращении при охлаждении. Давно известны узоры из жилок в железе после гамма $\rightarrow$ альфа-превращения при охлаждении. В последнее время наблюдали [331] субзернистую структуру в уране после бета $\rightarrow$ альфа превращения при охлаждении. После рекристал-

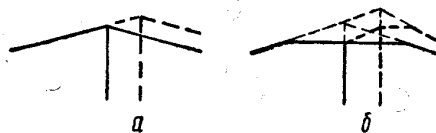


Рис. 7.5. Миграция границы блока:
а — на полированной; б — на переполитой поверхности (по Кану, Виру и Беллу).

лизации ниже температуры превращения узор из жилок не наблюдается, поэтому его связывают с процессом превращения. На него влияет деформация, так как сетка жилок становится мельче, если железо немного деформировать ниже A_3 [332]. Сетка может быть поэтому вызвана деформацией от объемных изменений при превращении. В этом случае ее создает, в сущности, горячая деформация. Альтернативная теория: аустенит превращается в феррит со строго определенным числом различных ориентировок поэтому некоторые смежные зародыши феррита случайно имеют одинаковую ориентацию и при встрече сливаются [333]. Случайности роста приводят, по-видимому, к легкой разориентировке, которая должна сосредоточиться в соответствующем ряду дислокаций. Хотя вероятность встречи нескольких ферритных зародышей с одинаковой ориентацией мала, поскольку есть ряд возможных ориентировок, тем не менее наблюдение микроструктуры дает некоторые доводы в пользу такого механизма [333]. Блоки в железе тем крупнее, чем медленнее охлаждение в интервале превращений. Это одинаково хорошо могут объяснить обе теории.

Некоторые из этих наблюдений показывают, что чем дольше отжиг, тем совершеннее блоки. Они также тем крупнее, чем выше температура. Первое положение понять легче, чем второе. Оно объясняется следующим образом. Наиболее устойчиво такое размещение дислокаций, когда они расположены в плоскости границы блока наиболее правильным из возможных способов. Система стремится к такому состоянию. Поэтому должно идти восхождение краевых дислокаций из плоскостей скольжения к окончательным положениям. Поскольку восхождение зависит от диффузии, окончательная структура достигается быстрее, если температура выше. Начальная, промежуточная и конечная стадии изображены на рис. 7.6. На промежуточной стадии б

в одной плоскости скольжения показано много дислокаций. Оберли [334] наблюдал расположение точек травления, похожее на схему б. На этой стадии границы блоков не будут резкими, и они деформируют блоки на заметную глубину от границы. Рентгеновские отражения от блоков будут тогда размыты, потому, в частности, что в границах блоков остается еще, вероятно, много случайных дислокаций. Поскольку дислокации движутся к равновесным положениям, показанным схемой а, границы блоков и

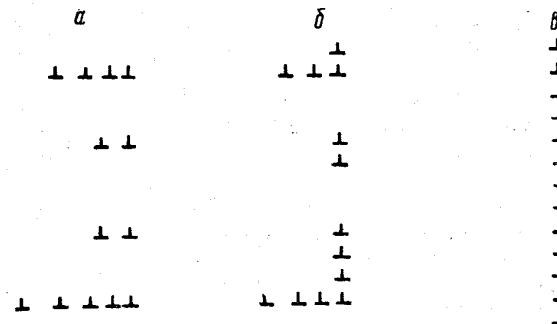


Рис. 7.6. Стадии полигонизации:
а — начальная, б — промежуточная, в — конечная

рентгеновские отражения становятся резче. При ползучести, например, видно развитие сгибов или складок на поверхности образца в отчетливые границы блоков, по которым есть резкий перегиб [335].

Каким образом блоки растут с повышением температуры, специально не объяснялось, хотя, по-видимому, это аналогично росту зерна, а движущая сила, вероятно, свободная энергия границ блоков. Если границы блоков образуются прямо в процессе деформации (как при ползучести), то возможно, что чем выше температура, тем больше дислокаций (учитывая тепловое возбуждение) должно собраться вместе, чтобы стать зародышем границы блока. Тогда вероятность образования, а с ней и число образующихся границ блоков будет тем ниже, чем выше температура.

7. 4. Движение границ блоков под напряжением

Миграцию наклонной границы легко проследить, поскольку с ней обязательно перемещается и резкий перегиб на поверхности образца (как например, на рис. 7.5). Поведение симметричных наклонных границ особенно интересно потому, что они состоят только из одного ряда краевых дислокаций, и потому

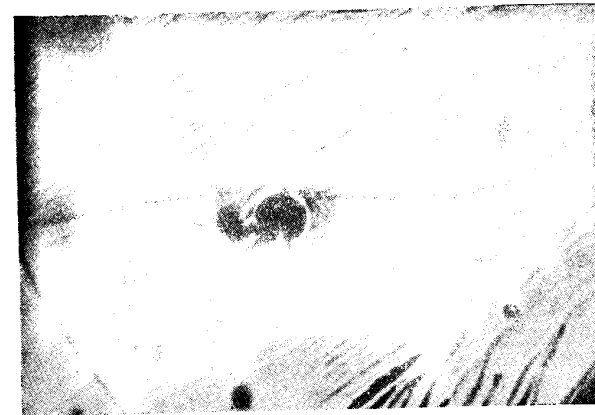
дают возможность наблюдать поведение краевых дислокаций наиболее прямым из известных к настоящему времени способов. Их поведение изучалось на цинке. У цинка только одна плоскость легкого скольжения и потому в нем нетрудно создать наклонную границу из одинаковых дислокаций, чтобы можно было управлять ею в экспериментах. Полученные результаты полностью подтверждают предположение, что наклонные границы состоят из дислокаций. Можно резюмировать следующим образом.

а. Знак дислокаций на границе можно установить по тому, вогнутый ли или выпуклый перегиб поверхности. Найдено, что границы двигаются в направлении, предсказанном по знаку дислокаций и направлению напряжения [336], и когда знак напряжения меняется, движение идет в обратную сторону. Такое препятствие, как отпечаток твердости, задерживает границу близко от себя, но не дальше [337] (как показано на рис. 7.7 а и б). Если отпечатки твердости сделаны при достаточно малой нагрузке, граница проходит через них.

б. Две границы блока, сблизившись, сливаются, образуя одну границу. Это происходит потому, что под действием приложенного напряжения границы с меньшими углами догоняют границы с большими углами [338]. Наклон на полученной в результате слияния границе был алгебраической суммой наклонов по двум исходным границам. При перемене знака напряжения составная граница расщепляется на две первоначальных составляющих, если обе содержали дислокации одного знака, но не разделяется, когда они были противоположных знаков (потому, видимо, что произошло взаимное уничтожение). Такое поведение, имеющее место даже при -196°C , указывает на то, что некоторые из дислокаций, составляющих границу, лежат в общих плоскостях. Кроме того, если вызвать скольжение по одну сторону от границы и ввести этим в нее дислокации соответствующего знака, угол наклона увеличится; наклонная граница является эффективным поглотителем для дислокаций одного знака и типа с теми, которые она содержит [339, 340].

в. При вдавливании конического наконечника в плоскость базиса кристалла цинка получается окаймляющий шестиугольник с отпечатком в центре. Он определяется шестью наклонными границами, соответствующими шести направлениям скольжения, лежащим у цинка в плоскости основания [337]. При нагружении наконечника все шесть границ перемещаются от центра.

г. При комнатной температуре и при -196°C , когда граница движется, наклон по ней уменьшается, а напряжение, нужное для продолжения движения, увеличивается. Это наводит на мысль, что дислокации застревают на препятствиях и образуют упругую связь между препятствием и границей. Этим объяс-



а



б

Рис. 7.7. Движение границы с малым углом под действием напряжения, видимое на плоскости скола цинка (Холден, частное сообщение):

а — граница (черная линия), приближающаяся к деформированной области (отпечатку твердости); б — граница, задержанная деформированной областью и вынужденная огнуть ее

няется, почему двигать границу в обратном направлении может меньшее напряжение, чем то, которое продолжает двигать ее вперед [337]. Однако при 300—400° угол наклона остается постоянным, и граница продолжает двигаться при постоянном напряжении. Это означает, что границы отрываются от препятствий с помощью теплового возбуждения. Процесс отрыва и есть, по-видимому, тот процесс, который определяет скорость движения. При комнатной температуре граница движется рывками,

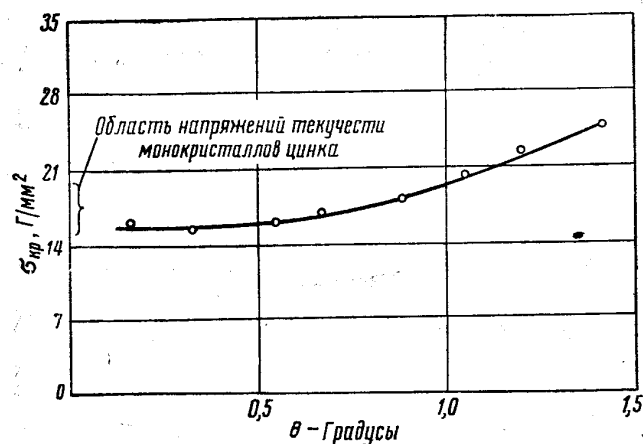


Рис. 7.8. Минимальное напряжение, необходимое для движения дислокационной границы, возрастает с увеличением угла на границе θ . Температура 25° (Эдвардс, Уошберн и Паркер)

что соответствует скачкообразному удлинению монокристаллов цинка при комнатной температуре [338].

д. Нужное для движения границы напряжение увеличивается с увеличением наклона по ней. Серия результатов показана на рис. 7.8 [341].

Образующиеся при ползучести сложные границы блоков также мигрируют под напряжением. Такая миграция, очевидно, нуждается в тепловом возбуждении, ибо она идет только при повышенной температуре. Ее можно заметить только при относительно больших разориентировках — примерно в 10° и более [342], и даже тогда она идет гораздо медленнее, чем миграция простых наклонных границ, а также много медленнее миграции границ с большим углом. Таким образом, быстро движутся, очевидно, только простые наклонные границы, дислокации в которых могут двигаться подобно изолированным, без диффузии. Как только вводятся другие ряды дислокации, движение очень

сильно задерживается. Для границ с большим углом движение вновь облегчается при повышенной температуре потому, вероятно, что открытое строение таких границ облегчает диффузию (см. гл. IX).

Не сообщалось ни о каком проскальзывании¹ вдоль простых наклонных границ. Некоторое проскальзывание имеет место вдоль сложных границ блоков, созданных ползучестью, но оно много медленнее, чем по границам с большим углом [342, 343].

7. 5. Влияние границ блоков на механические свойства

Существование тонкой структуры поднимает кривую напряжение — деформация монокристалльных [344, 341] и поликристаллических [318, 345, 346] образцов, хотя в последних, вероятно,

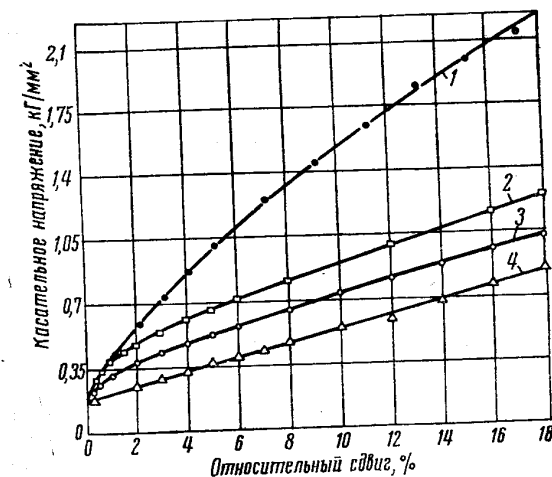


Рис. 7.9. Диаграммы деформации монокристаллов меди с границами блоков и без них и поликристалла меди (Эдвардс, Уошберн и Паркер):
1—поликристалл; 2—сильно полигонизованный кристалл; 3 — кристалл с границами с малым углом; 4 — почти совершенный кристалл

только границы блоков с большой разориентировкой могут дать заметный эффект. В тех и других образцах сам по себе этот эффект проявляется большей частью в начале деформации (первые несколько процентов). Рис. 7.9 показывает несколько диаграмм

¹ В переводе для скольжения по границам принят термин «проскальзывание» (sliding). Прим. ред.

деформации, полученных на монокристаллах меди с границами блоков и без них. Приведена также диаграмма образца поликристаллической меди. Границы блоков действуют, вероятно, как препятствия для других дислокаций, и не могут далеко двигаться сами, когда их концы связаны в единую сетку. Но как только другим дислокациям под действием приложенного напряжения удастся прорваться через них, границы блоков перестают оказывать значительное влияние. Есть некоторые доказательства [318], что границы блоков повышают сопротивление ползучести. Влияние субзеренной структуры на сопротивление ползучести противоположно поэтому влиянию измельчения зерна, которое не снижает сопротивление ползучести в рассматриваемом диапазоне размеров зерна.

7. 6. Структура Смяловского

На выращенных из расплава монокристаллах иногда из-за наличия примесей вытравливается сетка. Доказательством, что за рисунок травления ответственны примеси, являются следующие факты:

- 1) рельефность рисунка зависит от содержания примесей;
- 2) он остается после наклепа и рекристаллизации [347];
- 3) есть соответствие между микроструктурой и автордиограммами кристаллов свинца с добавкой радиоактивной сурьмы [348];
- 4) сетку можно с разной скоростью вытравливать из остального образца [349]. Сетка очерчивает стержни или пластины с продольной осью, параллельной направлению роста.

Паттик и Кинг [350] и Раттер и Чалмерс [348] изучали растущую грань монокристалла, выливая жидкий металл, когда рост еще не окончился, и нашли, что эта грань сморщена. Это навело Раттера и Чалмерса на следующее объяснение субзеренной структуры. При затвердевании примеси, даже если они присутствуют в очень малом количестве, скапливаются перед продвигающейся, вперед поверхностью раздела. В результате слой жидкости, соприкасающийся с растущей гранью, получается переохлажденным [351]. Такое положение изображается рисунком 7.10, где кривая *B* показывает температуру замерзания, соответствующую изменению состава по длине образца в данный момент, а кривая *A* — действительный перепад температуры вдоль образца.

В показанных на рис. 7.10 условиях плоский фронт роста неустойчив, потому что малые участки возле него могут затвердеть вплоть до границы области переохлаждения в жидкости. Такие острые выступы будут отжимать примеси в стороны, понижая этим температуру замерзания в смежных точках фронта роста и

задерживая там затвердевание, в то время как сами они могут расти дальше. Поэтому выступы устойчивы. После полного затвердевания путь таких выступов будет заметен в твердом образце как трубка или пластина (в зависимости от формы выступа) чистого материала, окруженного загрязненным. Это объясняет наблюдаемую субзеренную структуру.

Поскольку диаграмма рис. 7.10 использована Норскоттом [352] для объяснения полосчатой структуры, перпендикулярной

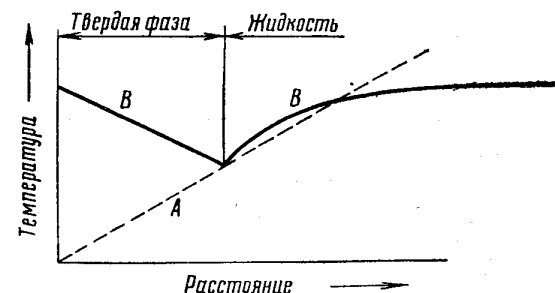


Рис. 7.10. *A* — действительная температура образца; *B* — температура замерзания образца

направлению роста, целесообразно, может быть, указать существенную разницу между его объяснением и только что изложенным. В объяснении Норскотта новые кристаллы зарождаются в переохлажденной жидкости впереди растущей грани, а примеси запутываются между новыми и первоначально возникающими кристаллами.

Неясно, совпадает ли всегда примесная субзеренная структура с «наследственными» границами блоков, по которым имеется разориентировка (когда присутствует и то и другое)? Халм [349] показал, что в цинке, по крайней мере частично, примесная субзеренная структура и ориентационные изменения совпадают. Он предположил, что рождавшиеся при затвердевании дислокации захватывались в этих положениях уже присутствовавшими примесями. Поскольку примеси притягивают краевые дислокации сильнее, чем винтовые, этот механизм объясняет, почему наследственные границы обычно, как замечено, состоят из краевых дислокаций.

7. 7. Фигуры глубокого травления

Давно известно, что глубокое травление часто дает ячеистую микроструктуру. Эти структуры изучались под электронным микроскопом [353—355]. Нельзя сказать уверенно, что ячейки пред-

ставляют структурные особенности металла, а не обусловлены состоянием поверхности или самим процессом травления. Еще нет опытов, которые могли бы разрешить этот вопрос (продемонстрировав, например, что на данной площадке образца структура воспроизводится при последовательных травлениях). Если принять, что ячейки — это блоки, слегка разориентированные одни относительно других, возникает затруднение, которое заключается в том, что нужная плотность дислокаций довольно высока. Границы ячеек выглядят непрерывными при увеличении $\times 25\,000$ [355]. Отсюда видно, что если это действительно границы, разделяющие области с несколько различной ориентировкой, то расстояние между дислокациями в них будет не более $200\text{ \AA}$. Поскольку ячейки имеют около $\frac{1}{4}\text{ мк}$ в поперечнике, плотность дислокаций не ниже, чем $6 \cdot 10^{10}$ на 1 см^2 . Это выше, чем принято вообще для отожженного материала.

Глава VIII

ДИФфуЗИЯ ВДОЛЬ ГРАНИЦ ЗЕРНА

8.1. Глубина проникновения вдоль границ зерна

Эксперименты, изложенные в следующем параграфе, показывают, что скорость диффузии вдоль границ зерна может быть на несколько порядков выше, чем для диффузии сквозь решетку. Тем не менее, диффундирующее вещество обычно не проникает вдоль границ зерна много глубже, чем через решетку. Причина этого в том, что когда диффундирующее вещество прошло глубже вдоль границы, оно будет диффундировать в стороны, в еще чистые кристаллы, прилегающие к границе. Таким образом, граница может питать по обе стороны от себя слой кристаллов, гораздо больший ее собственной крайне малой ширины.

Для правильного истолкования большинства относящихся сюда опытов по диффузии необходимо вполне строгое рассмотрение задачи. Решения дали Фишер [356] и Виппл [357]. Строгая постановка рассмотренной этими авторами задачи представляется рис. 8.1. Вещество A диффундирует в вещество B , граница зерна в котором представлена разделяющей зерна 1 и 2 пластиной высокой диффузионной проницаемости с шириной w . Концентрация A у поверхности раздела A/B остается постоянной и равной единице. Предполагается, что равновесная концентрация диффундирующего вещества в границе зерна такая же, как и в зернах. Фишер начинает с соотношения: скорость увеличения во времени граничной концентрации C' в любой точке y вдоль границы будет:

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} + \frac{2D}{w} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (8.1)$$

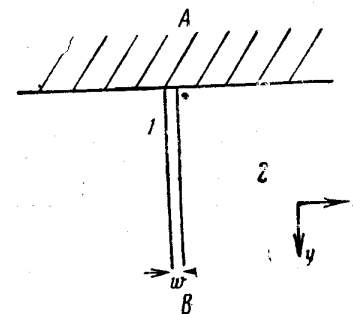


Рис. 8.1. Диффузионная задача, рассмотренная Фишером и Випплом

Рис. 8.1. Диффузионная задача, рассмотренная Фишером и Випплом. Вещество A диффундирует в вещество B , граница зерна в котором представлена разделяющей зерна 1 и 2 пластиной высокой диффузионной проницаемости с шириной w . Концентрация A у поверхности раздела A/B остается постоянной и равной единице. Предполагается, что равновесная концентрация диффундирующего вещества в границе зерна такая же, как и в зернах. Фишер начинает с соотношения: скорость увеличения во времени граничной концентрации C' в любой точке y вдоль границы будет:

Здесь, как показано на рис. 8. I, y — расстояние от поверхности раздела A/B по нормали к ней, x — расстояние от границы параллельно поверхности раздела, D' и D — коэффициенты диффузии по границе зерна и в решетке. Первый член в правой части представляет действие потока вдоль границы, а второй — действие боковых потоков в зерне. Допускалось, что концентрация в кристалле от прямой диффузии через решетку пренебрежимо мала, так что боковые потоки строго перпендикулярны границе. Как показали численные решения уравнения (8.1), скорость роста C' быстро убывает. Это подсказывает аналитическое решение задачи: приемлемо допустить, что концентрация в кристаллах за счет диффузии из границы зерна такая, какая получилась бы при постоянной граничной концентрации $M = M(y)$. Если так, то концентрация в точке (x, y) одного из кристаллов будет¹

$$C = M(y) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (8.2)$$

Поскольку численные решения показали, что большую часть времени $\frac{\partial C'}{\partial t}$ в границе зерна много меньше, чем $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\max}$ в кристалле, Фишер допускает, что функция $M(y)$ приблизительно такая, для которой $\frac{\partial C'}{\partial t}$ в границе зерна равно нулю.

Подстановка $\frac{\partial C'}{\partial t} = 0$ в уравнение (8.1) дает

$$M(y) = \exp \left[- \frac{y\sqrt{2}}{\sqrt{w}(\pi Dt)^{1/4} \sqrt{\frac{D'}{D}}} \right],$$

так что окончательно приближенное решение для концентрации C в точке (x, y) любого из кристаллов будет

$$C = \exp \left[- \frac{y\sqrt{2}}{\sqrt{w}(\pi Dt)^{1/4} \sqrt{\frac{D'}{D}}} \right] \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (8.3)$$

Количество материала, проникшего в слой между y и $y + \delta y$, будет

$$s = \int_y^{y+\delta y} \int_{-\infty}^{\infty} C dx dy \sim \frac{\sqrt{Dt}}{w} M(y) \delta y. \quad (8.4)$$

$$\operatorname{erfc} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-a^2} da. \quad (\text{Прим. перев.})$$

Поэтому график $\ln s$ в функции y должен быть прямой линией с наклоном, пропорциональным показателю степени. Наклон можно определить экспериментально. Зная коэффициент диффузии через решетку D , можно рассчитать wD' ; задаваясь шириной границы зерна w , — определить D' .

Метод Виппла более строгий и учитывает диффузию через зерно. Он исходит из уравнения (8.1) для диффузии в границе и соотношения $\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$ для диффузии в зернах. Виппл делает одно допущение о виде решения. Окончательное решение, даже и в приводимой им упрощенной форме, довольно сложно:

$$C = \operatorname{erfc} \eta + \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\pi} \exp \left(- \frac{\eta^2 \tau^2}{4} \right) \operatorname{erfc} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau^2 \beta} - \frac{1}{\beta} + \xi \right) d\tau, \quad (8.5)$$

где

$$\xi = \frac{x - \frac{w}{2}}{\sqrt{Dt}}; \quad \eta = \frac{y}{\sqrt{Dt}}; \quad \beta = \left(\frac{D'}{D} - 1 \right) \frac{w}{2\sqrt{Dt}}.$$

Первый член представляет собственно диффузию через кристалл.

Уравнение (8.5) точно, когда $\frac{D'}{D} \gg \eta$.

Решения (8.3) и (8.5) различны по виду, но Тарнбаллом и Гофманом [358] показано, что в типичном случае оба дают сходные численные результаты. Интегрируя (8.5), чтобы вывести уравнение, аналогичное уравнению (8.4), они показали, что из (8.5) также вытекает почти линейная зависимость $\ln s$ от y , а выведенное из нее значение D' в типичном случае было в 3,4 раза больше, чем полученное из аналогичного графика, основанного на решении Фишера.

Чтобы избежать связанных с этим методом сложных вычислений, Леклер [359] предложил выводить D' из угла θ , под которым концентрационный контур пересекает границу зерна. Угол θ показан на рис. 8.2. Он¹ равен $\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=0}$. Дифференцирование уравнения (8.3), чтобы получить $\frac{dy}{dx}$, подстановка $x = 0$ и преобразование дает

$$\frac{D'}{D} = \frac{2\sqrt{\pi Dt} \operatorname{tg}^2 \theta}{w}. \quad (8.6)$$

Если θ можно измерить, выявив травлением, например зону диффузии в сечении, и если D известно, уравнение (8.6) дает про-

¹ Строго говоря, его тангенс. (Прим. перев.)

стой способ определения D' . Более строгое решение (8.5) не приводит к такому простому соотношению. Однако Виппл рассчитал соотношение между параметром

$$\beta = \left(\frac{D'}{D} - 1 \right) \frac{w}{2\sqrt{Dt}}$$

и θ , которое приводится на рис. 8.3.

Когда использовано уравнение (8.5), это соотношение зависит от выбора концентрационного контура. Рис. 8.3 рассчитан для контура, вдоль которого $C = 0,6$. Рис. 8.4. показывает выведенную из уравнения (8.5) зависимость для отношения пути, пройденного диффузией вдоль границы зерна, к глубине прямой диффузии в зерно. Чтобы проникновение от граничной диффузии было вдвое глубже, чем по зерну, при времени диффузии порядка 100 час. $\frac{D'}{D}$ должно быть около 10^5 . Этим иллюстрируется сделанное в

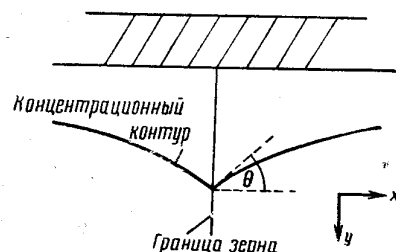


Рис. 8.2.

начале параграфа замечание: чтобы проникновение вдоль границ зерна шло существенно глубже, чем через зерно, нужно очень высокое отношение диффузионной проницаемости границ зерна к проницаемости зерна.

Высокая диффузионная проницаемость границ зерна, по-видимому, результат их открытой структуры. Поскольку структура вдоль ребер зерен должна быть еще более открытой, их диффузионная проницаемость, вероятно, еще выше. Но так как вещество рассеивается в зерно во всех направлениях, дополнительное проникновение вдоль ребер зерна будет заметно только при крайне высоком отношении проницаемостей.

8. 2. Измерения граничной диффузии

Самодиффузия вдоль границ зерна измерялась в серебре [360], цинке [361] и кадмии [362]. Во всех трех экспериментах на одну сторону образца — диска наносился слой, содержащий радиоактивный изотоп. После диффузии определяли радиоактивности последовательно стачиваемых тонких слоев, чтобы определить количество s вещества, проникшего на разную глубину. Было найдено, что при высоких температурах $\ln s$ меняет-

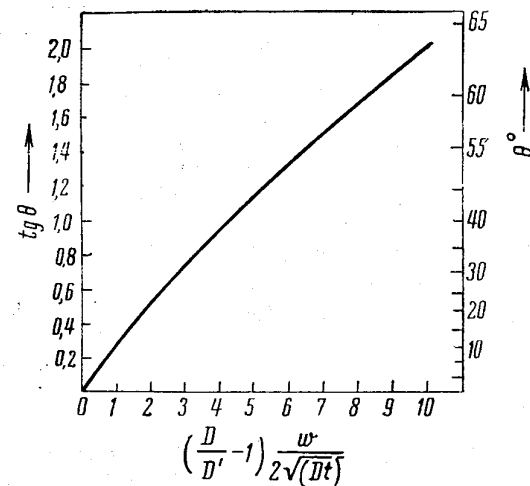


Рис. 8. 3. Соотношение между $\beta = \left(\frac{D'}{D} - 1 \right) \frac{w}{2\sqrt{Dt}}$ и θ (рис. 8.2) для концентрационного контура, на котором $C = 0,6$ (Виппл)

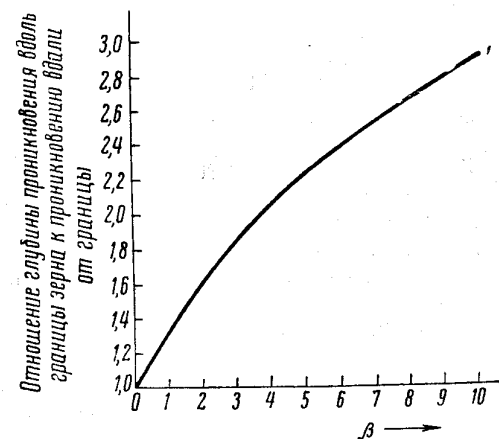


Рис. 8.4. Соотношение между β и отношением глубины проникновения вдоль границы зерна к глубине проникновения в зерно, т. е. так далеко от границы, чтобы исключить ее влияние (Виппл)

ся линейно с квадратом глубины — это теоретическое соотношение для объемной диффузии. Но для более низких температур найдено линейное изменение $\ln s$ с глубиной. В соответствии с уравнением (8.4) такое соотношение ожидается, когда переносом через зерна можно пренебречь по сравнению с переносом вдоль границ зерна. Для определения диффузионной проницаемости границ зерна D' использовали уравнение (8.4). Измерения выполняли при разных температурах, окончательный результат, $\text{см}^2/\text{сек}$:

$$D'_{\text{Ag}} = 0,09e^{-\frac{21500}{RT}}; \quad D'_{\text{Zn}} = 0,14e^{-\frac{14300}{RT}}; \quad D'_{\text{Cd}} = 0,7e^{-\frac{13000}{RT}},$$

если принять толщину границы зерна в три атомных диаметра¹. Для сравнения даны цифры для диффузии через зерно, $\text{см}^2/\text{сек}$:

$$D_{\text{Ag}} = 0,72e^{-\frac{45000}{RT}}, \quad [363]$$

$$D_{\text{Zn}} = 0,13e^{-\frac{21800}{RT}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{параллельно оси } c, \\ \text{перпендикулярно оси } c, \end{array} \right\} [364]$$

$$D_{\text{Zn}} = 0,58e^{-\frac{24300}{RT}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{параллельно оси } c, \\ \text{перпендикулярно оси } c, \end{array} \right\}$$

$$D_{\text{Cd}} = 0,05e^{-\frac{18200}{RT}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{параллельно оси } c, \\ \text{перпендикулярно оси } c, \end{array} \right\} [362]$$

$$D_{\text{Cd}} = 0,10e^{-\frac{19100}{RT}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{параллельно оси } c, \\ \text{перпендикулярно оси } c, \end{array} \right\}$$

Энергия активации диффузии по границе зерна у каждого металла значительно ниже, чем для диффузии сквозь зерно. Их отношения равны 0,45 (Ag); 0,6 (Zn) и 0,7 (Cd). Важное следствие заключается в том, что чем ниже температура, тем относительно важнее граничная диффузия. Ниже определенной темпера-

¹ Авторы считали, что толщина границы равна двум атомным диаметрам, и поэтому дают предэкспоненциальный множитель в полтора раза больше, чем приводимый здесь. Чтобы ширина границы зерна согласовывалась с принятой в остальной части этой книги, для всех приводимых в этом параграфе значений диффузионной проницаемости для границы зерна принималась ширина в три атомных диаметра, а для дислокаций — поперечное сечение в виде квадрата со стороной в три атомных диаметра. В первоисточниках приняты разные размеры; приведенные здесь значения диффузионной проницаемости соответствующим образом пересчитаны.

туры она будет преобладающей формой переноса и станет преобладающей, когда

$$\frac{D'}{D} > \frac{\text{диаметр зерна}}{\text{ширина границы зерна}},$$

что составляет примерно 10^5 для зерна в 0,1 мм. Поэтому критическая температура для серебра — около 750° (или четырех пятых абсолютной температуры плавления), для цинка 80° (около половины абсолютной температуры плавления) и для кадмия 20° (тоже около половины абсолютной температуры

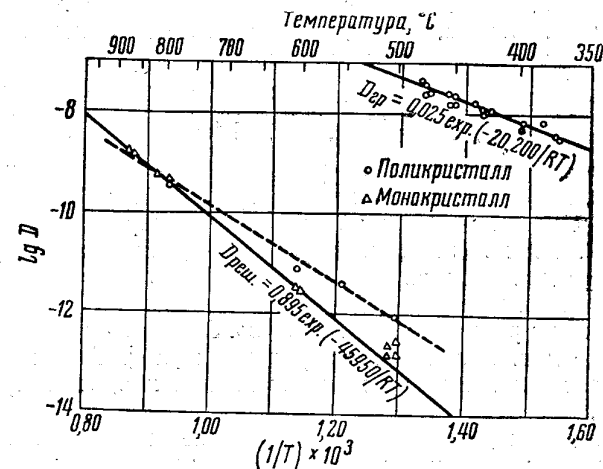


Рис. 8.5. Соотношение между логарифмом коэффициента диффузии и $\frac{1}{T}$ для серебра (Леклер)

плавления). Переход к переносу границами зерна, как к преобладающей форме, не резкий. Есть температурный интервал, в котором значителен перенос и через зерно, и по границам. На рис. 8.5 показаны все результаты для самодиффузии в серебре (представлен логарифм коэффициента диффузии в функции обратной величины абсолютной температуры)¹. При высокой температуре кривые для монокристаллов и поликристаллов совпадают, но ниже 800° диффузия в поликристаллах быстрее. Наилучшее совпадение с прямой линией дает промежуточное значение энергии активации в 26100 кал/моль . При низких температурах преобладает перенос границами зерна, и анализ измерений дает прямую в правой части рис. 8.5.

¹ Заимствовано у Леклера [365].

Количественные данные о диффузии второго элемента вдоль границ зерна имеются для тория в вольфраме [366, 367] и для цинка в меди [368]. Торий, диффундируя к свободной поверхности вольфрама, сильно увеличивает электронную эмиссию при повышенной температуре, очевидно, очень быстро распространяясь по поверхности. Измеряя электронную эмиссию, можно вычислить скорость поступления тория к поверхности эмиттера. Найдено, что при не слишком высокой температуре она зависит от величины зерна. Соответствующий расчет дает диффузионную проницаемость границ зерна. Эксперименты при температурах, достаточно высоких, чтобы диффузия через зерно была господствующей формой переноса, дают диффузионную проницаемость зерна. Для тория в вольфраме найдено

$$D' = 0,74e^{-\frac{90000}{RT}}, \quad D = 1,0e^{-\frac{120000}{RT}}.$$

Отношение энергий активации равно 0,75. Критическая температура, ниже которой преобладает граничная диффузия, равна 1450°, что около половины абсолютной температуры плавления вольфрама. Фланеган и Смолуховский [368] использовали уравнение Фишера для анализа своих результатов по диффузии цинка в меди и нашли энергию активации диффузии цинка вдоль границ зерна меди равной 24 500 кал/моль. Это 0,47 от энергии активации диффузии цинка через зерно меди [369]. Таким образом, в обоих этих сплавах имеет место то же явление, что и при самодиффузии.

Есть и другие, менее систематические доказательства, что диффузия вдоль границ зерна быстрее, чем внутри зерна. В опыте Фенсхэма [370] одна поверхность (у нескольких образцов олова) была покрыта (гальванически) радиоактивным оловом. Когда в них прошла диффузия при 223°, он снял с противоположной стороны автораддиограммы. На месте границ зерна на автораддиограмме было более сильное почернение. Значит, диффузия шла здесь больше по границам зерна, чем сквозь зерно. Барнс [371] нашел, что никель проникает в медь по границам зерна глубже, чем сквозь зерно. По значению угла между выявленной травлением линией и границей Леклер [359] для диффузии при 1000° рассчитал, используя уравнение (8.6), что $\frac{D'}{D} = 8 \cdot 10^5$. Смо-

луховский с сотрудниками [372, 373] измерял глубину проникновения цинка и серебра вдоль границ зерна в меди при температурах между 550 и 725° С. Тарнбалл и Гофман [358] проанализировали результаты и показали, что $\frac{D'}{D} \approx 10^5$. Слифкин с сотрудниками [363] нашел, что диффузия в поликристаллах серебра при высоких температурах следует закону объемного переноса

са ($\ln s$ линейно меняется с квадратом глубины), а при низких температурах — закону граничного переноса ($\ln s$ линейно меняется с глубиной). Они рассчитали энергию активации для граничной диффузии равной 23 500 кал/моль. Райнс и Уэллс [374] наблюдали, что при нагреве до 215° образцов цинка с тонким медным покрытием цвет меди исчезает, по-видимому, потому, что медь диффундирует в цинк. Медный цвет удерживается на монокристалле в шесть раз дольше, чем на поликристалле. Гринаф [375] нашел, что проволоочки поликристаллического серебра при температуре точки плавления ползут примерно в двадцать раз быстрее, чем монокристалльные. Он полагает, что при такой высокой температуре ползучесть обусловлена самодиффузией, а границы зерна, так же как и свободные поверхности, действуют как источники и поглотители диффузионных токов. Он нашел, что действительные скорости согласуются с рассчитанными [376] из этого допущения. Дальнейшим подтверждением этого допущения было то, что когда на одной стороне проволоки границ зерен больше, чем на другой, то та сторона, где их больше, вытягивается сильнее, так что проволока искривляется. Поскольку границы зерна вряд ли могут поглотить много вакансий или внедренных атомов, действовать как источники и поглотители они могут только если диффузия вдоль них к свободной поверхности или к краевой дислокации будет более быстрой, чем объемная диффузия.

С другой стороны, иногда не обнаруживали никакого влияния величины зерна на диффузию [377, 378]. Вероятно, температура в этих экспериментах была слишком высока, чтобы эффект можно было наблюдать.

Если соотношение между диффузией вдоль ребер зерна и вдоль границ зерна такое же, как между диффузией вдоль границ зерна и по зерну, то при достаточно низких температурах диффузия вдоль ребер зерна должна стать преобладающей формой переноса. Некоторые доводы в пользу этой идеи дали Шайль и Шессль [379], изучавшие диффузию жидкого висмута в медь. На сделанных после диффузии срезах висмут сконцентрирован по углам зерна, если диффузия проводилась ниже ~850°, но распространялся по граням зерна, если она шла при более высокой температуре.

Обратимся теперь к влиянию разориентировки на скорость граничной диффузии. Наиболее точны данные Тарнбалла и Гофмана [58]; они дают данные о строении границ. Эти авторы измеряли скорость диффузии вдоль границ в бикристаллах серебра, содержащих симметричную наклонную границу с разориентировкой относительно общей оси $\langle 100 \rangle$ в пределах 9—28°. Для всех границ температурный коэффициент был одинаковым в пределах точности эксперимента. Диффузионная прони-

проницаемость с разориентировкой θ изменялась как $\sin \frac{\theta}{2}$. Плотность дислокаций в границе (если считать ее состоящей из дислокаций) также меняется с θ как $\sin \theta$. Поэтому все результаты согласуются с представлением, что границы состоят из дислокаций, а каждая дислокация действует как трубка, вдоль которой идет быстрая диффузия, причем соседние дислокации на нее не влияют. Энергия активации была найдена равной 19 700 кал/моль — такая же (в пределах точности эксперимента), как и для границы зерна общего положения. Если считать дислокацию трубкой квадратного сечения со стороной в три атомных диаметра, то диффузионная проницаемость будет¹:

$$D_{\text{диск}} = 0,03e^{-\frac{19700}{RT}} \text{ см}^2/\text{сек},$$

что при 400° С практически равно приведенному выше для границы общего положения в серебре.

Это тождество диффузионной проницаемости дислокаций и произвольной границы зерна для серебра было подтверждено Гендриксоном и Мэхлином [380]. Эти авторы, изгибая монокристалл серебра по известному радиусу, вводили в него дислокации, число которых можно рассчитать. Они нашли диффузионную проницаемость дислокаций при 450° С равной $3,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ (принимая поперечное сечение в три атомных диаметра). Эксперимент на поликристалле дал диффузионную проницаемость границы зерна общего положения равную $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ (границы принимались трехатомной толщины). Действительные значения диффузионной проницаемости здесь примерно в десять раз выше, чем получающиеся для той же температуры из соотношения Гофмана и Тарнбалла. Одна причина этого может быть в том, что Гендриксон и Мэхлин вместо метода сечения слоя с расчетом по Фишеру пользовались методикой, эквивалентной методике Лэнгмюра, но с заменой электронной эмиссии на радиоактивную. Они наносили радиоактивное серебро на одну сторону своих образцов и определяли количество перенесенного вещества, измеряя радиоактивность с противоположной стороны. Допускалось, что все излучение было от вещества, проникающего через дислокации или границы зерна и растекающегося по противоположной поверхности достаточно быстро, чтобы не забивать питающие каналы. Они подтвердили это допущение, показав, что излучение от сечения, сделанного вблизи покрытой стороны, было меньше, чем от

¹ Сопоставление с D для объемной диффузии показывает, что при 500° $3 \cdot 10^8$ дислокаций/см² обеспечивают такой же перенос, как обычная объемная диффузия в серебре.

обратной стороны образца¹. Далее эксперимент дает следующий качественный довод в пользу дислокационной модели: скорость диффузии вдоль наклонной границы зависит от ориентировки границы по отношению к ориентации кристалла [358]; скорость может быть также разной в различных направлениях вдоль данной границы [373]. Диффузия должна быть наиболее быстрой в направлении дислокации. Экспериментальные результаты, однако, еще не анализировали с точки зрения дислокационного строения².

Возможно, однако, что найденное для серебра весьма хорошее соответствие дислокационной модели было случайным. Тарнбалл и Гофман [358] из данных Ахтера и Смолуховского [372] рассчитали, что при диффузии серебра вдоль границ зерна в меди отношение коэффициентов диффузии для разориентировок в 45° и 18° было в их экспериментах равно 35, что много выше отношения, предсказываемого дислокационной моделью.

Можно ожидать, что на граничную диффузию влияют примеси, особенно если они собираются по границе при температуре измерения, но решающего экспериментального доказательства до сих пор нет. Гофман и Тарнбалл [360] нашли, что в серебре чистотой 99,999% скорость диффузии была в два-три раза больше, чем в серебре чистотой 99,97%³. В то же время Вайда [361] нашел несущественную разницу между цинком чистотой 99,999 и 99,99%.

¹ Должны быть и другие причины расхождения, так как Слифкин с сотрудниками [363], пользуясь методом сечения слоя и расчетом по Фишеру, получили для диффузионной проницаемости границ зерна в серебре при 450° значение $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, принимая квадратное поперечное сечение со стороной в три атомных диаметра. Это приблизительно в десять раз меньше значения, выведенного из соотношения Гофмана и Тарнбалла.

² Аналогичный эффект для поверхностной диффузии по серебру найден Вайнгардом [381]. На гранях, параллельных {110}, диффузия в направлениях $\langle 110 \rangle$ быстрее, чем в $\langle 100 \rangle$. Вайнгард указывает, что в г. ц. к. металл грань {110} должна состоять из канавок, параллельных $\langle 110 \rangle$, и можно ожидать, что вдоль канавок атомы движутся быстрее, чем поперек. Для граней же {100} и {111}, которые должны быть плоскими, диффузия представляется изотропной.

³ Приводившееся выше D' для границ зерна в серебре относится к более чистому металлу.

Глава IX

МИГРАЦИЯ ГРАНИЦ ЗЕРНА¹

9. 1. Направление и движущая сила миграции

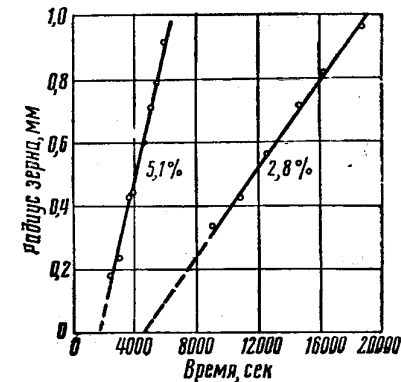
Единственная движущая сила миграции границ зерен в отожженных металлах — это свободная энергия границ. Тогда движущая сила пропорциональна $\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$, где R_1 и R_2 радиусы кривизны в двух взаимноперпендикулярных направлениях. Мигрирующая граница, если смотреть на нее в сечении, движется обычно к видимому центру кривизны. Если она движется в противоположном направлении, то это означает, что в перпендикулярном к сечению направлении кривизна, по-видимому, больше и противоположна той, что видна в сечении.

В наклепанном металле свободная энергия границы не имеет существенного значения. На это указывают следующие факты: зародыши рекристаллизации, будучи малыми, обязательно имеют несколько выпуклых сторон, которые мигрируют поэтому от своих центров кривизны; когда же степень наклепа слишком мала, чтобы вызвать рекристаллизацию, то первоначальные границы зерна могут, тем не менее, мигрировать при нагреве от своих центров кривизны, как наблюдали Карпентер и Илам [388] на сплаве Sb-Sn и Крюссар [389], а также Бек и Сперри [390] на алюминии. Рентгенографическое и микроскопическое исследования показывают, что пройденный мигрирующими границами объем освобождается от деформаций, а калориметрические измерения показывают, что большая часть накопленной при наклепе энергии высвобождается при рекристаллизации [78]. Эти факты свидетельствуют о том, что в наклепанных металлах движущей силой миграции является накопленная в процессе деформации энергия; поэтому скорость миграции тем больше, чем выше степень наклепа [391—393] (рис. 9. 1). Движущая сила миграции, связанная с накопленной при наклепе энергией, должна быть много больше, чем движущая сила, опреде-

ляемая свободной энергией границ, и это объясняет относительную независимость процесса от граничной свободной энергии, а также экспериментально наблюдаемые много большие скорости миграции в наклепанных металлах.

Имеющуюся для осуществления миграции энергию, в расчете на атом, входящий в границу, для отожженных и наклепанных металлов можно оценить соответственно следующим образом:

Рис. 9. 1. Влияние степени наклепа (удлинение в %) на скорость роста зерна алюминия (чистота 99,99%) при 350°. Радиус наибольшего зерна в функции времени нагрева (Андерсон и Мел)



а. *Отожженные металлы.* Представим зерно сферой радиуса R . Движущая сила миграции будет $\frac{2\lambda}{R}$ дин/см², где λ — свободная энергия границы зерна. Отсюда, при переходе одного атома высвобождается энергия

$$\Delta F = \frac{2\lambda b^3}{R}. \quad (9.1)$$

Численные значения ΔF даны в табл. 9. 1.

б. *Наклепанные металлы.* Имеющиеся экспериментальные данные [78, 394—397] относятся к полной накопленной при наклепе энергии, которая превышает накопленную свободную энергию, вероятно, меньше чем вдвое. Теоретически не следует, что вся доступная для использования свободная энергия должна осуществлять миграцию границ; действительно похоже, что не вся она используется таким образом (см. § 9. 3). Но чтобы объяснить отношение скоростей миграции в наклепанном и отожженном металле, которое может иногда достигать 1000:1, допуская, что существенная часть накопленной свободной энергии содействует миграции. Полная накопленная энергия равна примерно 7 кал/моль ($5 \cdot 10^{-16}$ эрг/атом). Поэтому, если считать, что для миграции используется вся высвобождающаяся при рекристаллизации энергия, получим $\Delta F = 5 \cdot 10^{-16}$ эрг/атом.

¹ Обсуждаемые в этой главе вопросы рассмотрены частично в работах [382—387].

Численные значения ΔF для отожженного и наклепанного металла сведены в табл. 9, 1.

Таблица 9. 1

Свободная энергия, эрг/атом (приблизительно), имеющаяся в наличии для осуществления миграции границы зерна (принята свободная энергия границы зерна 500 эрг/см^2 , накопленная при наклепе энергия 7 кал/моль)

Радиус кривизны границы, см	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Свободная энергия границы	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$

Накопленная при наклепе
свободная энергия $5 \cdot 10^{-16}$
 kT при 1000°K (для сравне-
ния) $1,38 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$

Движущая сила в наклепанном металле примерно в 100 раз больше, чем в отожженном, где движущая сила определяется свободной энергией границ при нормальной величине зерна. Это объясняет, почему миграция в наклепанных металлах находит осознанный образ от кривизны границы: только при кривизне радиусом $\sim 10^{-4} \text{ см}$ свободная энергия на атом становится сравнимой со свободной энергией, накопленной при наклепе. Это позволяет оценить нижний предел величины зародыша рекристаллизации. Поскольку такие зародыши должны расти в направлении от своих центров кривизны, у них должен быть диаметр около 10^{-4} см или более, и тогда они смогут расти даже и в наклепанной матрице.

Обычно скорость миграции в наклепанных металлах постоянна и не зависит от времени, однако Сузуки [398] нашел, что в очень слабо наклепанном алюминии (удлинение $1\frac{1}{4}\%$) она убывает со временем. Сузуки связывает это с одновременным протеканием возврата, снижающего степень наклепа.

9. 2. Влияние типа границы на подвижность

Подвижность границы, т. е. скорость ее миграции при данной величине ΔF , зависит от разности ориентаций кристаллов по обе стороны границы и от направления границы. В отожженных металлах от разориентировки по границе и направления границы зависит также движущая сила миграции, поскольку от этих двух факторов зависит свободная энергия границы. Чтобы исключить влияние этих факторов на собственно подвижность, т. е. на скорость миграции при постоянной движущей силе, лучше изучать наклепанные металлы, где движущая сила от разориентировки и направления границы не зависит.

Было выполнено несколько соответствующих экспериментов, в которых движущая сила не зависела от этих факторов. Корнфельд и Рыбалко [399] изучали рекристаллизацию наклепанного монокристалла алюминия (чистота 99,5%). Скорость роста новых зерен в деформированную матрицу колебалась в пределах 20:1, даже когда зерна были много больше «длины волны» каких-либо нарушений однородности ориентировки, которые, возможно, существуют в матрице. Границы, отделявшие растущие зерна от матрицы, были почти параллельны друг другу (и почти параллельны $\{111\}$ в деформированной матрице). Поэтому единственная переменная, за счет которой можно отнести наблюдаемую разницу в скоростях, — это разность ориентаций между новым зерном и матрицей. Лякомб и Бергезан [400] наблюдали в рекристаллизованном алюминии маленькие сферические деформированные зерна, целиком заключенные в большие недеформированные зерна такой же или почти двойниковой ориентации. Накопленная энергия и кривизна границ благоприятствовали поглощению такого «охваченного» зерна, однако оно не поглощалось. Поэтому они заключили, что у границ с малым углом или границ, близких к двойниковым, подвижность значительно меньше, чем у границ с большим углом. Бек, Сперри и Ху [401] наносили короткие царапины на образцы деформированного алюминия с очень крупным зерном, так что каждая царапина проходила по одному зерну, и нагревали их до такой температуры, что рекристаллизация проходила только в сильно наклепанных участках вокруг царапин, но не проходила в остальных местах образца. Тогда новые зерна (с самыми разными ориентациями) прорастали в деформированную матрицу, имеющую одну ориентацию, и росли с разными скоростями. Разность ориентаций между наиболее быстро растущим зерном и матрицей была определена для девятнадцати рекристаллизованных зерен, найденных в шести деформированных зернах матрицы. Она была приблизительно эквивалентна повороту на $40^\circ (\pm 5^\circ)$ около оси $\langle 111 \rangle$ матрицы.

Влияние разности ориентаций наблюдалось также при росте зерна в полностью отожженном металле. Ратенау [402] применил термоионный эмиссионный микроскоп, чтобы проследить миграцию при росте зерна в сплаве Ni-Fe. Он наблюдал значительное движение некогерентной границы двойника, в то время как прилегающая когерентная граница заметно не двигалась. Боулс и Боас [403] и Берке [404] нашли, что разность ориентаций, обеспечивающая максимальную скорость миграции при росте зерна в меди, эквивалентна повороту на 30° около оси $\langle 111 \rangle$. Поскольку изменение скорости миграции в связи с разориентировкой значительно более заметно, чем соответствующее изменение свободной энергии границ зерна, по крайней

мере часть экспериментально наблюдаемых эффектов можно приписать непосредственной зависимости подвижности от разориентировки.

Направление границы также влияет на подвижность. Иногда отдельные кристаллы, целиком заключенные в матрицу вполне однородной ориентации, растут в одних кристаллографических направлениях гораздо быстрее, чем в других [405, 406, 383, 384]. Границы растущего зерна иногда почти параллельны определенным кристаллографическим плоскостям в нем. Это означает, что для данной разности ориентаций эти границы — наиболее медленно мигрирующие. В алюминии такие границы параллельны плоскостям $\{111\}$ [399, 401], а в хлористом натрии — $\{100\}$ [391]. Согласно наблюдениям, сделанным для алюминия чистотой 99,5% [405], меди [383] и хлористого натрия [391], с повышением температуры анизотропия роста ослабляется.

Чтобы объяснить зависимость скорости миграции границы зерна от разности ориентаций и направления границы, предполагается [401, 386], что контролирующим механизмом служит диффузия вдоль границы, которая существенно зависит от этих факторов. Кажется, нет других свойств, которые так же сильно зависели бы от разности ориентаций и направления границы.

9.3. Механизм миграции

Рассмотрение атомного механизма миграции границ зерна также приводит к выводу, что диффузия вдоль границ зерна определяет механизм процесса. Здесь нужно отметить три особенности:

1. Наиболее вероятно, что места, из которых атомы покидают зерно, — это края нестроенных плоскостей (на рис. 9.2 такие края обозначены буквой X). Наиболее подходящие места для присоединения их к соседнему зерну — это такие же места в этом зерне. Такие места не всегда могут быть напротив друг друга, поэтому должно быть перемещение атомов вдоль границы.

2. Различные кристаллографические плоскости имеют разные атомные плотности. Атомные плотности в параллельных границе плоскостях двух кристаллов будут в общем случае разными. Поэтому, когда граница поглощает часть прилегающей к ней плоскости из кристалла с менее плотной упаковкой, в приграничной плоскости поглощенных атомов будет больше, чем возникло вакансий в прилегающем кристалле. После того как граница войдет в этот кристалл до глубины в несколько межплоскостных расстояний, эта диспропорция точно скомпенсируется за счет большего межплоскостного расстояния, ибо объемные плотности обоих кристаллов равны. Но временный избыток

атомов или вакансий, когда захвачены только одна-две плоскости, приводит, вероятно, к диффузии вдоль границы к положениям с низкой энергией, например к пересекающим границу краевым дислокациям.

3. Если контролирующий процесс — граничная диффузия, то легко представить атомный механизм, по которому наклеп может увеличивать скорость миграции. Одно из следствий наклепа — образование вакансий (собираемых, вероятно, в гнезда)¹. Влияние наклепа на скорость миграции, может быть, заключается главным образом в том, что вакансии, захваченные мигрирующей границей из гнезд, разрыхляют границы и тем ускоряют диффузию (если только граница не избавляется от них, например, отложив их на краевой дислокации, соприкасающейся с ней).

Наклеп создает также винтовые дислокации. Они притягивают границу, по которой возможно проскальзывание [205]. Сила притяжения примерно равна силе, с которой действовала бы дислокация противоположного знака, являющаяся зеркальным отражением первой относительно границы. Эта сила может быть весьма высока, например в 100 раз больше, чем движущая сила от натяжения границ зерна². Благодаря тому, что винтовая дислокация не может легко перемещаться к границе, ее присутствие должно ускорять миграцию. Поскольку в наклепанном металле общее взаимодействие дислокаций пре-

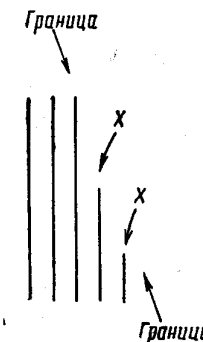


Рис. 9.2. Края нестроенных плоскостей (X) — наиболее подходящие места, из которых атомы покидают зерно

¹ Экспериментальные факты показывают, что одиночные вакансии, которые считают непосредственным результатом наклепа, исчезают при очень низкой температуре (см., например [407]). Однако из рентгенографических наблюдений [408—410] следует, что остаются многочисленные группы вакансий диаметром в несколько атомов, вероятно, потому, что индивидуальные вакансии собираются вместе. Но эти положения желательно подкрепить другими экспериментальными доказательствами.

² Когда винтовая дислокация удалена от границы на 100 атомных диаметров, на единицу длины ее действует сила, приблизительно равная $\frac{Gb}{400\pi}$, где G — модуль сдвига, а b — атомный диаметр.

Допустим, что реакция границы распределена по области шириной $\frac{G}{4 \cdot 10^4 \pi}$. Тогда эта область притягивается напряжением $\frac{G}{4 \cdot 10^4 \pi}$, или около $3 \cdot 10^6$ дин/см².

Для сравнения можно дать такой пример: поверхностное натяжение в 500 дин/см при радиусе кривизны 10^{-2} см дает движущую к центру кривизны силу в $5 \cdot 10^4$ дин/см².

пятствует их движению, винтовые дислокации должны в целом ускорять миграцию¹. Созданные наклепом краевые дислокации, не оканчивающиеся на границе, видимо, препятствуют миграции, поскольку между краевыми дислокациями и границами действует отталкивающая сила. Этим, по-видимому, объясняются случаи, когда увеличение наклепа (путем изгиба в обратную сторону) мешает миграции [411]².

9. 4. Влияние примесей

Многие факты качественно свидетельствуют о том, что примеси препятствуют миграции границ зерна, но прямых сведений об этом явлении мало. Мюллер [391] исследовал влияние добавок хлористого стронция на скорость миграции границ в поликристаллическом хлористом натрии и нашел, что скорость миграции не только меньше, но и убывает во времени, падая практически до нуля, вместо того, чтобы оставаться во времени постоянной, как в наклепанных материалах.

На температурную зависимость скорости миграции добавки не влияли. Монтариоль с сотрудниками [413] нашел, что после сильного наклепа очень чистого алюминия (рафинированного зонным плавлением) при комнатной температуре менее чем за 3 часа проходит рекристаллизация и вырастает крупное зерно. Чтобы получить такой быстрый рост зерна в менее чистом алюминии (например, 99,99%), его надо нагреть значительно выше комнатной температуры. Метцгер и Интретер [196] нашли, что

¹ Допустим, что винтовая дислокация лежит вблизи ребра зерна, параллельно одной из встречающихся по этому ребру граней кристалла и перпендикулярно другой грани. Тогда, если дислокация движется к параллельной ей границе, в перпендикулярной грани образуется уступ, подобный спиральной ступеньке, которая, как считают, ускоряет рост кристалла [412]. Этот процесс будет наращивать винтовую дислокацию в кристалл, примыкающий к концу винта, и является потому процессом, посредством которого при рекристаллизации могут создаваться дислокации.

Образовавшийся уступ может способствовать миграции границы в деформированный металл (по такому же механизму, как идет рост кристалла), но вряд ли в недеформированный, поскольку это связано с ростом от центра кривизны нового участка границы.

² Однако вдоль границы может иметь место быстрая диффузия из участка над дислокацией (т. е. лежащего против избыточной полуплоскости, связанной с краевой дислокацией) к участку под дислокацией. Этим будет исключаться отталкивание между краевой дислокацией и границей. Кроме того, поскольку вдоль краевых дислокаций идет быстрая диффузия (см. гл. VIII), как только граница пришла в соприкосновение с дислокацией последняя может быть быстро уничтожена диффузией. Граница определенно находится в контакте также и с другими дислокациями, и это делает возможным сравнительно быстрый взаимообмен атомами и вакансиями по всей длине каждой из дислокаций, который идет в направлении взаимного уничтожения дислокаций.

при неизменном режиме отжига полученный размер зерна алюминия уменьшается с увеличением содержания железа.

Сдерживающее влияние нерастворимых примесей обуславливается, вероятно, поверхностным натяжением, как это показано на рис. 9. 3. Для простоты принято, что разделяющая зерна граница встречается со сферическим включением под прямым углом; это позволяет считать одинаковыми свободные энергии

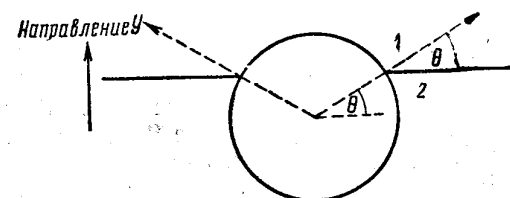


Рис. 9. 3. Сферическое включение, задерживающее миграцию границы (на схеме миграция идет вверх)

поверхностей раздела включения с кристаллом 1 и с кристаллом 2. На границу действует сила, проекция которой на ось y будет:

$$B = \pi r \lambda \sin 2\theta, \quad (9.2)$$

где θ — угол, показанный на рис. 9. 3. Максимум имеет место при $\theta = 45^\circ$, когда $B = \pi r \lambda$. Если границу двигает вперед сила больше этой, граница оторвется от включения¹.

Величиной притяжения между включениями и границами определяется предельная величина зерна, которую можно достичь отжигом (при условии, что форма и размеры включений при этом совершенно не меняются [414]). Если f — объемная доля беспорядочно распределенных включений (и все они радиуса r), то 1 см² границы пересекают $\frac{3f}{2\pi r^2}$ включений, а общая

¹ Если свободные энергии поверхностей раздела включения с кристаллом 1 и с кристаллом 2 различны, в уравнение (9. 2) войдет еще второй член. Пусть эти свободные энергии I_1 и I_2 . Когда граница продвигается вперед на dy , кольцевой участок поверхности включения высотой dy меняет свою свободную энергию с I_2 на I_1 . Площадь этого кольца $2\pi r dy$, а изменение свободной энергии $2\pi r dy (I_1 - I_2)$. Созданная этим эффектом сила в направлении y будет, следовательно, $2\pi r (I_1 - I_2)$, и она суммируется с правой частью уравнения (9. 2). В предельном случае, когда I_2 мало и им можно пренебречь, а I_1 величина того же порядка, что и λ , B , по-видимому, удваивается. Это возможно в случае образования видманштеттовых выделений (которые, конечно, не будут сферическими). Обратный случай, когда I_1 мало и им можно пренебречь, а I_2 большая величина, является весьма редким, поскольку для этого нужно, чтобы у кристалла 1 была почти точно та же ориентация, что и у кристалла 2, в котором возникло включение.

сила, которую граница должна преодолеть, чтобы начать мигрировать, равна $\frac{3fB}{2\pi r^2}$. Движущая сила, обусловленная кривизной границ зерна, будет $\frac{2\lambda}{R}$ (зерно для простоты считаем шаром радиуса R), а максимальное значение B по уравнению 9.2 равно $\pi r \lambda$. Тогда предельная кривизна

$$R = \frac{4r}{3f}. \quad (9.3)$$

Поскольку R — функция диаметра зерна (часто R приблизительно равно диаметру зерна), уравнение 9.3 дает предельную величину зерна d . При $f = 0,01\%$ и $r = 10^{-4}$ см предельный размер будет 1,3 см; при $r = 10^{-6}$ и том же значении f этот размер будет 0,013 см. Таким образом, крупные включения, вероятно, не существенны, но мелкие включения ограничивают величину зерна (как, наверное, это имеет место в «мелкозернистых» сталях).

Тепловое возбуждение не делает свободной систему из зерен, связанных частицами примесей, поскольку диаметры частиц больше, чем примерно десять межатомных расстояний¹. Поэтому должен быть определенный верхний предел величины зерна. Но когда зерна малы по сравнению с этим пределом, примеси не должны сильно влиять, поскольку движущая сила роста тогда много больше сдерживающей силы. Однако эксперименты указывают, что примеси могут создавать своего рода «сопротивление трения», которое замедляет миграцию при любых размерах зерна.

¹ Пусть сила, движущая границу вперед, образует некоторый угол θ (рис. 9.3), меньший 45° , скажем $\left(\frac{\pi}{4} - \varphi\right)$. Тогда, чтобы оторвать границу от одного включения, тепловое возбуждение должно увести границу настолько далеко вперед, чтобы движущая сила превзошла поверхностное натяжение, привязывающее границу к включению. Это осуществится, когда $\theta = \frac{\pi}{4} + \varphi$. Тепловое возбуждение должно доставить свободную энергию, соответствующую новой площади границы и равную

$$\Delta F = \pi r^2 \lambda \left[\cos^2 \left(\frac{\pi}{4} - \varphi \right) - \cos^2 \left(\frac{\pi}{4} + \varphi \right) \right] = \pi r^2 \lambda \sin 2\varphi. \quad (9.4)$$

Если $\sin 2\varphi = 0,1$ и $\lambda = 500$ эрг/см², $\frac{\Delta F}{kT} = 1,14 \cdot 10^3$ для $r = 10^{-6}$ см и 11,4 для $r = 10^{-7}$ см. Следовательно, если частицы стабильны, тепловое возбуждение может эффективно содействовать освобождению границ только в случаях, когда диаметр частиц не намного больше десяти атомных диаметров.

Бек [416] установил, что в чистом и в загрязненном материале рост зерна во времени, по-видимому, следует разным законам (см. параграф 9.5). Различие свидетельствует об общем снижении скорости миграции в загрязненном материале.

Берке [415] нашел, что время, нужное для достижения зерна определенной величины при отжиге наклепанной альфа-латуни, уменьшается примерно в 20 раз, если перед наклепом металл отжигался при высокой температуре. Он полагает, что высокотемпературный отжиг приводит к коагуляции частиц примесей, и тогда, согласно уравнению (9.3), их влияние не будет иметь места, пока зерно не достигнет больших размеров. Этот опыт натолкнул Берке на мысль, что создает видимость «силы трения», когда включения коагулируют в процессе роста зерна,

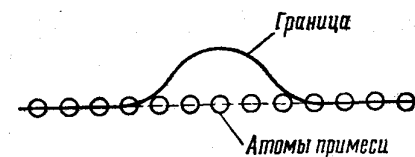


Рис. 9.4.

позволяя тем самым зерну непрерывно увеличиваться. Выделение новых частиц в процессе миграции может влиять так же, как это предполагается для дислокаций при объяснении эффекта Портевена-Лешателье [417], а именно: если миграция границы периодически приостанавливается, то по этой границе может иметь место выделение частиц, способствующее устойчивости границы против дальнейшей миграции.

Было найдено, что местное плавление по границам зерна останавливает миграцию [415]. Это, видимо, связано с тем, что расплавленные участки действуют подобно включениям: они относительно неподвижны, поскольку миграция поверхности раздела жидкой и твердой фаз нарушает местное равновесие между фазами, и требуется дополнительная энергия активации.

Влияние растворимых примесей на миграцию границы сходно, вероятно, с их влиянием на движение дислокаций [51]. Когда при данной температуре атомы растворенных примесей образуют сегрегацию по границе, они должны препятствовать миграции, если их диффузия протекает медленнее, чем миграция границы. Это сдерживающее влияние будет не сильным, ибо, согласно уравнению (9.4), тепловое возбуждение может освободить небольшой участок границы от слоя атомов примеси (как показано на рис. 9.4). Тогда граница в целом сможет двигаться вперед за счет граничной диффузии. Атомы примесей мигри-

руют вдоль границы к выгнувшемуся участку, освобождая прилегающие участки границы, которые могут тогда двигаться вперед, и т. д. ¹.

9. 5. Сравнение теоретической и экспериментальной скорости миграции

По Коулу, Фелтхэму и Джильяму [420] теоретическая оценка скорости миграции в зависимости от движущей силы для отоженных металлов состоит в следующем. Перенос каждого атома от данного зерна к соседнему связан с продвижением границы в этом месте вперед на расстояние b . Для осуществления миграции имеется свободная энергия на атом ΔF , и она уменьшает энергию активации миграции в одном направлении с Q до $Q - \Delta F$, а в другом — увеличивает ее до $Q + \Delta F$. Пусть частота атомных переходов будет ν (в соответствии с представлениями, изложенными выше, перенос одного атома связан более чем с одним атомным переходом, но здесь мы этим пренебрегаем). Тогда скорость миграции

$$v = \nu b \left(e^{-\frac{Q - \Delta F}{kT}} - e^{-\frac{Q + \Delta F}{kT}} \right).$$

Поскольку $F \ll kT$ (см. табл. 9. 1), то приближенно

$$v = \frac{2\nu b \Delta F}{kT} e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (9.5)$$

где Q теперь энергия активации зернограницной диффузии, рассчитанная на моль. Согласно сказанному в § 9.3, наклеп не поддерживает обратную миграцию. В этом случае множитель 2 отпадает, и

$$v = \frac{\nu b \Delta F}{kT} e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (9.6)$$

Если использовать значения ΔF из табл. 9. 1, частотный множитель $\frac{(2) \cdot b \Delta F}{kT}$ при 1000° К в отоженных металлах будет 5,7 см/сек, а в наклепанных 10³ см/сек. Значение Q — то же, что для граничной диффузии, должно быть относительно малым. Например, для зернограницной диффузии в серебре Q составляет 20 000 кал/моль (гл. VIII).

¹ Иногда эффекты, обусловленные, по всей видимости, равновесной сегрегацией по границам зерна, при рекристаллизации выявляются скорее, чем при нагреве отоженного материала [153, 418, 419]. Это, по-видимому, оттого, что мигрирующая граница собирает атомы растворенных элементов быстрее, чем они могут поставляться диффузией.

Экспериментальные значения частотного множителя и энергии активации для миграции границ зерна приведены в таблице 9. 2; эта таблица взята у Берке и Тарнбалла [386] (с некоторыми добавлениями и пересчетом). Почти все значения много выше, чем ожидалось по теоретическим расчетам.

Один из способов объяснить это расхождение — предположить, что в каждом элементарном акте миграции участвует группа атомов [39, 421, 422]. Это увеличит частотный множитель и энергию активации. Наиболее определенно теория такого типа сформулирована Моттом. Он предполагает, что группа из n атомов одного кристалла «плавится» и затем вновь кристаллизуется на другом кристалле. Эта теория описана в гл. II и дает (см. уравнение 2. 2):

$$v = \frac{2\nu b}{kT} n \Delta F e^{\frac{Q}{RT_{пл}}} e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (9.7)$$

где $T_{пл}$ — температура плавления в °К, а n определяется так, чтобы nL (L — скрытая теплота плавления на моль) было равно наблюдаемой энергии активации Q . Для согласования этого уравнения с представлениями о том, что скорость процесса контролируется диффузией по границе зерна, «плавящаяся» группа атомов должна участвовать и в диффузии ¹.

Однако, наблюдающиеся высокие значения энергии активации могут быть связаны с влиянием примесей. Пусть на рис. 9. 5, где логарифм скорости миграции отложен как функция от $\frac{1}{T}$, сплошная линия определяет зависимость для чистого металла.

¹ Если диффузия одиночных атомов по границам зерна и диффузия группами — разные процессы и физически возможны оба, преобладать будет более быстрый. Это означает, что наиболее вероятно преобладание группового процесса при высоких температурах и одиночного движения — при низких. Сравнение уравнений (9.6) и (9.7) показывает, что коллективный процесс быстрее при температурах выше T' , величина которой определяется из соотношения

$$\frac{T'}{T_{пл}} > 1 - \frac{Q_2}{Q_3}, \quad (9.8)$$

где Q_2 и Q_3 — энергии активации для уравнений (9.6) (процесс одиночных переходов) и (9.7) (процесс коллективных переходов) соответственно; член с n достаточно мал (менее 1/10 от левой части), так что им можно пренебречь. Тогда наблюдаемая энергия активации должна возрастать с температурой; такая тенденция действительно иногда наблюдается [415]. Кроме того, в работе Мюллера на хлористом натрии наблюдалось резкое увеличение Q с температурой, а скорость роста определялась уравнением

$$v = A e^{-\frac{Q_1}{RT}} + B e^{-\frac{Q_2}{RT}}. \quad (9.9)$$

Таблица 9.2

Экспериментально измеренные величины A и Q для уравнения скорости

$$\text{миграции } v = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

Материал	Интервал температур, °C	Деформация (относительное сужение) %	A , см/сек	Q , ккал/моль	Источник
Первичная рекристаллизация					
Al (вероятно 99,5%)	425—540	4	$4,5 \cdot 10^7$	34,0	[423]
Al 99,99%	310—370	{ 5,1 15	$1,5 \cdot 10^{18}$ $1,5 \cdot 10^{14}$	59,0 55,0	
«Двумерная» рекристаллизация		2,8	$2,6 \cdot 10^{16}$	61,5	[392]
Al 99,65%	360—425	{ 20 4,4 6,5	$1 \cdot 10^{14}$ $3 \cdot 10^{19}$ $1 \cdot 10^{18}$	51,5 72 65	[393]
Каменная соль	{ 650—770 400—520 320—400	1000 Г/мм ² 4000 Г/мм ² 4000 Г/мм ²	$9 \cdot 10^{11}$ $4,2 \cdot 10^8$ $1 \cdot 10^3$	59 32 14,5	[424]
Cu	300—360	{ 10 12 14	$2 \cdot 10^{10}$ $5 \cdot 10^9$ $4 \cdot 10^7$	43,8 39,6 34,2	[425]
Cu	25—125	99	—	44,0	[426]
Cu „бескислородная, высокой проводимости“	200—250	99,7	—	29,9	[427]
Cu (спектрально чистая)	40—140	98	—	22,4	
Кремнистое Fe	740—800	7	$1,7 \cdot 10^{11}$	73,0	[428]
Ni—Fe	500—600	98	—	56,5	[429]
W	1627—1927	Тяннутая проволока	$1,75 \cdot 10^8$	110	[430]

Материал	Интервал температур, °C	A , см/сек	Q , ккал/моль	Источник
----------	-------------------------	--------------	-----------------	----------

Рост зерна

α -латунь (технической чистоты)	450—700	—	60	[431]
α -латунь (высокой чистоты)	450—850	$5,31 \cdot 10^5$	40	[415]
α -Fe	—	R	110	[432]
γ -Fe	840—970	$0,3$ R	30	[420]

Вторичная рекристаллизация

Ag	433—533	$2 \cdot 10^3$	28,0	[433]
Cu „бескислородная высокой проводимости“	900—1000	10^{11}	73	[434]
Cu (спектрально чистая)	{ 500—520 580—600	10^{23} $2,5 \cdot 10^5$	95 29,4	[435]

Если при низких температурах существуют частицы выделений, растворяющиеся при высоких температурах, получаем пунктирную кривую. Когда же частицы выделений появляются в промежуточном интервале температур и вновь растворяются при высоких температурах, измеренные значения будут укладываться на кривую, показанную точками. Определения скорости миграции, проводимые обычно в довольно узком интервале температур, могут дать неверные значения энергии активации и частотного множителя. На самом же деле скорости миграции, приводимые разными авторами, различаются меньше, чем можно было ожидать по приведенным значениям энергии активации и частотного множителя. На рис. 9. 6 приведены, например, соотношения между скоростью миграции и температурой, найденные для наклепанного алюминия тремя группами авторов. В каждом из исследований сделаны измерения при температуре около 400° C, и при этой температуре скорости миграции укладываются в интервал шириной 3:1. В то же время найденные в этих работах значения энергии активации и частотного множителя меняются в диапазоне 2:1 и 10^{12} :1 соответственно. Берке [415] нашел энергию активации роста зерна в технической латуни 70/30, равную 60000 ккал/моль, а в той же латуни, но высокой чистоты $Q = 40000$ ккал/моль. Эти результаты подтверждают мнение, что приводимые значения частотного множителя и энергии активации могут быть ошибочно завышены. Высокую кажущуюся энергию активации можно получить также в результате обработки экспериментов по изучению роста зерна — в зависимости от того, как интерпретировать полученные данные. Пусть радиус кривизны границ равен диаметру зерна d . Тогда скорость увеличения размеров зерна

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \frac{A}{d} e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (9.10)$$

Постоянная A связана с частотным множителем

$$\frac{2\lambda b}{kT} \cdot \frac{2\lambda b^3}{R}$$

[получен подстановкой ΔF из (9. 1) в уравнение (9. 5)] через коэффициент, зависящий от соотношения пути миграции и приращения величины зерна; коэффициент должен быть примерно равен единице. Интегрирование (9. 10) дает

$$d = \sqrt{2A} \cdot \sqrt{t \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}} \quad (9.11)$$

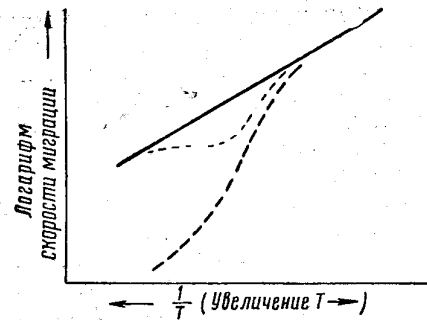


Рис. 9.5. Влияние выделений на скорость миграции

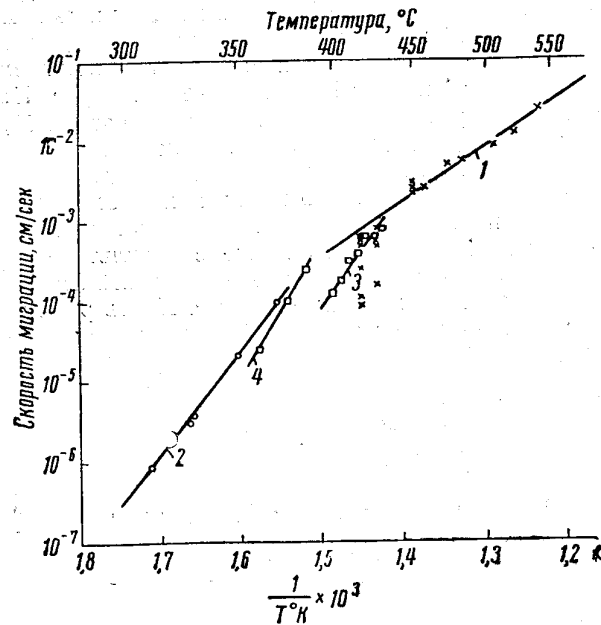


Рис. 9.6. Сопоставление результатов для скорости миграции, полученных различными авторами на наклепанном алюминии:

1—Корнфельд и Павлов, 1937 г., $\delta = 4\%$; 2—Андерсон и Мел, 1945 г., $\delta = 5,1\%$; 3—Эйкхоф и Люкке, 1952 г., $\delta = 4,4\%$; 4—Эйкхоф и Люкке, $\delta = 6,4\%$

Это теоретическое уравнение связывает величину зерна и время; обработка экспериментальных данных дает подобный результат:

$$d = \alpha t^m e^{-\frac{H}{RT}} \quad (9.12)$$

Приводимые значения m меняются от 0,056 [415] до 0,60 [436], в то время как теоретическое значение в уравнении (9.11) $m = 0,5$. Факты показывают, что $m \approx 1/2$, когда препятствия для миграции слабы или отсутствуют. Значение $m = 1/2$ было найдено также для роста ячеек в мыльной пене [437], которая в данном случае является идеализированной моделью металла, не имеющего помех для миграции границ. Те немногие случаи, когда m для металлов несколько превышает $1/2$, можно приписать, вероятно, какому-то эффекту, подобному растворению включений при росте зерен. Поэтому мы полагаем, что для чистых металлов $m = 1/2$, а при наличии включений m может быть меньше $1/2$. Когда $m < 1/2$, $\frac{\partial d}{\partial t}$ в уравнении (9.10) убывает быстрее, чем $\frac{1}{d}$. Это значит, что A убывает с увеличением d (если полагать Q постоянным). Величина Q , рассчитанная по измерениям роста зерна, зависит либо от времени, либо от диаметра зерна — смотря по тому, с чем связывать уменьшение A . Если это уменьшение связывать со временем, то, считая $A = \frac{B}{t^n}$, получим вместо уравнения (9.11)

$$d = \sqrt[n]{\frac{2B}{1-n}} e^{-\frac{Q}{2RT}} t^{\frac{1-n}{2}} \quad (9.13)$$

Если устанавливать связь с диаметром зерна, то подстановка $A = \frac{B}{d^n}$ дает

$$d = \left[(n+2)B \right]^{\frac{1}{n+2}} \left[t \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \right]^{\frac{1}{n+2}} \quad (9.14)$$

Энергию активации определяют (из данных о росте зерна), измеряя время t_1 и t_2 , нужное для достижения заданной величины зерна при разных температурах. Полученная таким образом величина есть экспериментальное значение H в уравнении (9.12). Допускается, что имеет место уравнение типа (9.14), где показательная функция и время вводятся в одну и ту же степень: поэтому $\ln \frac{t_1}{t_2}$ пропорционален Q , так что и $H = Q$. Если, однако, пользоваться уравнением (9.13), то $\ln \frac{t_1}{t_2}$ пропорционален $\frac{Q}{1-n}$ и $H = \frac{Q}{1-n} = \frac{Q}{2m}$.

Отсюда, если физический процесс соответствует уравнению (9.13), использование уравнения (9.14) дает значение H в $\frac{1}{2m}$ раз больше действительной величины. Например, при $m = 1/10$ рассчитанная таким образом активация будет $5Q$ ¹. Пересчет этим способом опубликованных данных дает обычно порядок величины энергии активации, ожидаемый для диффузии по границам зерна. Например, Миллер [438], проводя эксперименты с промышленными сталями, получал значения H от 90000 до 140000 кал/моль. Пересчет его результатов таким методом дает значения от 15000 до 39000 кал/моль, что хорошо согласуется с найденным Коулом, Фелтхэмом и Джиляммом [420] для эвтектоидной углеродистой стали значением 30000 кал/моль (в их экспериментах в начальной стадии роста зерна m было равно $1/2$).

Тарнбалл [439] показал, что обычно получаемые энергии активации достаточно компенсируются высокими частотными множителями, чтобы можно было принять более низкое значение энергии активации — такого порядка, как ожидается для зернограницной диффузии. В табл. 9.3 сопоставлены скорости мигра-

Таблица 9.3

Сравнение измеренных скоростей миграции границ зерна с теоретически рассчитанными

Металл	Температура °C	Наблюдаемая скорость см/сек	Рассчитанная скорость см/сек		Источник
			а	б	
Al (первичная рекристаллизация)	400	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	40	[423]
	400	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,4	[392]
	400	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	[393]
Al (вторичная рекристаллизация)	500	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	1,37	[433]
Cu (рост зерна)	900	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	[434]
Fe γ (рост зерна)	900	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	[420]

ции, действительно измеренные и рассчитанные для тех же условий с использованием (а) теории одиночных переходов (уравне-

¹ На такое влияние m , не равного $\frac{1}{2}$, было указано П. Фелтхэмом в частном сообщении.

ния (9.5) и (9.6) и (б) теории группового процесса (уравнение 9.7) [440].

Теория одиночных переходов часто дает скорости миграции одного порядка с экспериментальными значениями. Это наводит на мысль, что в изученном диапазоне температур она в основном правильна. Теория группового процесса (уравнение 9.7) обычно дает значения гораздо больше экспериментальных.

9. 6. Рекристаллизация

а. ПЕРВИЧНАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Первичная рекристаллизация определяется как рекристаллизация из наклепанного состояния. Общепринято считать, что она происходит путем образования зародышей новых зерен и их последующего роста. Иногда считают [424, 422], что это один и тот же процесс (на том основании, что для обоих процессов была найдена одинаковая энергия активации) и единственное различие между ними в том, что зарождение — это рост до наименьшего микроскопически обнаружимого размера зародыша, а рост — это рост свыше этого размера. Экспериментально измеряемое время образования зародышей обязательно включает время, затраченное на рост до обнаруживаемых размеров. Однако прямолинейная экстраполяция кривой роста в функции времени из области видимых зародышей к нулевому размеру отсекает на оси времени положительный отрезок [424], который, по-видимому, характеризует инкубационный период, а значит, и особый физический процесс образования зародышей.

Первое требование к зародышу: его границы должны быть подвижны. Это требование может оказаться важным для теории, по которой зародышами служат блоки, образованные при полигонизацией [441, 442], ибо часто границы блоков мигрируют медленно. Эффективным может быть только зародыш, границы которого подвижны. Однако, если зародыш настолько мал, что движущая сила, созданная граничным натяжением, сравнима с движущей силой, связанной с энергией деформации при наклепе, то вначале направление миграции будет определяться величиной зародыша, а успешность дальнейшего развития процесса — тем условием, что зародыш должен быть большим по сравнению со своими соседями. Нет никаких причин, по которым центры вполне выросших зерен были бы свободны от напряжений; наоборот, есть некоторые рентгенографические доказательства существования напряжений в центре рекристаллизованных зерен [443].

Зерна, растущие из разных зародышей, в конце концов сталкиваются, после чего одни увеличиваются за счет других. Эту

стадию рекристаллизации называют «рост зерна»¹. Предельно достижимая величина зерна ограничивается четырьмя факторами:

1. Включения (см. § 9. 4).
2. Блокированные узлы (см. гл. IV).
3. Преимущественная ориентация после рекристаллизации. Границы тогда будут с малыми углами и весьма мало подвижны.
4. В листах — толщина листа [436, 415].

Зерно перестает расти сразу после того, как распространится на всю толщину листа, потому что осуществляемое здесь равновесие натяжений границ зерна в двух измерениях достигается легче, чем в трех. При равенстве всех натяжений устойчивой будет, например, любая система из упакованных без пустот шестигранных призм с углами, равными 120° . Для трех измерений известна только одна равновесная упаковка (из идентичных кубооктаэдров Кельвина), и вероятность осуществления этой единственной упаковки должна быть незначительной.

6. ВТОРИЧНАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

В процессе роста отдельные зерна могут поглощать соседние и становиться гораздо крупнее среднего зерна. Это явление известно под названием вторичной рекристаллизации, другие его названия: огрубление, аномальный рост зерна, прерывистый рост зерна. Наиболее изученным, хотя и не самым типичным примером, является, вероятно, огрубление, идущее в раскисленных алюминии сталях около 1100° .

Движущей силой для вторичной рекристаллизации является свободная энергия границ зерна², так как никакой другой силы нет. Огрубление происходит, когда обычный рост замедляется из-за упоминавшихся в разделе «а» процессов блокировки. Поэтому оно должно быть вызвано границами, которые либо не подвержены действию процессов блокировки, либо в ходе процесса вновь становятся свободными. Установлено два случая, когда имеет место огрубление [444]. Один случай — когда достигнута предельная величина зерна, допускаемая распределением включений, но температура такова, что включения медленно растворяются и коагулируют. В конце концов граница перестает быть блокированной, и в результате одно из прилегающих к ней зерен растет. При этом увеличиваются силы, оттягивающие другие границы того же зерна от удерживающих их включений, и т. д. Чтобы объяснить образование очень крупных «вторичных кри-

¹ В нашей терминологии — «собирательная рекристаллизация». Прим. ред.

² Это подтверждается данными табл. 9.3: скорость миграции при вторичной рекристаллизации дает величины соответствующего порядка.

сталлов», полагают, что скорость высвобождения границ мала по сравнению со скоростью их миграции, так что лишь немногие зародыши огрубления станут свободными за то время, пока зерно распространится на весь образец. Величина зерна после огрубления определяется числом зародышей огрубления, поэтому в образцах, вырезанных из листа, она не зависит от толщины.

Особенно ясно иллюстрируется это положение данными рис. 9.7, полученными для сплавов Al-Mn [445]. В образцах, отожженных при 650° (выше границы растворимости), обнаруживается нормальный рост зерна до предельной величины, несколько большей, чем толщина листа (обозначена пунктиром). Отжиг образцов при 625° (ниже границы растворимости) дает нормальный рост зерна до меньшей предельной величины, устанавливаемой, по-видимому, нерастворившимися частицами соединения Al-Mn. Спустя некоторое время наступает огрубление (штрих-пунктирная линия). Оно произойдет, когда в достаточной степени пройдет процесс растворения и коагуляции частиц. При еще более низкой температуре огрубление за время эксперимента не наблюдается.

Другой случай, когда возможно огрубление, — это преимущественная ориентация после рекристаллизации. Границы будут тогда границами с малым углом; их подвижность так же, как и движущая сила миграции, мала. Если только несколько зерен совсем иной ориентации каким-то образом вырастут достаточно большими по сравнению с окружающими, они смогут расти столь быстро, что будут поглощать матрицу раньше, чем ее зерна смогут заметно подрасти.

Один из возможных механизмов образования зародышей вторичной рекристаллизации предложен Нильсеном [446]. Он высказал предположение, что два смежных кристалла, случайно имеющих достаточно сходную ориентацию, сливаются, образуя

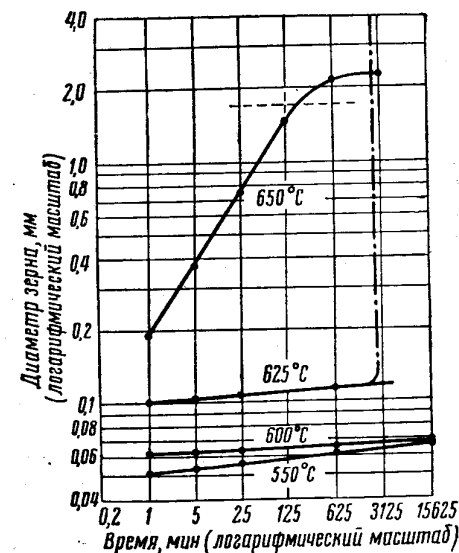


Рис. 9.7. Нормальный рост зерна и огрубление в сплавах Al-Mn [445]

один большой кристалл. Он, вероятно, будет больше окружающих кристаллов и поэтому станет, видимо, поглощать их.

в. ТЕКСТУРЫ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Часто преимущественная ориентация, созданная наклепом, при рекристаллизации сменяется другой преимущественной ориентацией. По более ранней теории [447] текстура рекристаллизации определяется тем, что зародыши такой преимущественной ориентации образуются раньше других. Некоторым доказательством этого служит то, что полигонизация деформированных монокристаллов алюминия зависит от направления растяжения; быстрее всего она в кристаллах, ориентированных так же, как в текстуре прокатанного листа [448] (если направление растяжения считать параллельным направлению прокатки). По более новой теории «ориентированного роста» [449] образовываться могут зародыши многих ориентаций, а выявляются после рекристаллизации те, которые росли наиболее быстро. Поскольку скорость миграции зависит от разности ориентаций между матрицей и растущим кристаллом (§ 9. 2), текстура рекристаллизации определяется направлением быстрого роста в текстурованной наклепанной матрице. Наиболее четко эти представления подтверждены в работах Бека, Сперри и Ху; они нашли для алюминия (§ 9. 2), что обеспечивающая быстрый рост разность ориентаций между новым кристаллом и наклепанной матрицей соответствует приблизительно повороту на 40° около оси $\langle 111 \rangle$, и такая же разница найдена между преимущественными ориентациями в наклепанном и отожженном алюминии. Против новой теории есть одно возражение [447]: зависимость скорости миграции от разности ориентаций недостаточно резкая, чтобы относить за ее счет разницу в текстурах рекристаллизации. Это возражение, наверно, отчасти теряет силу, если зародыши всех ориентаций образуются в одном и том же месте — вероятно, там, где имеется очень сильный местный наклеп. Кристаллы появляются из каждого такого места, и видны только кристаллы такой ориентации, которые образуются и растут наиболее быстро.

Огрубление в ориентированно рекристаллизованной матрице дает опять другую преимущественную ориентацию. Соотношение ориентаций для алюминия и меди вновь соответствует повороту примерно на 40° около оси $\langle 111 \rangle$. Разности ориентаций между текстурами наклепа и рекристаллизации, а также рекристаллизации и огрубления равны; поэтому после огрубления будет та же ориентация, что и в исходной текстуре наклепа, если повороты были около одной и той же оси, но в разных направлениях. Однако, как нашли Бек и Ху [444], в алюминии повороты, связывающие текстуры наклепа и рекристаллизации и рекристалли-

зации и огрубления, не всегда бывают около той же оси $\langle 111 \rangle$. Отсюда они заключили, что огрубление не получает свою ориентацию от фрагментов исходной структуры наклепа, сохранившихся после рекристаллизации; вместо этого они предложили объяснять явление ориентированным ростом.

9. 7. Миграция при ползучести

Миграция границ зерен при ползучести [450, 451, 288] наблюдается даже когда приняты меры, чтобы стабилизировать структуру и сделать ее устойчивой против обычного роста зерна [452]. Этот эффект может быть либо от миграции, вызванной деформацией (т. е. от миграции, движимой пластической деформацией ползучести, подобно миграции, описанной в параграфе 9. 1), либо от миграции, вызванной давлением скопившихся у границ дислокаций [276], либо от обеих этих причин. Измерения на алюминии [440] (чистота 99,98%) дают для миграции этого типа кажущуюся энергию активации, примерно на 9000 кал/моль большую, чем для проскальзывания по границе зерна.

9. 8. Миграция границы между фазами

В этом случае одна фаза растет за счет другой, и движущей силой миграции может быть свободная энергия реакции. Свободная энергия фазового превращения на атом много больше свободной энергии границы зерна, поэтому сама по себе кривизна границы не является важным фактором. Однако отношение свободной энергии границы зерна к свободной энергии фазового превращения определяет размер наименьшего устойчивого зародыша новой фазы.

Фазовое превращение в чистом металле не связано с изменением состава. Физическим процессом, контролирующим скорость миграции, и в этом случае будет, по-видимому, диффузия по границам зерна. Когда изменяется и состав, обязательна объемная диффузия. Поскольку этот процесс медленнее зернограничной диффузии, он и будет контролирующим фактором. Это положение качественно обсуждалось Карпентером и Робертсоном [453] и полуколичественно — Зинером [454], который указал, что диффузия к кристаллу новой фазы или от него будет тем быстрее, чем круче выпуклость границы. Это экспериментально подтвердил Ратенау [402], изучавший $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращение в сплаве Fe-Si. Он заметил также, что часто при фазовом превращении в направлении $\alpha \rightarrow \gamma$ две идущие навстречу одна другой через α -фазу границы α/γ могут остановиться или повернуть в сторону. Объясняя это, Ратенау указывает, что, поскольку γ -фаза содержит меньше кремния, чем α -фаза, из которой она образуется, кремний скапливается перед фронтом растущего γ -зерна. На-

блюдаемое поведение границ связано с тем, что вытесненный кремний как бы зажат между двумя сближающимися γ -зернами.

9. 9. Колебания границ зерна

Поскольку границы зерна обладают натяжением и эффективной массой, они будут вибрировать, когда достаточно высокая температура допускает необходимое движение атомов. Колебания будут вызываться, например, тепловым возбуждением. Если считать границу эквивалентной цилиндрической оболочке диаметра l , частота колебаний низшей формы будет [455]:

$$f = \frac{2,4}{\pi l} \sqrt{\frac{\lambda}{\rho}}, \quad (9.15)$$

где λ — натяжение границы зерна, а ρ — эффективная масса на единицу площади. Если считать, что ρ равна массе 1 см^2 монокристаллического слоя атомов меди, т. е. $1,68 \cdot 10^{-7} \text{ г}$, а $\lambda = 500 \text{ дин/см}$, получим $f \approx 4 \cdot 10^6 \text{ гц}$. Чтобы колебания осуществлялись свободно, частота перехода атомов из одного положения в другое должна быть несколько выше. При энергии активации перехода в 20000 кал/моль она станет большей при температуре немного выше 400° С .

Чтобы оценить амплитуду колебаний, представим, что малый участок границы выпятился в полусферу радиуса r . Свободная энергия границы зерна увеличилась на $(2\pi r^2 - \pi r^2)\lambda = \pi r^2 \lambda$. Вероятность наличия такого бугорка на данной малой площадке в

интервале в одну секунду будет $\nu e^{-\frac{\pi r^2 \lambda}{kT}}$ где ν — частота атомных колебаний. Бугорки с $\pi r^2 \lambda > 50 kT$ мало вероятны. Если принять это за предельное значение, то при $\lambda = 500 \text{ эрг/см}^2$ и $T = 1000^\circ \text{ К}$ получим $r \approx 3 b$ (b — диаметр атома). Поэтому при 1000° К граница претерпевает местные колебания на $\pm 3 b$.

Глава X

ТЕЧЕНИЕ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

В ранней работе Розенгайна, описанной в гл. I, качественно показано, что при повышенных температурах отдельные кристаллы поликристалла могут скользить один по другому. Описанные в гл. II теории Мотта и Ке объяснили и такое поведение, и предполагаемую узость границ. В последнее время явление проскальзывания изучалось количественно, эти исследования описаны ниже. Использовались метод Ке¹ (измерение свойств, на которые влияет проскальзывание) и метод прямого измерения на предварительно отполированной поверхности.

10. 1. Теория эксперимента типа Ке

Модель, из которой исходит теория [457—459], показана на рис. 10. 1, а. Предполагается, что кристалл 1 скользит по кристаллу 2 и вызывает этим в кристаллах 3 и 4 противодействующие напряжения у концов границы. Если приложенное напряжение не слишком высоко, в кристаллах 3 и 4 возникают только упругие искажения; с увеличением смещения противодействующее напряжение возрастает и в конце концов останавливает скольжение. Отсюда есть три следствия.

1. Поскольку (если говорить о макроскопических измерениях) деформация от граничного скольжения складывается с упругой деформацией, эффективный модуль поликристалла меньше модуля упругости отдельного зерна.

2. Должна быть совершена работа против сил «вязкости» границы, которая и обнаруживается как внутреннее трение. Величина этой совершенной работы меняется с температурой. При высоких температурах сопротивление незначительно, а потому работа его преодоления пренебрежимо мала. При очень низких

¹ Под методом Ке здесь понимается метод, в котором проводятся испытания на ползучесть при кручении или с крутильными колебаниями. Другие авторы, например Сноок [456], проводили такие эксперименты раньше Ке, но Ке первый использовал крутильную установку в обоих вариантах для изучения скольжения по границам зерна. Поэтому будет исторически оправдано в излагающей этот вопрос главе называть описанный метод его именем.

температурах пограничный слой замерзает, никакого проскальзывания не происходит, и рассеяние энергии снова отсутствует. При промежуточных температурах, однако, некоторое проскаль-

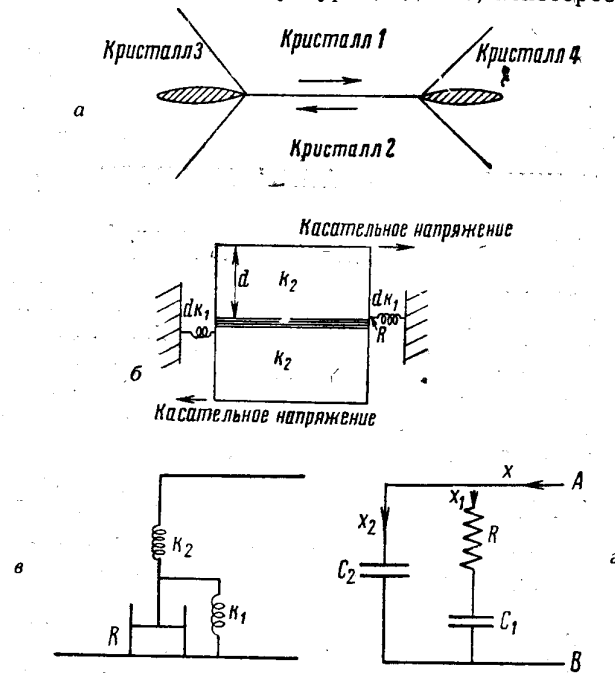


Рис. 10.1.

а) Модель, из которой исходит Зинер. Путь проскальзывания p
 б) Эквивалент рис. (а)

$$G_u \equiv k_2; G_r = \frac{dk_1 k_2}{dk_1 + k_2}$$

Путь проскальзывания p .

в) Схема из пружин и демпфера, эквивалентная рис. (б).

p — смещение поршня в демпфере R .

г) Электрический эквивалент рис. (б)

$$G_u = \frac{1}{C_2}; G_r = \frac{1}{C_1 + C_2};$$

p — заряд на C_1 , упругий сдвиг — заряд на C_2 .

G_u — нерелаксированный модуль.

G_r — полностью релаксированный модуль

зывание имеет место, а пренебречь этим сопротивлением нельзя — совершается ощутимая работа. Следовательно, должен быть пик рассеяния энергии при некоторой промежуточной температуре.

3. Дополнительная деформация от проскальзывания по границам в соответствующих испытаниях проявляется как ползучесть. Если созданные в кристаллах 3 и 4 напряжения чисто упругие, эта деформация ползучести полностью снимается после снятия нагрузки.

Созданное в препятствиях касательное напряжение пропорционально пути проскальзывания, и потому пройденный к концу скольжения путь пропорционален также расстоянию между преградами (если только деформация преград чисто упругая). Поэтому, когда единственными препятствиями являются ребра зерен, величина эффектов 1 и 3 не зависит от величины зерна (если только последнее меньше диаметра образца): если величина зерна уменьшается в n раз, то в n раз уменьшится и путь скольжения, но границ зерен будет в n раз больше, так что общее количество скольжения не меняется.

Однако эффективный модуль меняется с величиной зерна, если в качестве узлов торможения действуют другие препятствия вдоль границ зерна, а расстояние между ними не меняется пропорционально величине зерна. Если узлы торможения располагаются с шагом l , а диаметр зерна d , то эффекты от проскальзывания пропорциональны $\frac{l}{d}$.

Модель на рис. 10.1, а эквивалентна схеме 10.1, б, а также схеме с пружиной и демпфером на рис. 10.1, в и электрической цепи рис. 10.1, г. Как на рис. 10.1, а вязкое сопротивление на каждом свободно скользящем участке длиной l пропорционально l , так и на рис. 10.1, в и г R пропорционально l . Из модели с пружиной и демпфером, аналогичной рис. 10.1, в, Зинер [459] рассчитал соотношение между эффективным модулем, внутренним трением и обратимой ползучестью. Характеристическими величинами служат нерелаксированный модуль G_u (наблюдаемый при температурах слишком низких для того, чтобы шло какое-нибудь граничное проскальзывание) и полностью релаксированный модуль G_r (наблюдаемый при столь высоких температурах, что за время эксперимента граничное проскальзывание осуществляется в полной мере). Соотношения между G_u , G_r и постоянными на рис. 10.1, а-г даны под рисунком.

Соотношение между путем проскальзывания одного кристалла по другому p и модулем можно вывести из рис. 10.1, б следующим образом. Положим, что зерна будут кубами со стороной d , см, а в направлении, показанном стрелкой, прикладывается касательное напряжение σ . Тогда упругий сдвиг цепи из x зерен должен быть

$$\frac{x \sigma d}{k_2},$$

где k_2 — модуль сдвига зерна. На x зерен имеется $(x-1)$ границ. Если средний путь скольжения по каждой границе p , то, принимая границы наклоненными к оси приложенного касательного напряжения в среднем на 45° , имеем полный сдвиг

$$\frac{x \sigma d}{k_2} + (x-1) \frac{p}{\sqrt{2}}.$$

Когда $x \gg 1$, сумма сдвигов в кристаллах и по границам равна $x \left(\frac{\sigma d}{k_2} + \frac{p}{\sqrt{2}} \right)$. Если k — наблюдаемый в действительности модуль, то

$$\frac{\sigma d}{k} = \frac{\sigma d}{k_2} + \frac{p}{\sqrt{2}},$$

что дает

$$p = \sqrt{2} \sigma d \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{k_2} \right). \quad (10.1)$$

В приложении в конце этой главы выведена серия аналогичных соотношений для цепи на рис. 10.1, г. Выделяются два случая:

1. Приложенное переменное напряжение вызывает в системе колебания с частотой $\frac{\omega}{2}$. Для этого случая получается:

$$p = \frac{\sqrt{2} \sigma d (G_r^{-1} - G_u^{-1})}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} = \frac{2 \sigma d Q^{-1}}{G_u (1 - Q^{-1})}; \quad (10.2)$$

$$v = \frac{dp}{dt} = \frac{\sqrt{2} \sigma d \omega (G_r^{-1} - G_u^{-1})}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}; \quad (10.3)$$

$$G_\omega = \frac{G_r (1 + \omega^2 \tau^2)}{1 + \frac{G_r}{G_u} \omega^2 \tau^2}; \quad (10.4)$$

$$Q^{-1} = \frac{(G_u - G_r) \omega \tau}{(G_u + G_r) \omega^2 \tau^2}, \quad (10.5)$$

где G_ω — наблюдаемый при частоте $\frac{\omega}{2\pi}$ эффективный модуль, определенный здесь как отношение напряжения к деформации, совпадающей по фазе с напряжением;

τ — время релаксации системы при постоянном напряжении. Оно эквивалентно RC_1 и пропорционально длине свободно скользящего участка границы l ;

Q^{-1} — внутреннее трение или затухание. Оно равно деформации, сдвинутой по фазе от напряжения на 90° , деленной на деформацию, совпадающую по фазе с приложенным напряжением¹. При $\omega\tau=1$ оно имеет максимум.

Когда ω очень мало, $G_\omega = G_r$, а уравнение (10.2) идентично уравнению (10.1). Скорость изменения G_ω с ω максимальна при $\omega\tau=1$.

2. Напряжение либо прикладывается внезапно (здесь соответствующая упругая деформация происходит мгновенно, но за ней следует ползучесть с убывающей скоростью, ибо по границам зерна идет проскальзывание), либо оно снимается внезапно после того, как деформация ползучести завершилась (здесь упругий возврат мгновенный, а за ним следует возврат ползучести). Скорость ползучести убывает в обоих случаях по экспоненте, но с разными постоянными времени. Выражения, связывающие p и время, даются уравнениями (10. в) и (10. г) в приложении.

Эти уравнения связывают p , G_u , G_r и Q^{-1} , но не определяют их абсолютных величин. Зинер [458], однако, получил независимое выражение релаксированного модуля G_r через другие упругие свойства материала. Поскольку зерна близки к сферическим, для упрощения задачи Зинер допускает, что полную релаксацию по всем границам математически можно представить, полагая, что никакие касательные напряжения не передаются через сферическую поверхность с диаметром, равным среднему размеру зерна. Пусть ось z будет осью нагружения, а X_x , Y_y и Z_z — напряжения вдоль x , y и z соответственно. Исходим из однородного упругого тела, не содержащего поверхностей релаксации. Задача решается в три этапа:

1. Пусть произведенная деформация U_1 соответствует однородному напряжению Z_z , X_x и Y_y равны нулю. U_1 состоит из продольного удлинения $\frac{Z_z}{E}$ (E — модуль Юнга) и поперечного пуассонова сжатия $\frac{\nu Z_z}{E}$ (ν — коэффициент Пуассона).

2. U_1 дает касательные напряжения на любой сферической поверхности. Произведем поэтому деформацию U_{II} , чтобы нейтрализовать эти касательные напряжения на поверхности сферы с диаметром, равным среднему диаметру зерна d .

3. Поскольку U_{II} вносит напряжения X_x и Y_y , произведем деформацию U_{III} , нейтрализующую их в среднем (по объему — *перев.*). Чтобы избежать появления на сферической поверхности

¹ Обозначение Q^{-1} взято из электроники, где оно представляет затухание колебательного контура.

диаметра d новых касательных напряжений, U_{III} должно быть гидростатическим растяжением. Определение деформации

$$U = U_I + U_{II} + U_{III}$$

будет решением задачи, ибо эта деформация соответствует продольному напряжению Z_z без результирующих поперечных напряжений и обеспечивает отсутствие касательных напряжений на сферической поверхности диаметра d . U_I , U_{II} и U_{III} можно рассчитать и получить U . По этому U рассчитывается средняя плотность энергии деформации W и $\bar{Z}_z$ — среднее напряжение вдоль оси z . Релаксированный модуль E_r получается тогда из соотношения

$$E_r = \frac{\bar{Z}_z^2}{2W}$$

Найдено, что релаксированный модуль

$$E_r = \frac{E_u(7+5\nu)}{2(7+\nu-5\nu^2)}, \quad (10.6)$$

где E_r и E_u означают релаксированный и нерелаксированный (соответственно) модуль Юнга. Для соответствующего релаксированного модуля сдвига G_r Ке дает [27]

$$G_r = \frac{2G_u(7+5\nu)}{5(7-4\nu)}. \quad (10.7)$$

Допущение о полной релаксации касательных напряжений на сферической поверхности связано с завышением истинной величины релаксации, а потому ведет к заниженной оценке G_r . Соответствующая поправка, вероятно, мала. Но если проскальзывание остановлено препятствиями, расположенными более плотно, чем ребра зерен, $\frac{G_u - G_r}{G_u}$ сокращается примерно в отношении $\frac{l}{d}$, где l — среднее расстояние между препятствиями (или $\frac{l^2}{d}$ — см. ниже), и это может быть существенным исправлением.

Из заданного уравнением (10.7) отношения $\frac{G_r}{G_u}$ для многих металлов найдено $\frac{G_r}{G_u} \approx \frac{2}{3}$. Пользуясь этим, можно из уравнений (10.2) и (10.5) или из данного в приложении (10.г) рассчитать максимальные значения p и Q^{-1} .

Если, например, воспользоваться уравнением (10.2) и принять

$\frac{G_r}{G_u} = 2/3$ и $G_u = 2,7 \cdot 10^{11}$ дин/см² (модуль сдвига, обычно принимаемый для алюминия), то расстояние p , на которое одно зерно скользит по другому, получается около 5 Å. Подстановка $\frac{G_r}{G_u} = 2/3$ в уравнение (10.4) дает $G = 0,8 G_u$ при $\omega\tau = 1$, т.е. при частоте, соответствующей максимуму Q^{-1} .

10.2. Результаты, полученные в экспериментах по Ке

Из материала, предназначенного для испытаний, готовится проволока. Ее подвешивают вертикально, и снизу к ней прикрепляют горизонтальный брус, чтобы получился крутильный маятник. Размеры проволоки и бруса выбраны так, чтобы получить удобную частоту собственных колебаний порядка 1гц. Действующий модуль пропорционален квадрату частоты, поэтому его относительная величина легко определяется. Внутреннее трение определяют, измеряя отношения амплитуд последовательных колебаний, когда маятник свободно колеблется. Касательное напряжение поверхности проволоки при максимальном закручивании обычно составляет несколько десятков грамм на 1 мм²*. Эксперимент другого типа заключается в приложении к проволоке крутящего момента и измерении следующей за начальной упругой деформацией ползучести при кручении как функции времени или в измерении возврата деформации ползучести после снятия напряжения.

Согласно предшествующей теории, определяемые в этих экспериментах величины, а именно — G_ω , Q^{-1} и кривые ползучести — не зависят от таких деталей эксперимента, как размеры

* Осевые напряжения от груза маятника обычно в несколько раз больше максимального касательного напряжения от скручивания. Значит, колебания около нулевого среднего напряжения имеют место только для тех немногих границ, которые параллельны оси проволоки, а для многих границ напряжение даже не может менять знак. После полного цикла, включающего нагрев до достаточно высокой температуры, иногда наблюдается остаточное удлинение образца, вызванное осевым напряжением, но тем не менее осевые напряжения обычно незначительны, так как увеличение осевого напряжения в несколько раз почти не влияет на получаемые результаты [460, 462]. Кроме того, данные опытов с горизонтальным медным стержнем при электромагнитном возбуждении (так что не было никаких нежелательных одноосных напряжений) [419] были в хорошем согласии с экспериментами на медном стержне с крутильным маятником [462]. Если правильно допущение, что у расположенных вдоль границ зерна препятствий имеют место только упругие деформации, то осевые напряжения не должны давать никакой разницы в изменении модуля и внутреннего трения или в обратной ползучести при кручении. По-видимому, наблюдаемое иногда остаточное удлинение происходит главным образом при температурах выше той, где имеет место пик Q^{-1} , хотя обсуждаемые далее факты указывают, что небольшое удлинение может быть еще при температурах вблизи этого пика.

проволоки или инерционный грузик. Это ясно для G_u и кривых деформация — время, поскольку они зависят прямо от отношения деформации проскальзывания к упругой. Это очевидно также и для Q^{-1} , если вспомнить, что Q^{-1} есть отношение деформации, сдвинутой по фазе на 90° , к деформации, совпадающей по фазе с напряжением. Предельные значения этих величин не зависят, таким образом, от величины зерна образца, поскольку, если размеры зерна увеличиваются, уменьшение числа границ точно компенсируется увеличением пути проскальзывания по каждой из них.

Сопротивление проскальзыванию (а с ним и время релаксации) сильно изменяется с температурой. Частота и время релаксации в уравнениях (10.2) — (10.5) всегда перемножаются, поэтому изменение температуры эквивалентно изменению частоты в чрезвычайно широком интервале, но экспериментально изменение температуры осуществляется проще. Поэтому значения модуля и Q^{-1} определяют в функции температуры.

а. СОГЛАСИЕ С ТЕОРИЕЙ

В ряде случаев экспериментальные данные довольно удовлетворительно совпадают с теоретическими расчетами. На рис. 10.2 приведены первые (по времени) данные Ке [27] об изменении с температурой $\frac{G_r}{G_u}$ и Q^{-1} в алюминии. Наблюдается

резкое уменьшение $\frac{G_r}{G_u}$ при той же температуре, что и пик Q^{-1} .

Эти результаты типичны и для других металлов. Для алюминия наблюдается хорошее количественное соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями отношения $\frac{G_r}{G_u}$

и деформации ползучести. Подстановка в уравнение (10.7) $\nu=0,35$ (значение коэффициента Пуассона для Al) дает $\frac{G_u - G_r}{G_u} = 0,36$, в то время как согласно рис. 10.2 выше температуры быстрого изменения G экспериментально обнаружено приблизительно не меняющееся значение около 0,33. Полная деформация ползучести, выраженная в долях упругой деформации, должна быть $\frac{G_u - G_r}{G_r}$, т. е. для алюминия 0,56; экспериментальное значение около 0,5. Кроме того, представляется правильным связывать обсуждаемые эффекты с границами зерна, поскольку на монокристаллах не обнаруживается ни резкий спад модуля с повышением температуры, ни наблюдаемый у поликристаллов пик внутреннего трения. На рис. 10.2 нанесены результаты для монокристаллов алюминия [27], показывающие

монотонное изменение с температурой. Монотонные кривые дают также монокристаллы¹ железа, меди и серебра и некоторых их сплавов, хотя на поликристаллических образцах обнаруживаются ожидаемые эффекты [462—465]. Также нет на монокристалльных образцах и деформации и возврата ползучести, имеющих место в поликристаллах [27, 462, 464, 465, 466].

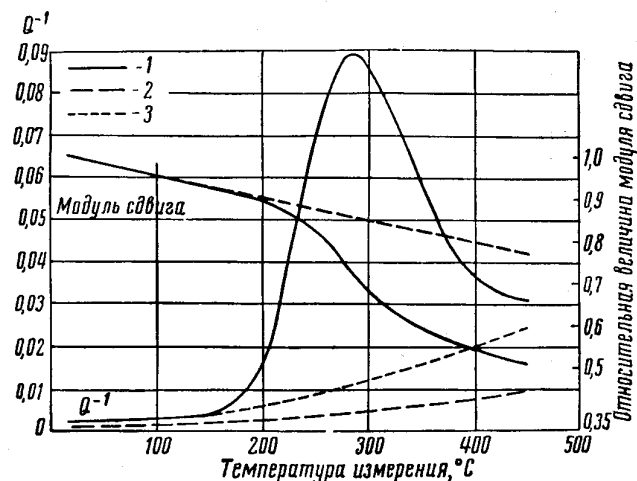


Рис. 10.2. Q^{-1} и относительный модуль сдвига для Al 99,99% (Ке):

1 — поликристалл; 2 — монокристалл; 3 — фон внутреннего трения [по оценке, см. параграф 10.2 (г)]

Теоретическое истолкование подтверждается, далее, тем, что по всем трем эффектам (по релаксации модуля, внутреннему трению и деформации ползучести) получается один и тот же температурный коэффициент времени релаксации [27]; так и должно быть, если в каждом из этих эффектов участвует один и тот же релаксационный процесс. Найдено, что эту температурную зависимость можно выразить экспонентой

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{H}{RT}}, \quad (10.8)$$

где H — кажущаяся энергия активации.

Но существуют два главных пункта расхождения с элементарной теорией. Эксперименты указывают, что вместо рассмат-

¹ Строго говоря, не монокристаллы, а проволоочные образцы, имеющие в сечении только одно зерно. В таких экспериментах их поведение подобно монокристаллам.

риваемого в теории одного времени релаксации в действительности имеет место чрезвычайно широкий диапазон времен релаксации.

На рис. 10.3 и 10.4 нанесены рассчитанные для одного времени релаксации значения $\frac{G_w}{G_r}$ и Q^{-1} (соответственно) в функции отложенного по оси абсцисс $\lg \omega \tau$; поскольку τ меняется с температурой, это эквивалентно построению в функции температуры при неизменной частоте. На рис. 10.5 нанесена в функции времени деформация ползучести, рассчитанная для

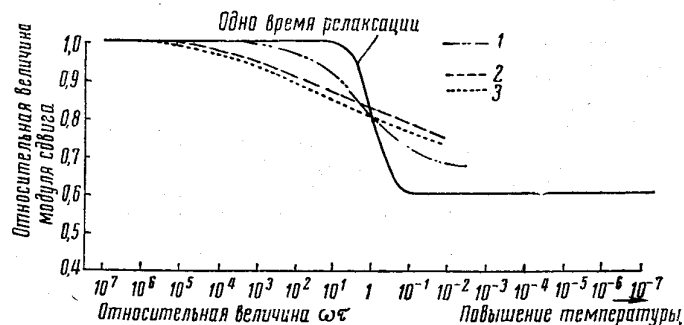


Рис. 10.3. Изменение $\frac{G_w}{G_r}$ с $\omega \tau$:

1 — Al (по [27] и [467]); 2 — Cu (по [465]); 3 — Al + 1.62% Mg (по [467])

одного времени релаксации. На рисунках приведены также экспериментальные кривые¹, показывающие, что изменения растягиваются на более широкий интервал $\omega \tau$ или времени, чем это следует из простейшей теории. Например, на рис. 10.3 и 10.4 изменения в алюминии растягиваются на интервал $\omega \tau$, в 10^4 раз больший, а в меди и сплавах Al-Mg — в 10^6 раз больший, чем для одного времени релаксации. Эти цифры определяют действительный диапазон времен релаксации в материале. Хотя эти диапазоны и велики, они кажутся приемлемыми, если иметь в виду, что время релаксации зависит от температуры через энергию активации. Вполне логично ожидать, что с изменением несопряженности решеток по границе эта энергия активации может меняться на небольшую величину, необходимую для получения наблюдаемого диапазона времен релаксации: для алюминия нужны колебания в ± 4000 кал/моль от экспериментально оп-

¹ Экспериментальные значения Q^{-1} на рис. 10.4 представляют разность между действительным значением и интерполированным фоном (пунктирная линия на рис. 10.2).

ределенной энергии активации в 32000 кал/моль [27]; для сплава Al-Mg — отклонения в ± 9000 кал/моль от экспериментального значения в 54000 кал/моль [467]. По-видимому, определяе-

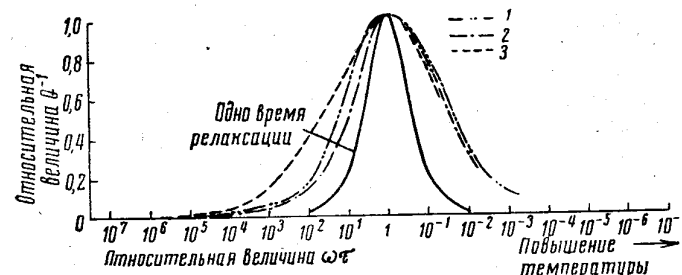


Рис. 10.4. Изменение Q^{-1} с $\omega \tau$. Экспериментальные кривые за вычетом фона внутреннего трения, т. е. собственно зернограничный пик:
1 — Al (по [27]) и Ag (по [464]); 2 — Cu (по [462]); 3 — Cu (по [465])

мая экспериментально энергия активации — наиболее широко распространенное среди множества границ значение.

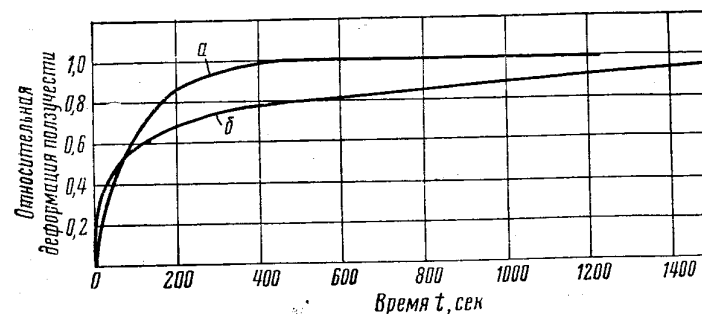


Рис. 10.5. Деформация ползучести в функции времени:

α — одно время релаксации (ползучесть = $1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$); β — Al при 200° (Ке)

Вследствие такого распределения времен релаксации при любой температуре возле пика Q^{-1} не все, а только часть границ будет находиться в условиях, соответствующих сильному рассеянию энергии. По одним проскальзывание протекает уже слишком легко, тогда как другие еще слишком жесткие. Поэтому значение пика Q^{-1} ниже, чем при одном времени релаксации. Эксперимент подтверждает это: для самого высокого из

найденных до сих пор пиков внутреннего трения $Q^{-1} = 0,08$. Такой пик имеет место в чистом алюминии, для которого $\frac{G_r}{G_u} = \frac{2}{3}$; соответствующее же значение Q^{-1} при одном времени релаксации по уравнению (10.5) равно $0,2^1$. На отношение $\frac{G_r}{G_u}$ это, конечно, не влияет, но переход от G_u к G_r более постепенный, чем предсказывают по одному времени релаксации. Подобным же образом и ползучесть распределяется на много большее время, хотя часть ее, связанная с границами с низкой энергией активации, протекает быстро.

Эксперименты по ползучести приводят к мысли о дальнейшем изменении простейшей теории: у вершин зерен, а может быть и у других препятствий наряду с упругой имеет место некоторая пластическая деформация. В экспериментах при любой скорости деформация при температурах в области пика Q^{-1} не будет асимптотически приближаться к пределу, как это предсказывала теория. Поскольку приложены касательные напряжения в несколько десятков грамм на 1 мм^2 , т. е. не намного ниже предела текучести монокристалла при комнатной температуре, концентрация напряжений у вершин зерна сможет вызвать пластическую деформацию зерен. Харпер² наблюдал, что напряжение $7,5 \text{ Г/мм}^2$ вызывает в бикристалле меди медленное незатухающее проскальзывание по границе зерна. Это говорит о том, что малые приложенные напряжения могут преодолевать упругое сопротивление препятствий проскальзыванию. Хотя в бикристаллах и нет никаких углов зерна, можно предполагать наличие вдоль границы неровностей, которые будут действовать до некоторой степени подобно вершинам зерна.

Теория указывает метод обобщенного представления результатов для Q^{-1} и G_u . Согласно уравнениям (10.4) и (10.5) G_u и Q^{-1} зависят от произведения частоты на время релаксации, т. е., если учесть уравнение (10.8), то это произведение будет (частота) $\times \tau_0 e^{\frac{H}{RT}}$.

Величина τ_0 пропорциональна величине зерна (если нет других существенных препятствий проскальзыванию, кроме вершин зерна). Отсюда, когда Q^{-1} или $\frac{G_r}{G_u}$ строится в функции произведения

$$(\text{частота}) \times (\text{величина зерна}) \times e^{\frac{H}{RT}}, \quad (10.9)$$

¹ Кестер, Бангерт и Ланг [468] обнаружили, что высота пика внутреннего трения в меди с уменьшением размеров зерна увеличивается, и предполагают, что с измельчением зерна увеличивается диапазон времен релаксации.

² Частное сообщение.

для всех частот и размеров зерна должна получаться одна кривая. Ке [469] нашел, что параметр (10.9) дает хорошую корреляцию, но Старр с сотрудниками [467] нашли, что корреляция лучше для параметра

$$(\text{частота}) \times (\text{величина зерна})^{1.86} \cdot e^{\frac{H}{RT}}.$$

Осложнения возникают, по-видимому, от различий в термической обработке, нужной для получения зерна разной величины.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ЧИСТЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В табл. 9.1 собраны значения Q^{-1} , энергия активации (H) и $\frac{G_r}{G_u}$ для чистых металлов. Значение пика Q^{-1} для алюминия более чем вдвое превышает соответствующие величины для любого другого металла (за исключением железа, для которого величина пика составляет около двух третей соответствующего значения для алюминия). Наблюдаемая разница может отчасти объясняться тем, что в других металлах времена релаксации размыты шире, чем в алюминии (см. рис. 10.3 и 10.4., например для меди). Вероятно, для других металлов и значения $\frac{G_u - G_r}{G_u}$

также меньше, чем для алюминия. В этом трудно быть уверенным, ибо зачастую сомнительно, доведен ли эксперимент до достаточно высокой температуры, чтобы обеспечить полную релаксацию, и до достаточно низкой температуры, чтобы получить надежную температурную зависимость G_u , которую можно экстраполировать на высокие температуры для определения $\frac{G_r}{G_u}$. Однако из известных значений $\frac{G_r}{G_u}$ нет ни одного, которое было бы столь низким, как у алюминия (около двух третей). Это указывает на то, что расстояния между препятствиями проскальзыванию во всех металлах меньше, чем в алюминии, а это значит что определяемое расстояние обусловлено либо впадинами в границах зерна, либо частицами выделения, которые также будут снижать пик Q^{-1} . В пользу этого говорит обнаруженный Кестером, Бангертом и Лангом [468] следующий факт: наклеп рекристаллизованной меди понижает пик внутреннего трения; после обжатия на величину более 10% этот пик вообще нельзя обнаружить. Это указывает на то, что холодная деформация делает границы шероховатыми и препятствует проскальзыванию.

Своеобразный результат получен Маршем и Холлом [470] на золоте: на кривой Q^{-1} в функции температуры был двойной пик.

Два пика наблюдались у чистого материала, но не у загрязненного; их относительная «мощность» зависела от температуры отжига. Марш и Холл предполагают, что двойной пик был результатом наличия двух преимущественных ориентаций и, таким образом, границы зерна делились на две группы, различавшиеся по несопряженности решеток, а поэтому и по энергии активации скольжения.

Таблица 10.1

Величина Q^{-1} , энергия активации (H)
и $\frac{G_r}{G_u}$ из экспериментов по Ке

Металл	Суммарный пик Q^{-1}	Чистый* пик Q^{-1}	H для пика Q^{-1} , кал/моль	$\frac{G_r}{G_u}$	Источник
Al (99,991%)	0,09	0,08	32 000	0,67	[469]
Cu (99,999%)	0,048	0,032	—	—	[40]
Cu "бескислородная высокая проводимость", . .	0,027	0,022	33 000	—	[462]
Cu (99,998%)	0,048	0,035	37 000	—	[465]
Cu (электролитическая, 99,7%)	—	от 0,053 до 0,013**	32 000	—	[468]
Ag (спектрально чистое)	0,014	0,004	22 000	—	[464]
Au (99,998%)	{0,032 0,033}	{0,026 0,022}	{34 500 58 000}	≈ 0,8	[470]
Fe (пурон)	0,064	0,049	85 000	—	[463]
Mg	0,056	0,036	—	≈ 0,75	[460]
Sn (химически чистое 99,99%)	0,0023	0,0015	19 000	≈ 0,86	[461]

* См. §10.2 (г).

** Снижается с увеличением размеров зерна.

в. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Кажется очевидным, что частицы выделений, которые в процессе проскальзывания не перерезаются, должны скреплять кристаллы. Тогда скольжение происходит в промежутках между частицами. Если среднее расстояние между частицами l , то на каждую частицу приходится напряжение, релаксированное на площади l^2 , и в уравнениях (10.1) — (10.9) параметр d (равный величине зерна) должен быть заменен на выражение (константа $\times l^2$). В результате $\frac{G_u - G_r}{G_u}$ уменьшится в отношении

константа $\times l^2$. Примерно на тот же множитель должно [по уравнению (10.5)] сократиться значение пика Q^{-1} . Если подставить в выражение (10.9) вместо величины зерна значение (константа $\times l^2$), то температура, при которой имеет место пик Q^{-1} и быстрое падение G_u , должна также понижаться.

Есть доказательства, что такие эффекты происходят в связи с наличием частиц выделений. Ке [460] нашел, что добавление к чистому алюминию примесей понижает высоту пика Q^{-1} и его температуру (прочие условия оставались неизменными). Пирсон [462] обнаружил такое же различие между чистой медью и медью, насыщенной кислородом при нагревании на воздухе. Гиббонс [471] нашел большую разницу между кривыми внутреннего трения двух образцов железа высокой чистоты, полученных разными методами. Кривые Пирсона для чистой меди и для меди, насыщенной кислородом, приведены на рис. 10.6*.

Соответствующее влияние примесей на температуру и высоту пика Q^{-1} не согласуется с простейшей моделью. Для меди, насыщенной кислородом, пик имеет место при 227°C по сравнению с 300°C для чистой меди. Используя выражение (10.9) и значение $H = 33000$ кал/моль для связанной с пиком Q^{-1} энергии активации (см. табл. 10.1), получаем отношение

$$\frac{(\text{константа} \times l^2)}{d} = \frac{1}{60}.$$

Экспериментальное значение $\frac{G_u - G_r}{G_u}$ может сократиться в отношении, близком к приведенному, но высота пика Q^{-1} составляет еще одну треть от значения для бескислородной меди. Подобное же различие во влиянии примесей на модуль и на внутреннее трение нашел Ке. Отношение, рассчитанное из наблюдавшегося смещения пика Q^{-1} по температуре, для насыщенной кислородом меди [40] было 1:12, а пик Q^{-1} уменьшался только в отношении 1:4; для технического алюминия [460] (алюминий 2S) при сравнении с чистым эти цифры были соответственно 1:13 и 1:3.

Судя по данным, приведенным на рис. 10.6, объяснение может быть в том, что примеси сильно сокращают действующий диапазон времен релаксации, вероятно, потому, что сужается действующий диапазон энергий активации.

* Ни в одном из перечисленных сообщений нет таких данных металлографического анализа, которые могли бы подтвердить предположения о наличии выделений по границам зерна; однако в экспериментах Пирсона окисные выделения, вероятно, существовали, поскольку растворимость кислорода в меди достаточно низка.

Далее, $\frac{G_u - G_r}{G_u}$ — функция $\int_0^\infty Q^{-1} d\tau$ (т. е. площади под кривой Q^{-1} , когда по оси абсцисс, где отложено время релаксации τ , шкала линейная). Такое построение чрезвычайно растягивает кривую по сравнению с обычным графиком, когда по оси абсцисс отложена температура. Если действующий диапазон времен релаксации намного сокращается, сильно уменьшается находящаяся под кривой площадь, а значит и $\frac{G_u - G_r}{G_u}$, без того, чтобы примерно столь же сильно снизился пик Q^{-1} .

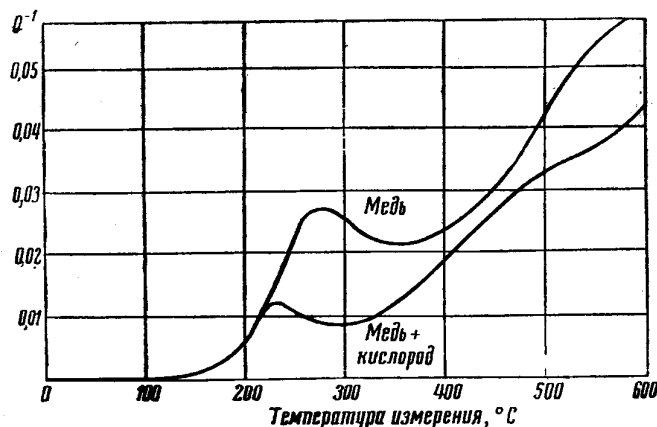


Рис. 10.6. Изменение внутреннего трения для меди и для меди, насыщенной кислородом (Пирсон)

Отсюда вывод: внутреннее трение может быть более тонким индикатором релаксационных эффектов, чем изменение модуля.

Было найдено, что легирование, осуществляемое в пределах твердого раствора, подавляет пик Q^{-1} , характерный для чистого металла, и дает новый пик при более высокой или более низкой температуре. Пример (по Пирсону) приведен на рис. 10.7, где пунктирная кривая показывает изменение Q^{-1} с температурой меди, а сплошная кривая — для твердого раствора Cu-Ge. С увеличением содержания легирующего элемента первоначальный пик не сдвигается плавно к новой температуре, а постепенно убывает по высоте при неизменной температуре. В это время равномерно растет высота второго пика, а соответствующая ему температура с увеличением содержания легирующего элемента несколько понижается. Легирующий элемент явно подавляет первоначальную релаксацию

и вызывает новую. Пирсон для ряда элементов, добавляемых к меди [462] и серебру [464], во всех случаях нашел такой эффект. Было достаточно добавить приблизительно 1% (атомн.) растворенного элемента, чтобы полностью подавить пик чистого металла. Как показывает нижняя кривая рис. 10.7, новый пик практически устраняется, если зерно вырастет до размера, когда оно становится одной величины с диаметром проволочного образца. Поэтому Пирсон заключил, что новый пик тоже обусловлен зернограничными явлениями. Кроме того, чем больше разница в атомных диаметрах, тем эффективнее влияет растворенный элемент. Это находится в согласии с представлением, что определяющим фактором является концентрация по границам зерна. Ке [419] нашел, что висмут в меди дает новый пик при более низкой температуре, чем в чистой меди. Пик чистой меди не устранялся, но снижался примерно до трех четвертей от своего значения в чистом металле, наверное потому, что из исследовавшихся концентраций висмута максимальная была всего 0,003% (атомн.).

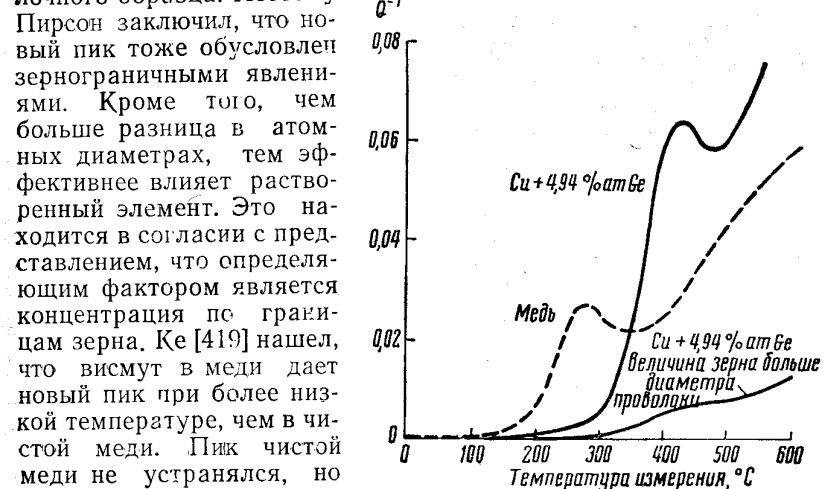


Рис. 10.7. Влияние растворимого легирующего элемента (Пирсон)

Старр с сотрудниками [467] изучали влияние нескольких элементов (в количествах, растворимых при температурах эксперимента) на величину $\frac{G_w}{G_u}$

в алюминии. Отношение $\frac{G_w}{G_u}$ не выявляет влияния малых добавок столь чувствительно, как Q^{-1} ; этим можно объяснить, почему Старр и др. не нашли (кроме экспериментов с магнием) практически никаких эффектов. Магний был един-

* Ке на своих сплавах Cu-Bi измерял не только Q^{-1} , но и $\frac{G_r}{G_u}$, и хотя на кривых Q^{-1} в функции температуры эффекты были вполне четкими, они не были явно заметны на кривой $\frac{G_r}{G_u}$ в функции температуры.

ственным элементом, добавки которого составляли более 1% (атомн.), и он обладал наибольшей для изучавшихся элементов разницей в атомных диаметрах. Влияние магния заключалось, как показано на рис. 10.3, в сильном расширении полосы релаксации (что увеличивало измеряемую энергию активации) и, как видно, в сдвиге вверх температуры точки перегиба $\frac{G_r}{G_u}$

(соответствующей температуре пика Q^{-1}). Эти результаты могут быть связаны с наличием нового релаксационного процесса, температурный интервал которого перекрывает первоначальную релаксацию настолько, чтобы не наблюдалось двух отдельных пиков.

г. ФОН РЕЛАКСАЦИИ

Обсуждавшиеся до сих пор зернограничные эффекты накладываются на фоновый релаксационный процесс, который проявляется при температурах выше пика Q^{-1} в виде нового подъема внутреннего трения и продолжающегося непрерывного спада $\frac{G_w}{G_u}$. Новый подъем внутреннего трения показан на рис. 10.6 и 10.7. Короткий пик на рис. 10.2 представляет попытку интерполировать фон внутреннего трения на область пика Q^{-1} *. В фон релаксации существенный вклад могут давать процессы в объеме зерна, поскольку, как показывают кривые рис. 10.2, их влияние явно наблюдается и в монокристаллах. Кроме того, эффекты фона и в моно- и в поликристаллических образцах усиливаются холодной деформацией. Так же влияют и частицы выделения в поликристаллических образцах. Когда пик от зернограничного скольжения подавляется примесями, фон внутреннего трения заметно не меняется [460]. Однако фон внутреннего трения в монокристалле, видимо, всегда, как и на рис. 10.2, будет меньше, чем в соответствующем поликристалле. Это согласуется с предположением Зинера [459], по которому одной из причин возникновения фона внутреннего трения служит пластическая деформация у вершин зерен, вызванная концентрацией напряжений по концам скользящей границы.

д. ВЯЗКОСТЬ ГРАНИЦ ЗЕРНА

Если под действием касательного напряжения S кристаллы, прилегающие к границе толщиной t , двигаются одни отно-

* В табл. 10.1 дано суммарное и чистое значение пика Q^{-1} , полученное вычитанием интерполированного фона внутреннего трения.

сительно других со скоростью v , то эффективная вязкость границы зерна

$$\eta = \frac{St}{v}.$$

Если подставить $v = \frac{dp}{dt}$ из уравнения (10.3), получим * при $\omega t = 1$

$$\eta = \frac{G_u t}{\omega d \left(\frac{G_u}{G_r} - 1 \right)}. \quad (10.10)$$

В формулу входит величина ω , при которой имеет место пик внутреннего трения или наиболее крутое падение $\frac{G_w}{G_u}$.

Определенное таким образом значение η при данной температуре можно экстраполировать к точке плавления, пользуясь энергией активации зернограничного скольжения:

$$\eta_T = \eta_0 e^{-\frac{H}{RT}}. \quad (10.11)$$

Ке [27] впервые указал на имеющую большое значение близость этих экстраполированных значений к вязкости жидкости вблизи точки плавления. Это подтверждает представления о сродстве между границей с большим углом и слоем жидкости толщиной в несколько атомов; в табл. 10.2 приведены некоторые сопоставления. (Вязкость границ зерна рассчитана по уравнению (10.10) в допущении, что толщина границы зерна $t = 3$ атомным диаметром, а $\frac{G_u}{G_r}$ имеет приближенное теоретическое значение 1,5).

Как указывалось в гл. II, этот результат послужил основанием для математической разработки модели «островков». Однако предсказанные этой теорией действующие скорости проскальзывания значительно выше выведенных при обработке экспериментальных данных Ке. Предсказания «островковой» модели можно сопоставить с результатами опытов на крутильном маятнике следующим образом: скорость проскальзывания v связана с приложенным напряжением и температурой T через множитель пропорциональности A :

$$v = A \sigma e^{-\frac{H}{RT}}. \quad (10.12)$$

* Ке [460] дает приближенное выражение $\eta = \frac{G_u t}{8df}$, где $f = \frac{\omega}{2\pi}$. Поскольку он принимает толщину границы равной 1 атомному диаметру, его формула дает η примерно в 8 раз меньше рассчитанного из уравнения (10.10), в котором t равно 3 атомным диаметрам.

Таблица 10.2

Сравнение вязкости жидкости и вязкости границы зерна вблизи точки плавления

Металл	Вязкость, пуазы		Источник
	граница зерна	жидкость	
Al	0,08	0,06	[27]
Sn	0,03*	0,02	[461]
Cu	0,18	0,034	[462]
Ag	0,005	0,037**	[464]

* Оценка по формуле Ке (см. примечание на стр. 255) при толщине границы в 3 атомных диаметра.

** Оценка по уравнению Андраде [472].

Для островковой модели значение A по уравнению (2.1) будет:

$$A = \frac{2\sqrt{b^4 n}}{kT} e^{\frac{nL}{kT_{пл}}}. \quad (10.13)$$

(Обозначения объясняются в гл. II; $nL = H$, где H — экспериментально определенная энергия активации). В эксперименте Ке при температуре пика внутреннего трения T_1 , где $\omega\tau = 1$, скорость проскальзывания дается уравнением (10.3) в виде:

$$v_{T_1} = \frac{\sigma\omega d}{G_u} \left(\frac{G_u}{G_r} - 1 \right). \quad (10.14)$$

Приравняв правые части уравнений (10.12) и (10.14), имеем значение множителя пропорциональности, получаемое из эксперимента по Ке:

$$A = \frac{\omega d}{G_u} e^{-\frac{H}{RT_1}} \left(\frac{G_u}{G_r} - 1 \right). \quad (10.15)$$

С помощью уравнения (10.5) A можно также выразить через величину пика Q^{-1} , используя то обстоятельство, что при температуре пика $\omega\tau = 1$. Значения A , полученные из уравнений (10.13) и (10.15), сопоставляются в табл. 10.3. Поскольку экспериментальное значение $\frac{G_u}{G_r}$ и значение пика Q^{-1} неопределенны, для вывода A по уравнению (10.5) принято

Таблица 10.3

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений A , $\frac{\text{см/сек}}{\text{дин/см}^2}$

Металл	$(nL = H)$	$A_{\text{расч}}$	$A_{\text{экспер}}$	Метод	Автор
Al	14,6	$3,0 \cdot 10^4$	11,2	Внутреннее трение	Ке
Al	13,6	$7,6 \cdot 10^3$	0,9	Релаксация модуля сдвига	»
Al	16,2	$1,9 \cdot 10^9$	6,4	То же	Старр и др.
Al + 1,62% Mg	22,9	$1,4 \cdot 10^{13}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	» »	»
Cu	12,4	28	1,0	Внутреннее трение	Пирсон и др.
Ag	7,8	0,9	$4 \cdot 10^{-2}$	То же	»

Примечание. $A_{\text{расч}}$ вычислено из уравнения (10.13); $A_{\text{экспер}}$ вычислено из уравнения (10.15).

приблизенно теоретическое значение $\frac{G_u}{G_r} = \frac{3}{2}$ (или $Q_{\text{пик}}^{-1} = 0,2$). Оно фигурирует в уравнении (10.15) вместе с температурой T_1 , при которой $\frac{G_\omega}{G_u} = 0,8$ (или наблюдается пик внутреннего трения).

Все теоретические значения много больше экспериментальных.

10.3. Проскальзывание в бикристаллах и поликристаллах

В бикристаллах и поликристаллах можно изучать проскальзывание, наблюдая смещения на первоначально полированной поверхности. Минимальное смещение, которое можно обнаружить, — между 10^2 и 10^5 Å, в зависимости от деталей экспериментальной техники, что намного больше, чем в опытах Ке. Поэтому наблюдаемые эффекты уже не могут определяться преимущественно упругой деформацией у вершин зерен и других неровностей границы.

Найдено, что скорость проскальзывания меняется со временем, а стало быть и с пройденным расстоянием. Изменения во времени одного типа показаны на рис. 10.8 (по Паттику и Кингу [350]; путь скольжения представлен в функции времени).

Приведенные кривые вначале прямолинейны — скорость скольжения постоянна. Далее скорость убывает. Длина линейного участка была в этих экспериментах переменной. Находили также и изменения менее правильных типов. Как показали Кинг и Паттик, прямолинейному участку кривой предшествует иногда более круто изогнутый короткий отрезок. Это означает, что первоначаль-

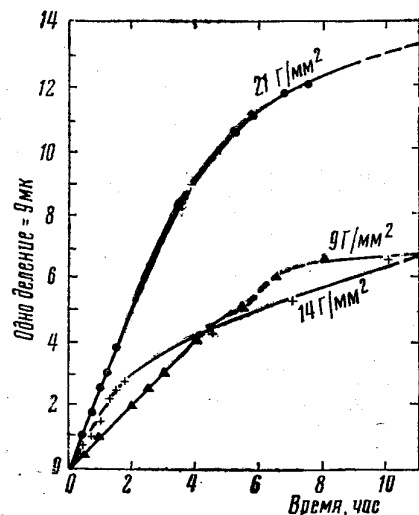


Рис. 10.8. Соотношение между расстоянием проскальзывания и временем, найденное в экспериментах с бикристаллами (олово при 220°, Паттик и Кинг)

нально скорость скольжения была больше и снижалась до скорости, соответствующей прямолинейному участку кривой. Райнс [473], работая на алюминии при таких условиях, что проскальзывание шло со скоростью 20—50 мк за 1000 час, получал всегда прерывистые кривые, подобные показанным на рис. 10.9. Несколько таких кривых, снятых в идентичных условиях, после усреднения дают плавную кривую, демонстрирующую непрерывное снижение скорости от начала опыта, пропорциональное выражению: (время)^{1/3}. Паттик и Кинг на олове в ряде опытов получали такие кривые; условия были таковы, что скорость проскальзывания была порядка 100 мк в 10 час., т. е. гораздо больше, чем в опытах Райнса. На рис. 10.9 показано, что перед началом проскальзывания есть инкубационный период, длительность которого уменьшается с увеличением температуры, напряжения и разориентировки по границе. Паттик и Кинг инкубационного периода не наблюдали. Харпер нашел в ходе кривых неравномерности другого рода. Измеряя методом многолучевой интерферометрии проскальзывание в разных точках вдоль границы медного бикристалла, он нашел, что величина этого проскальзывания менялась вдоль границы на несколько сот ангстрем. «Период» этого изменения по длине границы был в среднем в несколько сот микрон, так что в прилегающих участках кристаллов сдвиг параллельно границе составлял около 10⁻⁴. Это более чем в 10² больше упругого сдвига от приложенного напряжения в 10 Г/мм². Значит, в этих участках кристаллов должна была

пройти пластическая деформация. При продолжении опыта локальные максимумы и минимумы проскальзывания перемещались вдоль границы в новые положения, хотя средняя «длина волны» и «амплитуда» этих отклонений заметно не менялись.

Влияние некоторых переменных опыта было изучено количественно. Найдено, что средняя скорость проскальзывания меняется с температурой экспоненциально. Рассчитанная энергия

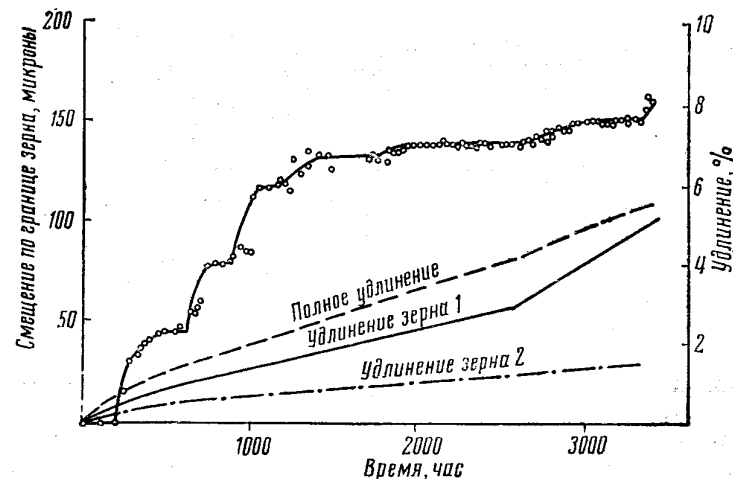


Рис. 10.9. Соотношение между расстоянием проскальзывания и временем, найденное в экспериментах с бикристаллами (алюминий при 300°, касательное напряжение 70 Г/мм²). Соответствующие удлинения каждого зерна бикристалла и суммарное удлинение (включая вклад границы зерен) даны в процентах. Опыт окончился транскристаллитным разрушением зерна 1. (Райнс)

активации сходна с энергией, найденной в опытах по Ке (для трех металлов — алюминия, олова и меди, испытанных обоими методами). Эти энергии активации даны в табл. 10.4.

Паттик и Кинг сообщают, что в тех опытах, где был период линейного изменения смещения во времени (рис. 10.8) скорость проскальзывания на линейном участке была пропорциональна приложенному напряжению. Райнс нашел, однако, что скорость в зависимости от напряжения меняется по логарифмической зависимости (очень грубо); он изучал также влияние изменения разориентировки по границе. Обозначая через θ угол между действующими (в кристалле) направлениями скольжения в двух зернах, а через ϕ — угол между следами их плоскостей на плоскости границы, он нашел, что скорость проскальзывания была приблизительно пропорциональна $(\theta + \phi)$, возрастая с ве-

личинной несопряженности решеток. Результаты Харпера подкрепляют это заключение: он нашел, что при сходных внешних

Таблица 10.4
Сопоставление энергий активации, кал/моль

Металл	Опыт по Ке	Бикристалл
Al	32000 (Ке)	40000 (Райнс*) 37000** (Дори [475] и [474])
Sn	19000 (Розерхэм и др.) [461]	19200 (Паттик и Кинг)
Cu	33000 (Пирсон)	31000 (Харпер)

* Выведено [474] из измерений Райнса.
** Поликристалл, см. ниже.

условиях скорость проскальзывания по границе с большим углом была примерно в 10 раз больше, чем с малым углом¹.

Были выполнены некоторые количественные измерения проскальзывания по границам зерна на поликристаллах². В основном результаты похожи на полученные на бикристаллах. Чжан Син-чин и Грант [476], проводя на алюминии последовательные измерения в одних и тех же фиксированных точках, обнаружили прерывистое скольжение, подобное изображенному на рис. 10.9. Мак Лин и Фармер [288, 323, 478], усредняя смещения по многим границам, получили для нескольких металлов сглаженные

¹ Граница симметричная, наклонная, с разориентировкой в 13,5° относительно нормали к плоскости скольжения.

² Большинство измерений делалось прямо на поверхности с использованием базовых отметок или интерферометрии. Чтобы найти какое-либо применение этим результатам, надо допустить, что внутри образца происходят те же изменения, что и на поверхности. Это допущение, вероятно, надежно для бикристаллов, но не столь несомненно для поликристаллов. Рачингер [477], измеряя форму зерен до и после ползучести, нашел, что в алюминии поверхностные зерна удлиняются больше, чем внутренние. Отсюда он заключил, что у поверхности проскальзывание меньше, чем внутри. Но в этом методе пренебрегают миграцией границ, что ведет к ошибочным результатам, если миграция идет в направлении скругления границ. Надо отметить, что для применявшихся температур миграция осуществлялась достаточно широко. Поскольку измерения на поверхности дают согласующиеся данные, здесь и в следующем параграфе допускается, что результаты в основном правильны и для всего объема образца. Следует, однако, помнить, что это не доказано.

кривые, подобные тем, какие получились при усреднении многих экспериментов с бикристаллами (причем каждый эксперимент отдельно обнаруживал прерывистое проскальзывание). Дори [475] нашел, что энергии активации проскальзывания для поликристаллов алюминия, для бикристаллов алюминия и для алюминия в опытах Ке сходны; это значение включено в табл. 10.4. Начальные скорости проскальзывания в бикристаллах¹ и поликристаллах [478] меди как будто одинаковы, хотя нет достаточно данных, чтобы провести детальное сравнение.

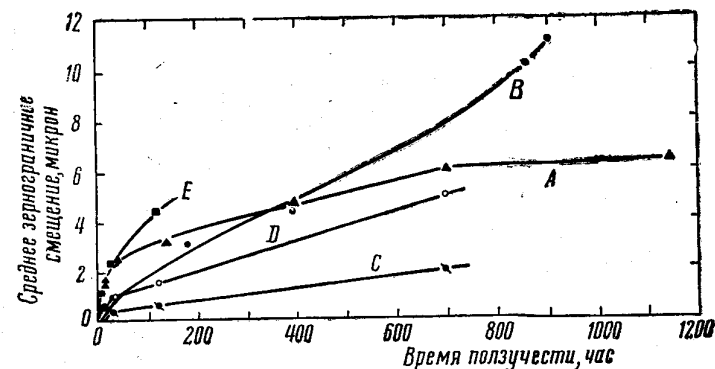


Рис. 10.10. Зернограницное смещение в функции времени для поликристаллических образцов (алюминий при 200°). Даны растягивающие напряжения (Мак Лин):

A — 0,8 кг/мм², 1 зерно/мм; B — 0,8 кг/мм², 9,25 зерен/мм; C — 0,5 кг/мм², 4,5 зерен/мм; D — 0,8 кг/мм², 4,5 зерен/мм; E — 1,2 кг/мм², 4,5 зерен/мм

Главное различие в поведении между бикристаллами и поликристаллами в том, что в поликристаллах проскальзывание со временем (а значит, и с величиной смещения) затухает гораздо быстрее. Например, проскальзывание под действием касательного напряжения $3,6 \cdot 10^6$ дин/см² за 100 час. при 400° в бикристалле [473] алюминия было около 120 мк по сравнению с проскальзыванием около 1 мк в поликристалле алюминия [340]. Но в крупнозернистом образце алюминия замедление было более заметным, чем в мелкозернистом [288] (путь проскальзывания в функции времени показывают кривые A и B на рис. 10.10). Хотя начальная скорость в крупнозернистом образце выше (примерно пропорционально отношению размеров зерна — как 9,25 : 1), она снижается так быстро, что становится в конце концов ниже, чем в мелкозернистом. На рис. 10.10 показаны также три кривые (C, D и E) для образцов с зерном промежуточной

¹ Харпер, см. выше.

величины при разных напряжениях. (Две серии кривых нельзя точно сравнить из-за различий в методике эксперимента). Хотя начальная скорость, полученная из крупномасштабного графика, была приблизительно пропорциональна напряжению, по прошествии длительного времени скорость проскальзывания меняется быстрее, чем это следовало бы при пропорциональной зависимости от напряжения.

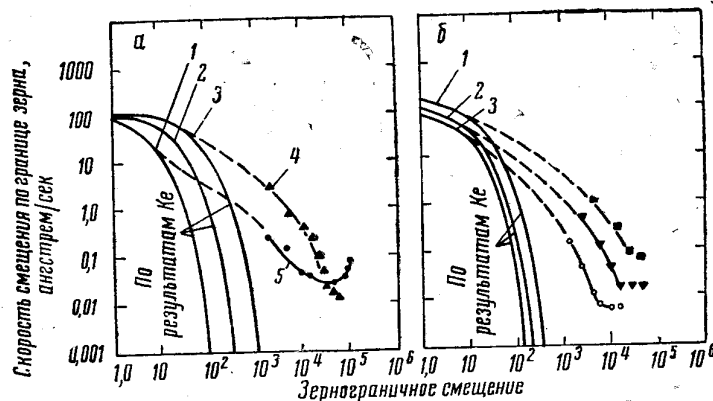


Рис. 10.11. Скорость проскальзывания по границам зерна в алюминии, полученная в экспериментах с ползучестью при кручении, измеренная на поликристаллах при 200° (Мак Лин):

а — образцы с зерном разной величины: 1 — 10; 2 — 3,5; 3 — 1; 4 — 1; 5 — 9,5 зерен/мм²; б — материал (4,5 зерен/мм²) при разных напряжениях: 1 — 1,2 кг/мм²; 2 — 0,8 кг/мм²; 3 — 0,5 кг/мм²

Сопоставление проскальзывания в поликристаллах с кривыми ползучести при кручении¹ алюминия приводит к модели смещения, прорывающего упругое сопротивление проскальзыванию [288]. Мгновенную скорость проскальзывания можно получить прямо из опыта по ползучести при кручении, если допустить, что наблюдаемая ползучесть обусловлена проскальзыванием по границам зерна. Соответствующее сопоставление сделано на рис. 10.11. Здесь мгновенная скорость проскальзывания отложена в функции пути скольжения. Кривые с нанесенными точками представляют результаты, найденные для поликристаллов. Кривые без точек — из опытов с ползучестью при кручении [27], но с ординатой и абсциссой, увеличенными пропорционально напряжению, чтобы показать, какие результаты должны получиться при том напряжении, которое было в экспериментах с поликристаллами, если упругое сопротивление

¹ По Ке, т. е. при низких напряжениях (прим. перев.).

ние не было бы прервано. По этим кривым начальная скорость проскальзывания оказывается примерно в 100 раз больше самой высокой скорости, измеренной на поликристаллических образцах, но она быстро падает — в силу принятого допущения о преимущественно упругом сопротивлении проскальзыванию. Кривые для поликристалла лежат справа; их положение согласуется с представлением о том, что при определенном зернограницном смещении упругое сопротивление у вершин и выступов зерен прорывается. Слияние соответствующих кривых для поликристаллов и для ползучести при кручении указывает, что это упругое сопротивление преодолевается при смещениях между 10 и 100 Å*.

Исследование [350] влияния некоторых растворимых элементов на скорость проскальзывания в поликристаллах алюминия показало, что медь и магний сильно снижают скорость, а цинк — несколько повышает ее.

* Используя уравнение (10.12) или (10.14), можно сравнить непосредственно наблюдавшиеся скорости проскальзывания с рассчитанными по внутреннему трению или по релаксации модуля сдвига. Поскольку эти уравнения предполагают одно время релаксации, они дают некоторую среднюю скорость проскальзывания. (Графики, построенные по ползучести при кручении, как на рис. 10.11, неизбежно учитывают весь действующий диапазон времен релаксации. Поэтому они дают начальную скорость больше средней, получаемой из уравнений).

Ниже сопоставляются скорости проскальзывания, полученные из уравнения 10.12 (значения H и A взяты из табл. 10.1 и 10.3 соответственно), и начальные скорости, которые представляют средние значения за первые 1000 Å смещения или около того, измеренные на поликристаллах алюминия и меди. Скорости проскальзывания рассчитаны для напряжения 1 дин/см² в предположении линейной зависимости от напряжения и выражены в см/сек.

	Al при 200°C	Si при 400°C
Опыты Ке	2,2 · 10 ⁻¹⁵	5 · 10 ⁻¹¹
Непосредственное наблюдение на поликристалле	1 · 10 ⁻¹⁵	2,5 · 10 ⁻¹⁵
	(1 зерно/мм)	
	0,1 · 10 ⁻¹⁵	
	(9,25 зерен/мм)	

Для алюминия эти две скорости близки, наверно, в связи с упомянутым выше усреднением. Но для меди непосредственно наблюдаемые скорости много меньше скоростей по Ке. Это говорит о том, что на графике, подобном рис. 10.11, точка встречи кривых непосредственно наблюдаемого проскальзывания с кривыми ползучести при кручении лежит гораздо ниже, чем для алюминия. Следовательно, у меди либо шире диапазон времен релаксации, либо упругое сопротивление поддерживается до больших смещений. Выше указывалось, что кривые на рис. 10.3 и 10.4 указывают на более широкое размытие времен релаксации в меди по сравнению с алюминием.

Некоторые опубликованные данные для бикристаллов алюминия [323] и олова [473] дают начальные скорости много ниже (для олова, например, в 10⁶ раз), чем рассчитано по Ке. Такое большое расхождение, вероятно, связано с тем, что начальная скорость усреднялась до больших смещений.

10. 4. Механизм проскальзывания

Модель островков наводит на мысль, что в опытах Ке (с малой амплитудой проскальзывания) скорость проскальзывания контролируется собственной «вязкостью» границы зерна, хотя рассчитанные из этой модели скорости слишком высоки (табл. 10.3). Меньшие скорости проскальзывания, в более крупном масштабе наблюдаемые непосредственно на бикристаллах и поликристаллах, согласуются с представлением, что неровности границы хорошо противодействуют проскальзыванию. Можно рассмотреть три случая, соответствующих разным контролирующим процессам:

а. Неровности границы в направлении проскальзывания настолько длинны, что в действительности проскальзывание зависит от сдвига пластины кристалла. Тогда температурная зависимость проскальзывания такая же, как для ползучести в этом слое.

б. Миграция устраняет неровности вплоть до получения плоской границы. Обычно, когда имеет место проскальзывание, можно наблюдать и миграцию, однако можно возразить, что энергия активации миграции обычно гораздо больше, чем проскальзывания. Как отмечалось в § 9.7, при измерении проскальзывания и миграции в поликристаллах алюминия было найдено, что энергия активации миграции на 9000 кал/моль выше, чем для проскальзывания.

в. Неровности границы в направлении проскальзывания короткие, и они срезаются, когда концентрация напряжений на них, создаваемая проскальзыванием по Ке, достигнет достаточной величины. Как только одна неровность срезана, концентрация напряжений у следующей становится еще больше, и так далее, так что первый срез вполне определенно дает дорогу остальным. Управляющим фактором будет скорость создания концентрации напряжений, поэтому измеренная энергия активации будет такой, как для проскальзывания по Ке. Это согласуется с тем, что энергии активации для большого проскальзывания в алюминии, олове и меди такие же, как получаются из опытов по Ке (см. табл. 10.4). Неясно, однако, как этот механизм определяет наблюдаемую низкую скорость проскальзывания.

При любом из этих механизмов скорость может снижаться в процессе проскальзывания из-за влияния более крупных неровностей. При этом случай (в) превращается, вероятно, в (а) или (б). При низкой температуре кристаллы еще могут пластически деформироваться, но проскальзывание уже не идет. Этот факт означает, видимо, что есть диапазон температур, когда проскальзывания на большие расстояния контролируются вязкостью. Тогда (а) основывается на допущении, что повышение температуры

снижает «вязкость» сильнее, чем сопротивление кристалла деформации, в то время как (б) — на том, что рост температуры снижает вязкость больше, чем ускоряет миграцию. Тогда выше некоторой температуры определяющим фактором становится сопротивление неровностей, и скорость проскальзывания контролируется объемной ползучестью или миграцией границ. Если эти допущения неправильны, то «вязкость» должна будет, видимо, контролировать скорость проскальзывания во всем диапазоне температур.

Паттик и Кинг (350) считают правильным вариант (б) и полагают, что неровности создаются и удаляются тепловыми флуктуациями. Они полагают, что на линейном участке кривой типа рис. 10.8 скорость проскальзывания обусловлена образованием и исчезновением неровностей, настолько малых, что их достаточно много, чтобы сделать процесс статистически однородным. Замедление течения, как они полагают, обусловлено образованием (за счет теплового возбуждения) чрезвычайно крупных неровностей. Этим они объясняют разброс (от образца к образцу) в протяженности линейного участка и в скорости, при которой наступает отклонение. Паттик и Кинг полагают, что тепловое возбуждение может в конце концов ликвидировать крупную неровность, и тогда возобновится быстрое течение. Повторяющееся образование и исчезновение крупных неровностей будет давать прерывистые кривые, как на рис. 10. 9. *

В то же время имеющиеся данные дают одну и ту же энергию активации для диффузии и для ползучести в экспериментах по Ке. Это наводит на мысль [481], что и то, и другое явление определяются одним и тем же атомным процессом. Однако в более поздних экспериментах этой общности не найдено; некоторые данные собраны в табл. 10.5. Получаемая в опытах по Ке энергия активации не может соответствовать активации зернограничной диффузии, поскольку эта последняя всегда должна быть много меньше, чем для объемной диффузии.

10. 5 Роль проскальзывания в процессе ползучести

В поликристаллах не наблюдалось проскальзывание на большие расстояния без сопровождающей его деформации ползучести. В бикристаллах иногда имеет место ползучесть в обоих кри-

* На пузырьковой модели граничное проскальзывание сопровождается некоторой деформацией кристалла. Когда вызывают проскальзывание одного пузырькового «кристалла» относительно другого, от границы в «кристаллы» перемещаются дислокации [479, 480]. Они должны генерироваться, видимо, на неровностях границы размерами порядка атомных. Поэтому, вероятно, для проскальзывания на несколько диаметров пузырьков они имеют такое же значение, как и для проскальзывания на сотни диаметров.

Таблица 10.5

Сравнение энергий активации (в кал/моль)

Металл	Из эксперимента по Кс	Для объемной диффузии	Для зернограницной диффузии	Для ползучести
Ag	22000 [464]	45900 [482]	21500 [360, 363]	—
Cu	33000 [462]	50000 [482]	—	44000 [475]
Sn	19000 [461] 19200 [350]	10500 параллельно оси с 5900 [483, 484] параллельно оси а	— —	17500 [167] —
α-латунь (70/30)	41000 [481] 50000 [462]	41700 [481] (для диффузии Zn)	—	42000 [481]
Al	34500 [481] 38000 [467]	37500 [481]	—	37900 [481]
α-Fe	85000 [481]	78000 [481]	—	90000 [481]

сталлах [473]. Возможно, что при достаточно чувствительном методе измерения она будет обнаруживаться всегда. Проскальзывание и деформация зерна в поликристаллах представляются тесно связанными, так как между ними, если брать средний путь проскальзывания для многих границ, существует линейная зависимость [288, 323]. Типичная связь между ними показана на рис. 10.12*. Кроме того, хотя легирующие элементы могут сильно влиять на скорость ползучести, не замечено, чтобы они повлияли на коэффициент пропорциональности; увеличение размеров зерна, хотя и снижает скорость ползучести, но на эту константу, как установлено, не влияет. Эти два факта и существование линейной зависимости указывают, что проскальзывание по границам и деформация ползучести в зернах — взаимосвязанные явления.

Коэффициент пропорциональности зависит, однако, от напряжения и температуры: с ростом температуры он растет, с ростом напряжения — убывает.

* По оси абсцисс на рис. 10.12 отложено удлинение образца, за вычетом (малой) рассчитанной величины $E_{гр} \%$ — вклада проскальзывания по границам зерна в общее удлинение. Если на 1 см приходится n границ зерен,

а среднее смещение проскальзывания p , то $E_{гр} = \frac{np}{\sqrt{2}}$. Все удлинение, не связанное с проскальзыванием по границе зерна, обусловлено деформацией кристаллов; поэтому, если расчетное значение $E_{гр}$ правильно, абсцисса на рис. 10.12 представляет удлинение, вызванное деформацией кристалла.

Представляются возможными три объяснения линейной зависимости.

а. Проскальзывание лимитируется скоростью, с которой могут срезаться вершины зерен и другие препятствия (это то же объяснение, что (а) предыдущего параграфа). В вершинах прилегающих зерен (т. е. в заштрихованной области на рис. 10.1) действительно может происходить большой сдвиг [485, 450, 211]. Трудность заключается в оценке величины коэффициента пропорциональности.

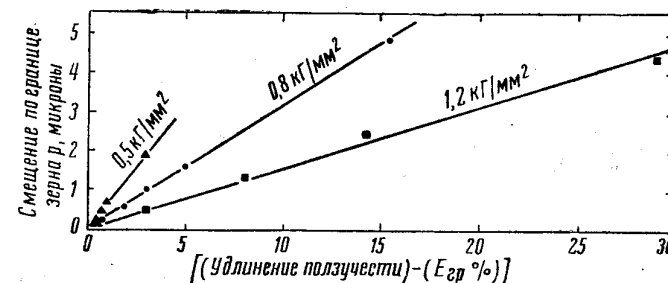


Рис. 10.12. Линейное соотношение между расстоянием проскальзывания и удлинением при ползучести. Каждая линия — одно испытание на ползучесть (Мак Лич)

б. Линейное соотношение есть необходимое следствие непрерывности напряжений и деформаций в металле. Под этим подразумевается: если дана одна система поверхностей раздела, допускающих сдвиг (плоскости скольжения), и другая система таких поверхностей, но с иными свойствами (границы зерен), то соотношение между сдвигами по этим двум системам должно неизбежно сохраняться, если только металл не удаляется из зоны напряжений и деформаций. Зависимость соотношения от конкретных условий испытания на ползучесть показывает, что оно определяется сравнительной легкостью сдвига в двух системах поверхностей раздела, допускающих сдвиг. В процессе неустановившейся ползучести сдвиг по первой системе (по плоскостям скольжения) становится более трудным, поскольку на этой стадии происходит упрочнение зерна. Если отношение должно оставаться постоянным, точно в такой же степени должен затрудняться и сдвиг по второй системе (по границам зерна). Свойства границ зерна отличаются от свойств плоскостей скольжения, поэтому представляется слишком мало вероятным, чтобы такая связь сохранялась во всем диапазоне режимов, где наблюдается линейная зависимость.

в. Скорость деформации зерна лимитируется скоростью проскальзывания по границам. Это может быть, если скорость ползучести внутри каждого зерна определяется скоростью полигонизации.

Известно, что в некоторых металлах при ползучести происходит полигонизация. В ходе этого процесса первоначально ровные плоскости скольжения выгибаются, как схематически показано на рис. 10.13. Согласно некоторым наблюдениям [327], направление проскальзывания — это обычно направление, в котором полигонизация изогнула плоскости скольжения вблизи границы, в

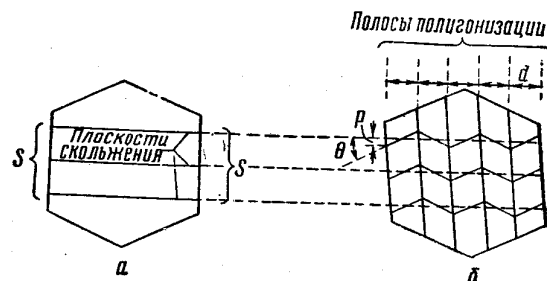


Рис. 10.13. Модель, дающая правильное линейное соотношение между удлинением и проскальзыванием по границе зерна

то время как смещение проскальзывания по границе зерна приблизительно равно смещению, которое дала бы полигонизация [288, 340]. Следовательно, объяснение (в) привлекает внимание из-за возможности количественной оценки коэффициента пропорциональности. Поэтому, если принять, что проскальзывание по границам зерна создается полигонизацией, как изображено на рис. 10.13, то оно будет контролировать скорость полигонизации, когда проскальзывание медленнее полигонизации. Если полигонизация в свою очередь контролирует скорость ползучести внутри зерна, то тогда проскальзывание по границам зерна определяет полную скорость ползучести¹.

¹ Последняя работа [478] показала, что путь проскальзывания по границе зерна не всегда бывает приблизительно таким, как при полигонизации. Эти величины могут сильно отличаться, так что положение, приведенное в § 10.5 (в), о том, что проскальзывание по границе зерна управляет скоростью ползучести, утрачивает силу. Больше того, найдены другие факты, прямо указывающие на справедливость обратного положения (т. е., что скорость проскальзывания определяется скоростью деформации зерна): это доказывается тем, что изменения в структуре, явно относящиеся к изменениям в объеме зерна, уменьшают скорость ползучести и скорость проскальзывания в одном и том же отношении [478].

10. 6. Предел текучести границы зерна

Брэгг [588] показал, что, если минимальное расстояние сдвига в материале отлично от нуля, то скольжения не будет вплоть до определенного критического напряжения. Причина в том, что энергия упругой деформации тела после сдвига будет больше, чем до сдвига, до тех пор, пока приложенное напряжение не станет давать сдвиг, больший половины минимального. Этот аргумент не зависит от наличия плоскостей легкого скольжения. Он применим поэтому к проскальзыванию по границам зерна, если только проскальзывание по границе не может получать бесконечно малые приращения. Не определено, но представляется вероятным, что минимальное расстояние проскальзывания — около одного атомного диаметра.

Формула Брэгга для предела текучести при сдвиге:

$$\sigma \approx \frac{sG}{l}, \quad (10.16)$$

где s — расстояние сдвига;

G — модуль сдвига;

l — размер тела, в данном случае — диаметр зерна.

Положив $s = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см, $G = 4 \cdot 10^{11}$ дин/см² и $l = 10^{-2}$ см, получим $\sigma \approx 10$ Г/мм².

Никаких измерений предела текучести границы зерна не проводилось. В экспериментах с крутильным маятником приложенное напряжение сходно с вычисленным выше значением. Харпер нашел, что в бикристалле меди при 450° касательное напряжение в 5—10 Г/мм² давало скорость проскальзывания 200 Å/час. Представляется поэтому, что действительный предел текучести, если он существует, ниже 10 Г/мм².

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вывод зависимостей (рис. 10.1, г)

При расчете механических колебательных систем принято оперировать терминами эквивалентной электрической цепи. В электрических цепях напряжение соответствует механическому напряжению, величина заряда заменяет деформацию, ток — скорость деформации, сопротивление — потери на трение (которые имеют место, когда деформация не совпадает по фазе с напряжением), а емкость заменяет постоянную упругости. Как указано в тексте, поскольку вязкое сопротивление каждого свободно скользящего отрезка границы l пропорционально l , электрическое сопротивление R также пропорционально l . Схематическая цепь рис. 10.1, а — в эквивалентна электрической цепи, изображенная на рис. 10.1, г.

Случай а

Предположим, что в схеме 10.1, а прикладывается переменное касательное напряжение $\sigma = \sigma_0 \cos \omega t$. Пусть соответственно на АВ на рис. 10.1, г подается переменное напряжение $E = E_0 \cos \omega t$. Скорость смещения по границе зерна $\frac{dp}{dt}$ соответствует току x_1 через R, а скорость упругого сдвига — току x_2 . При синусоидальном смещении:

скорость смещения = $\omega \cdot$ (смещение),

поэтому текущее смещение по границе зерна и текущий упругий сдвиг выражаются через $\frac{x_1}{\omega}$ и $\frac{x_2}{\omega}$ соответственно. Отсюда

$$\frac{p}{\sqrt{2} \text{ (упругий сдвиг)}} = \left| \frac{x_1}{x_2} \right|. \quad (10.а)$$

Множитель $\sqrt{2}$ входит потому, что в среднем границы зерна будут лежать под углом $\sim 45^\circ$ к приложенному касательному напряжению. x_1 и x_2 определяются как

$$x_1 = \frac{E}{R - \frac{i}{\omega C_1}}; \quad x_2 = -\frac{E \omega C_2}{i}, \quad (10.б)$$

где $i = \sqrt{-1}$.

Отсюда

$$|x_1| = \frac{E \omega C_1}{\sqrt{R^2 \omega^2 C_1^2 + 1}}; \quad |x_2| = E \omega C_2.$$

Обозначив RC_1 через τ и положив

$$\frac{1}{C_2} = G_u, \quad \frac{1}{C_1 + C_2} = G_r,$$

(где G_u и G_r — нерелаксированный и релаксированный соответственно модули упругости, определенные в § 10.1) и упругий сдвиг $\frac{\sigma d}{G_u}$ (где d — средний размер зерна), подставляем в (10.а):

$$p = \frac{\sqrt{2} \sigma d \left(\frac{1}{G_r} - \frac{1}{G_u} \right)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (10.2а)$$

Скорость проскальзывания

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\sqrt{2} \sigma d \omega \left(\frac{1}{G_r} - \frac{1}{G_u} \right)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (10.3а)$$

Внутреннее трение определяем как

$$Q^{-1} = \frac{\text{(ток, сдвинутый от напряжения на } 90^\circ\text{)}}{\text{(ток в фазе с напряжением)}}.$$

Использование (10.б) при подстановке механических (упругих) характеристик вместо электрических дает

$$Q^{-1} = \frac{(G_u - G_r) \omega \tau}{G_u + G_r (\omega \tau)^2}. \quad (10.5)$$

Это выражение имеет максимум при $\omega \tau = 1$, и тогда, используя уравнение (10, 2а), имеем

$$p = \frac{2\sigma d Q^{-1}}{G_u (1 - Q^{-1})} \quad (10.2б)$$

и

$$\frac{dp}{dt} = \frac{2\omega \sigma d Q^{-1}}{G_u (1 - Q^{-1})}. \quad (10.3б)$$

Другая часто употребляемая мера внутреннего трения — «логарифмический декремент». Это логарифм отношения амплитуд двух последовательных колебаний, когда внешнее напряжение снято и колебания затухают. Логарифмический декремент равен πQ^{-1} .

Есть несколько способов представить эффективный модуль G_ω для любой частоты $\frac{\omega}{2\pi}$. Все они дают до известной степени сходную зависимость от частоты. Определим G_ω через отношение напряжения к деформации, совпадающей с напряжением по фазе, что эквивалентно

$E/(\text{заряд в фазе с напряжением});$

найдем этот заряд с помощью уравнения (10.б). Он равен

$$E \left[\frac{G_1}{1 + (\omega \tau)^2} + C_2 \right] \cos \omega t.$$

Получим

$$G_\omega = \frac{G_r [1 + (\omega \tau)^2]}{1 + \frac{G_r}{G_u} (\omega \tau)^2}. \quad (10.4)$$

При $\omega \tau \rightarrow 0$ он стремится к G_r .

Определение G_ω другими способами приводит к тому же предельному значению.

Случай б

В момент $t=0$ на AB (рис. 10.1, з) внезапно подается напряжение E . Заряд на C_1 в момент t будет

$$q_1 = EC_1(1 - e^{-\frac{t}{RC_1}}).$$

Соответственно, когда на рис. 10.1, а внезапно прикладывается напряжение σ

$$p = \sigma d \sqrt{2} \left(\frac{1}{G_r} - \frac{1}{G_u} \right) (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (10.в)$$

Если дать системе успокоиться и внезапно сбросить напряжение (электрическое или механическое) до нуля, то заряд на C_1 в произвольный момент t после этого будет

$$q_1 = EC_1 \exp \left[-\frac{(C_1 + C_2)t}{RC_1 \cdot C_2} \right]$$

и

$$p = \sigma d \sqrt{2} \left(\frac{1}{G_r} - \frac{1}{G_u} \right) \exp \left(-\frac{G_u}{G_r} \frac{t}{\tau} \right). \quad (10.г)$$

Следует заметить, что в уравнении (10.г) время релаксации укорачивается по сравнению с уравнением (10.в) в отношении $\frac{G_r}{G_u}$.

Уравнения (10.в) и (10.г) несколько нереальны, поскольку допущение о едином времени релаксации, на котором они основаны, дает в этом случае, как показывает рис. 10.5, особенно большую ошибку. Реальный диапазон времен релаксации может быть принят во внимание, если p и $\frac{dp}{dt}$ выводить из действительной кривой деформация ползучести — время (как на рис. 10.11).

Глава XI

МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ ХРУПКОСТЬ

Даже когда нет заметной сегрегации хрупкой составляющей, металлы иногда разрушаются хрупко.

Различают два основных типа такой хрупкости. Первый — это когда хрупкое состояние ограничено областью низких температур; оно связано с хорошо известным переходом из вязкого состояния в хрупкое при понижении температуры испытания. Второй — когда хрупкость распространяется на область высоких температур и определяет горячеломкость; типичным примером служит интеркристаллитное разрушение после малого удлинения при испытании на ползучесть¹. Если низкотемпературная хрупкость простирается до высоких температур, или если при данных условиях испытания температурные интервалы низко- и высокотемпературной хрупкости перекрываются, металл будет хрупким в очень широком интервале температур — возможно от 0°K до точки плавления.

А. ХЛАДНОЛОМКОСТЬ

11.1. Хрупкие изломы при низкой температуре

Низкотемпературная хрупкость может сопровождаться разрушением или по границам зерна, или по плоскостям спайности. Иногда между разрушениями этих двух типов проводят резкое различие. Обсуждение механизма охрупчивания не подтверждает целесообразности такого деления, поскольку, как будет видно ниже, нет причин полагать, что основной механизм разрушения будет разным для этих двух случаев. По этой причине здесь обсуждается совместно и интеркристаллитное разрушение, и скол.

Действительный путь излома, видимо, тот, который будет легчайшим при наличии данных примесей. В пользу этого мнения

¹ С этой точки зрения (по температурному интервалу хрупкости) «синеломкость» представляет третий тип, имеющий в настоящее время не столь общее значение (см. примечание на стр. 295).

говорит вызываемый иногда добавлением некоторых элементов переход от скалывания к интеркристаллитному хрупкому разрушению с одновременным понижением разрушающего напряжения и повышением критической температуры хрупкости. Представляется, что примеси в данном случае понижают сцепление по границам зерна до тех пор, пока оно не станет меньше, чем по плоскостям спайности. Крайняя верхняя температура интервала хрупкости, т. е. температура перехода из вязкого в хрупкое состояние, при этом повышается (см. § 11.4). Несколько примеров такого влияния примесей на железо приведены Рисом, Гопкинсом и Типлером [486—488]: два из них даны в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Связь между падением разрушающего напряжения (при -196°C), повышением критической температуры хрупкости и изменением типа излома

Характеристики	Fe с содержанием		
	0,001% $\text{O}_2 + 0,001\%$ N_2 [486]	0,011% O_2 [486]	0,01 % N_2 [488]
Режим обработки	950°C, охлаждение на воздухе	закалка (600°C; 4,5 часа)	
Тип хрупкого разрушения	Скол	Интеркристаллитное	
Разрушающее напряжение, $\text{кг}/\text{мм}^2$	71	35,5	7,7
Критическая температура, °C при ударных испытаниях надрезанных образцов	-10	+180	+200

На рис. 11.1, а изображены кривые ударной вязкости в функции температуры испытания для некоторых сплавов железо-кислород. По ним также видно, что кислород повышает критическую температуру хрупкости, а тип хрупкого разрушения меняется от скола (при содержании кислорода менее 0,0046% вес.) к интеркристаллитному (при 0,0046% кислорода и более).*

* Ни в одном из этих сплавов выделений по границе зерна обнаружено не было. Значит, сцепление по границам зерна ухудшается при увеличении концентрации кислорода и азота по границам, без образования выделений.

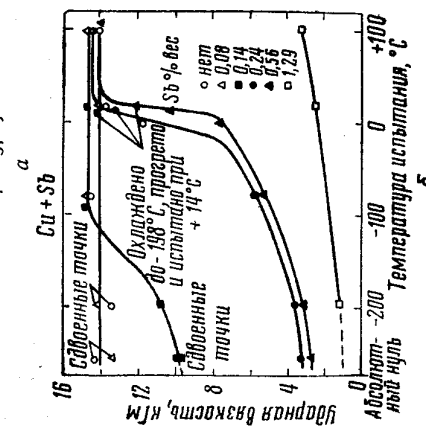
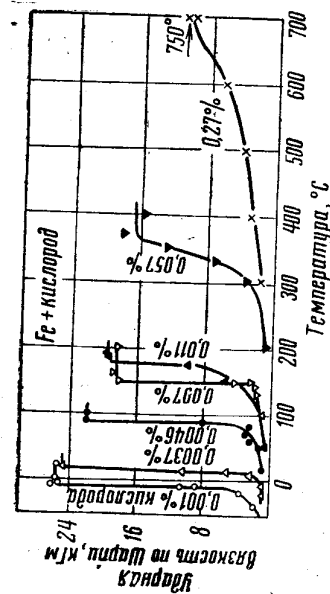


Рис. 11.1. Переход из вязкого состояния в хрупкое у металлов с различными решетками: а — о. п. к. (Рис и Гопкинс [486]); б — г. п. к. (Мак Джан [184]); в — г. п. у. (Агнор и Шенк [488])

Механизм влияния примесей представляется следующим. Если пренебречь в данном случае пластической деформацией, всегда имеющей место при хрупком разрушении металлов [490], то теоретическая сила сцепления определяется поверхностной энергией, которую должны приобрести две новые свободные поверхности [491, 492]. Существование поверхностной энергии, принадлежащей границе зерна, означает, что для интеркристаллитного разрушения надо меньше новой энергии, чем для разрушения по кристаллографическим плоскостям с высокой энергией свободной поверхности. К такому же выводу можно прийти и из того факта, что по границе зерна нельзя обеспечить оптимальные межатомные расстояния для всех атомных связей, так что при разделении кристаллов связи проявляют свою максимальную силу притяжения не одновременно. Следовательно, теоретическое межкристаллитное сцепление в абсолютно чистом металле должно быть ниже теоретического сцепления по некоторым из кристаллографических плоскостей. Не видно, однако, причин, почему теоретические силы сцепления по границе зерна не могут быть выше, чем по кристаллографической плоскости с наиболее низкими силами сцепления, которая и будет в данном случае наблюдаемой плоскостью спайности. Тогда примеси, в достаточной мере понижающие межкристаллитное сцепление, будут менять способ хрупкого разрушения от скалывания к интеркристаллитному. Если же минимальное сопротивление межкристаллитное, изменение вида излома (от интеркристаллитного к сколу) представляется возможным, если примеси интенсивно снижают сцепление по плоскостям спайности, например, образуя пластинки, лежащие в определенных кристаллографических плоскостях (см. § 5. 3). Среди металлов с гексагональной плотноупакованной решеткой найдено только разрушение сколом, для кубической гранецентрированной — только интеркристаллитное, а для кубической объемноцентрированной — и скол, и интеркристаллитное. Это может быть важно в том отношении, что в о. ц. к. решетке можно воздействовать легированием, дающим растворы внедрения, на сцепление по плоскостям спайности, и это дает возможность наблюдения переходов от одного типа разрушения к другому.

Чтобы примеси уменьшали интеркристаллитное сцепление, они должны снижать энергию обнажающихся после разрушения свободных поверхностей сильнее, чем энергию границы зерна. Действующий здесь эффект — это влияние примесей не на свободную энергию, а скорее их влияние на внутреннюю энергию, поскольку разрушение — адиабатный процесс. Далее, имеет значение не равновесная концентрация, а та, которая имеется после разрушения. Эти концентрации будут различными, если равновесное количество растворенного элемента, собирающегося у сво-

бодной поверхности, отлично от его количества при равновесной сегрегации на границе зерна половинной¹ площади. Для характеристики быстрого разрушения большое значение имеет величина $(2E'_{\text{пов}} - E'_{\text{гр}})$, где $E'_{\text{пов}}$ — энергия свободной поверхности для той концентрации, которая имеется непосредственно после разрушения, а $E'_{\text{гр}}$ — энергия границы для концентрации на ней непосредственно перед разрушением.

Даже когда энергия полученной новой поверхности мала по сравнению с совершенной при хрупком разрушении работой пластической деформации², представляется, что основным определяющим фактором для разрушения разных типов остается энергия свободной поверхности, определяющая теоретическое напряжение разрушения [493]. Рассмотрим для этого поведение металла у вершины трещины или у другого концентратора напряжений. Если энергия поверхностей, по которым должен развиваться излом, мала, то также мала и концентрация растягивающих напряжений у вершины трещины, нужная для начала или продолжения разрушения. Поэтому также мала и сопутствующая концентрация касательных напряжений, осуществляющих пластическую деформацию — мала и совершенная работа пластической деформации. Следовательно, работа пластической деформации регулируется энергией поверхности излома.

После большой пластической деформации в металлах редко наблюдается разрушение по границам зерна или по хорошо выраженным плоскостям спайности. В наклепанном состоянии, несомненно, обычно можно найти множество транскристаллитных путей, по которым искажения достаточны, чтобы для разделения по ним было нужно меньше энергии, чем по границам зерна. Однако Казо [494] сообщает, что даже при усталости иногда обнаруживаются зернограницные изломы, в частности в свинце, цинке и дуралюмине.

11. 2. Переход от вязкого к хрупкому состоянию в железе

Хотя, как было сказано в предыдущем параграфе, различие между сколом и интеркристаллитным хрупким изломом не играет большой роли, оно имело ведущее значение в ходе развития представлений о явлении хрупкого разрушения. Эти представления связывались главным образом с хладноломкостью железа

¹ Поскольку излом обнажает две новых поверхности.

² Это надо рассматривать следующим образом: пусть с каждой стороны излома удлинение было только в 0,1% в слое толщиной 1 мк. Деформация завершается при концентрации напряжений, соответствующей разрушению — скажем, при 10^{10} дин/см². Тогда на 1 см² поверхности излома совершена работа 2000 эрг/см², так что для образования и столь малой пластической деформации требуется такое же количество энергии, как и для создания новых поверхностей.

и стали. Вследствие технической важности железа и стали данные о явлении накапливались при обобщении практических опытов с этими металлами.

Существование у железа и стали разрушения обоих типов известно уже много лет [495], но объясняли их разными причинами. Считали, что хладноломкость определяется разрушением скалыванием. Его рассматривали как неотъемлемое свойство о. ц. к. решетки¹, потому что железо и ферритные стали при соответствующих испытаниях хрупки при низкой температуре, тогда как аустенитные не обнаруживают этой хрупкости. Кроме того, установлено, что переход из вязкого состояния в хрупкое имеет место и в чистейшем железе, что создает впечатление, будто бы примеси не ответственны за хрупкость, и она связана с типом решетки. С другой стороны, интеркристаллитную хрупкость рассматривали отдельно от явления перехода из вязкого в хрупкое состояние. Это объясняется тем, что с интеркристаллитным изломом часто связана настолько сильная хрупкость и критическая температура настолько высока, что металл является хрупким в большинстве нормальных испытаний при комнатной температуре. Поэтому при отсутствии тщательных исследований кажется, что переход из вязкого состояния в хрупкое как бы отсутствует. Интеркристаллитную хрупкость обычно приписывали влиянию примесей; вообще считали, что примеси увеличивают хрупкость при всех температурах.

Созданное, таким образом, разграничение между сколом и интеркристаллитным изломом было подтверждено работами по отпускной хрупкости. Это явление в том виде, как его узнали впервые, заключалось в появлении хрупкости при комнатной температуре в некоторых легированных сталях в результате медленного охлаждения от температуры отпуска. Поскольку изломы были интеркристаллитными, а эффект создавался медленным охлаждением, его приписывали влиянию примесей по границам зерна. Еще давно было показано [497], что эффект определяется влиянием скорости охлаждения на точку перехода из вязкого в хрупкое состояние; однако это обстоятельство упускалось из виду вплоть до недавнего времени [498]. Предполагалось, что происходит охрупчивание при всех температурах — считали, что так должны действовать на металл вредные примеси. С другой стороны, поскольку скорость охлаждения (в определенных пределах) не влияет на пластичность и вязкость железа и мягкой стали, полагали, что железо и малоуглеродистая сталь не склонны к отпускной хрупкости. Однако и на этих металлах замечен переход из вязкого состояния в хрупкое. В свое время эти предполо-

¹ См., например, [496].

жения укрепили неверные представления об обособленном делении на явление отпускной хрупкости и явление перехода из вязкого состояния в хрупкое, а следовательно, и о кажущемся различии между сколом и интеркристаллитным разрушением.

Обработка современных экспериментальных данных помогла во многом устранить эти кажущиеся осложнения; сохранилось пока одно важное исключение, не позволяющее иметь вполне стройные представления: еще не получено железо, в котором не было бы перехода из вязкого состояния в хрупкое. Как показывают данные табл. 11.2, переход из вязкого состояния в хрупкое обнаруживается не только в металлах и сплавах, имеющих о. ц. к. решетку. Далее, переход в хрупкое состояние может сопровождаться интеркристаллитным разрушением не только в легированных сталях, но также и в некоторых нелегированных железо-углеродистых сплавах и в железе высокой чистоты [499—503, 486—488], а скорость охлаждения влияет на температуру перехода из вязкого в хрупкое состояние в нелегированном железо-углеродистом сплаве, даже когда хрупкое разрушение происходит путем скола [194, 504]¹.

Таблица 11.2

Металлы, в которых обнаружен переход из вязкого состояния в хрупкое

Металлы с решеткой о. ц. к.	Fe ¹ ; Cr [507] ² ; Mo [509], [510]; W ³ ; β-латунь ⁴
Металлы с решеткой г. ц. к.	Cu—Sb [184, 512]; Cu—Sn
Металлы с решеткой г. п. у.	Zn [513, 489, 514], Be [516]
Тетрагональная решетка	Белое Sn [513, 517]
Структура алмаза	Ge [518, 519]; Si [518]
Интерметаллические соединения . . .	MgZn; MgZn ₂ ; MgZn ₃ ; β и γ-фазы в системе Al—Mg (все по [520]) Cu ₁₇ Al ₉ , Cu ₅ Ca, Cu ₂ Mg, Cu ₃ P, Ni ₃ Si, Ni ₂ Si (все по [521])

¹ Ссылки слишком многочисленны, чтобы их приводить.

² См. также [508].

³ Есть, видимо, только качественные доказательства перехода из вязкого состояния в хрупкое в вольфраме (например, холодная вольфрамовая проволока хрупкая; горячая — пластична, или см. например [515]).

⁴ По утверждению Крамера и Мэддина [511].

¹ Чтобы этот эффект проявился, надо избежать старения после закалки [498]; это не было учтено в двух исследованиях [505, 506], где такого эффекта не нашли.

11. 3. Существование и область распространения хладноломкости

Существование ограниченного интервала низкотемпературной хрупкости (подразумевающее обязательный переход из вязкого в хрупкое состояние) установлено теперь для ряда металлов и сплавов; перечень (вероятно, неполный) дан в табл. 11.2. Следует отметить, что в этом списке представлены все присущие металлам решетки. Чтобы подчеркнуть, что это явление не ограничено решеткой одного типа, на рис. 11.1 даны примеры перехода из вязкого в хрупкое состояние в металлах, имеющих три наиболее распространенных решетки. По ординате отложена энергия, поглощенная при стандартном испытании на удар надрезанного образца. Когда металл вязкий, совершаемая работа во много раз больше, чем при хрупком поведении; поэтому выбранная мера вязкости достаточно чувствительна.

Если хладноломкость существует, она, очевидно, простирается до абсолютного нуля, ибо никогда не сообщалось о возвращении пластичности при низкой температуре. С другой стороны, предельная температура верхнего края области хладноломкости, т. е. температура перехода из вязкого в хрупкое состояние, меняется в очень широком диапазоне. Она различна для разных металлов, а для данного металла зависит от ряда внутренних факторов и от внешних условий испытания. Чем выше критическая температура, тем, видимо, сильнее хрупкость в области низких температур, — по крайней мере, если за меру хрупкости принимать разрушающее напряжение.

Из внутренних факторов наиболее важные — состав и термическая обработка. В табл. 11.3 приведено несколько примеров влияния состава; видно, насколько сильным может быть влияние примесей. В качестве еще одного примера влияния примесей можно привести свойства металлического хрома, известного

Таблица 11.3

Влияние примесей на критическую температуру хрупкости

Металл	Примесь	Увеличение критической температуры, град	Литературная ссылка
Cr	0,1% Al	100	[507]
Mo	Разные образцы	от <250° C до >670° C	[509]
Fe	0,01% O	200	[486]
Cu—Sb	Содержание Sb увеличилось от 0,14 до 0,24%	100	[184]
Sn	1% Pb	40	[517]

своей хрупкостью при комнатной температуре. Однако, если приняты соответствующие предосторожности против загрязнения, хром может быть пластичным при комнатной температуре [522—525]¹. Изменения состава нередко сильно влияют и сами по себе, но, кроме того, это влияние часто осложнено и включает, очевидно, взаимодействие между разными присутствующими примесями. Например, повышение критической температуры хрупкости и интеркристаллитное хрупкое разрушение железа, вызванные добавкой кислорода, ликвидируются добавкой марганца [486] или углерода [526] (критическая температура понижается, а хрупкий излом переходит в скол). Обезуглероживание железа во влажном водороде, несомненно связанное с насыщением водородом грани зерен, повышает критическую температуру и вызывает интеркристаллитное хрупкое разрушение вместо скалывания [501, 502]. Во многих случаях переход из вязкого состояния в хрупкое определенным образом связывается с присутствием растворенных элементов, образующих сильную равновесную сегрегацию (и осуществляющих этим блокировку дислокаций по Коттреллу). Это видно на примере железа: переход имеет место у ферритных (о. ц. к.) сплавов, где внедренные атомы вызывают сильное искажение решетки, но не бывает в аустенитных (г. к. ц.) сплавах, где растворение элементов приводит к малым искажениям. Это видно и по другим о. к. ц. к металлам таким, как хром и вольфрам, в которых можно ожидать образования сильных равновесных сегрегаций внедренных атомов, как и в о. ц. к. железе. На это указывает также тот факт, что сурьма, которая, как представляется, должна давать в меди сильную сегрегацию², вызывает в ней хладноломкость, хотя у самой меди этого явления не наблюдали. Используя некоторые представления о сегрегациях, можно, как излагается ниже, даже предложить теорию, объясняющую переход из вязкого состояния в хрупкое.

Решающим во влиянии термической обработки представляется время нахождения в определенном интервале температур. Так, при медленном охлаждении от температуры выше этого интервала критическая температура получается обычно выше,

¹ Правда, в этом случае пластичность весьма ограниченная (а может быть и условная). (Прим. ред.).

² Сурьма имеет большие размеры атома по сравнению с медью и вызывает сопровождающее сегрегацию появление порога текучести (наличие верхней и нижней точки текучести, уровень напряжения которых заметно повышается с увеличением скорости испытания или с понижением температуры [512]). Приведенные на рис. 11.1 данные о сплавах Cu—Sb показывают, что переход из вязкого в хрупкое состояние наблюдается в сплавах, находящихся при равновесии в двухфазной области диаграммы Cu—Sb. Однако, создавая соответствующие условия эксперимента, можно добиться, чтобы переход был и в однофазной области [512]; тем самым доказываются, что переход не вызван выделениями.

чем при более быстром охлаждении¹. Например, Аллен с сотрудниками [504] сообщает, что охлаждение с печью железа чистотой около 99,96% повышает критическую температуру хрупкости на 60° по сравнению с охлаждением на воздухе. Жоливе и Видале [498] сообщают о влиянии разных скоростей охлаждения на некоторые стали; в одном случае медленное охлаждение повышало критическую температуру на 600° по сравнению с закалкой в воде; типичным было повышение на 50°. В сплавах Cu-Sb Гопкинс [512] нашел повышение критической температуры хрупкости при медленном охлаждении на 50—150° по сравнению с закалкой в воде. Такого рода влияние термической обработки, видимо, означает, что хладноломкость зависит от сегрегации или выделения примесей.

На критическую температуру хрупкости определенно влияют и другие изменения структуры, но они обычно менее важны, чем два, только что рассмотренные. Критическая температура тем выше, чем крупнее зерно (см., например [512, 527]); одновременно, чем крупнее зерно, тем меньше разрушающее напряжение при температуре ниже критической [274, 528]. Если измерять критическую температуру для образцов со все возрастающей степенью наклепа, то она обычно сначала падает, а от дальнейшей холодной деформации — повышается [529, 530, 532], хотя сообщалось об одном случае (для молибдена), когда начальная область понижения критической температуры не наблюдалась [510]. Эта начальная область также устраняется, если в промежуток времени между холодной деформацией и испытанием проходит деформационное старение [531]. Упомянутые эффекты не были, конечно, продемонстрированы на всех металлах, перечисленных в табл. 11. 2.

Важные внешние факторы — скорость испытания и напряженное состояние. Увеличение скорости испытания существенно повышает критическую температуру хрупкости. Так, Лисснер [533] нашел, что при ударных испытаниях на растяжение критическая температура была на 100° выше, чем при растяжении с нормальной скоростью². Широко распространено мнение, что критическая температура хрупкости повышается, если напряженное состояние изменять так, чтобы увеличивалось отношение гидростатического напряжения к касательному, например при введении надреза. Это мнение основывается, видимо, главным образом на том факте, что определенные на надрезанных образцах критические температуры, как правило, много выше, чем определенные для того же материала на простых образцах для растяжения. Однако, сравнивая испытания этих двух видов, следует

¹ Гопкинс и Типлер [488] обнаружили исключение из этого правила.

² В испытаниях применялись надрезанные образцы.

иметь в виду, что действительные скорости нагружения в этих двух случаях различны, так как скорость роста напряжения у дна надреза равна скорости роста приложенного напряжения, умноженной на коэффициент концентрации напряжений. Кроме того, при испытании на изгиб с надрезом (обычный вид испытаний) коэффициент концентрации напряжений больше, чем при испытании на растяжение с надрезом [534]. Однако сравнение результатов стандартных испытаний на ударный изгиб надрезанного образца и нормальных испытаний на растяжение дает столь большую разницу в критической температуре хрупкости, что всю ее, вероятно, нельзя отнести за счет влияния скорости. По-видимому, имеет место влияние напряженного состояния; однако это влияние все же несколько слабее, чем обычно предполагают.

11. 4. Теории хладноломкости

Принятая инженерная теория перехода из вязкого состояния в хрупкое связывает этот переход с изменением разрушающего напряжения и напряжения текучести с температурой [535] (см. также [493]). Впервые подобные зависимости установлены в экспериментах Иоффе, Кирпичевой и Левицкого [536]. Они измеряли напряжение текучести, а для хрупкого разрушения — разрушающее напряжение при испытаниях на растяжение хлористого натрия в интервале температур от -196°C до примерно $+800^{\circ}\text{C}$; результаты показаны на рис. 11. 2. Ниже 200°C разрушающее напряжение оказывается ниже предела текучести, и образцы рвутся раньше, чем начинается течение; выше 200°C напряжение текучести ниже разрушающего, и образцы перед разрушением пластически деформируются. Поэтому температура 200°C определяет предел низкотемпературной хрупкости.

Что касается разрушения в пластической области, то для его характеристики такие диаграммы, как на рис. 11. 2, недостаточны. Как упоминалось ранее, разрушение не может осуществляться как хрупкое, если до него имела место пластическая деформация; надо учесть также, что деформация повышает разрушающее напряжение. Например, при нормальных испытаниях на растяжение хлористого натрия выше 200°C Иоффе с сотрудниками нашел, что когда приложенное напряжение достигает напряжения хрупкого разрушения, образцы не разрушаются, а продолжают деформироваться, пока не будет достигнуто напряжение, в десять-двадцать раз большее. Чтобы представить на рис. 11. 2 напряжение пластического разрушения, надо нанести еще одну кривую (см. пунктирную). Надо полагать, что под влиянием пластической деформации напряжение хрупкого разрушения поднимается выше этой кривой [537].

Иоффе с сотрудниками, прибегнув к соответствующим экспериментальным приемам, измерил напряжение текучести ниже 200°C и напряжение хрупкого разрушения выше 200°C . Чтобы измерить последнее, они, например, увеличивали скорость растяжения, в результате чего повышался предел текучести, но при этом не было заметно никакого воздействия на кривую разрушающих напряжений¹. Влияние увеличения скорости испытания проявлялось, как обычно, в расширении области хладноломкости.

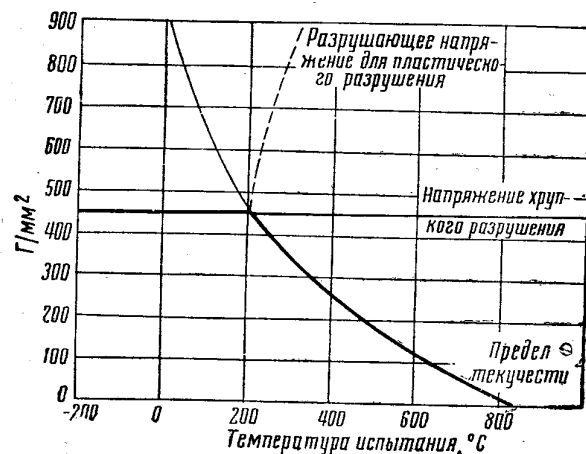


Рис. 11.2. Изменение разрушающего напряжения и напряжения текучести NaCl с температурой (Иоффе, Кирпичева и Левидский)

Из рис. 11.2 прямо следует объяснение влияния напряженно-госостояния на температуру перехода: увеличение отношения приложенного к образцу растягивающего напряжения к касательному обязательно поднимает температуру, при которой кривые пересекаются. Влияние внутренних факторов нужно связывать с их воздействием на относительное смещение кривых. Объяснять, почему внутренние факторы влияют каким-то определенным образом, не входит в задачи инженерной теории. Для этого нужно создать металловедческую теорию явления хрупкости.

¹ Напряжение текучести измерялось ниже 200°C : а — при сжатии и б — при растяжении образца, погруженного в воду; последнее приводило к повышению напряжения хрупкого разрушения без заметного воздействия на напряжение текучести. Иоффе с сотрудниками считают, что это происходит из-за растворения поверхностного слоя, где были мельчайшие трещины. Подобно этому стравливание поверхностного слоя иногда улучшает пластичность хрома [523] и бериллия [516].

Такая теория исходит из следующих двух предпосылок:

1. Чтобы произошло разрушение, должна возникнуть высокая концентрация напряжений. На это указывает расхождение между теоретическим и измеренным пределом прочности. Теоретическое разрушающее напряжение, определенное как напряжение, производящее работу образования двух новых поверхностей на пути в 1 атомный диаметр [492], для железа будет около 1600 кг/мм^2 . Сравним его с измеренным разрушающим напряжением: для стали оно обычно лежит около $160\text{—}320 \text{ кг/мм}^2$ для пластичного и $8\text{—}80 \text{ кг/мм}^2$ для хрупкого состояния. Значит, для разрушения нужна концентрация напряжений от 5- до 100-кратной. Некоторые авторы [538—542, 511, 274] указывают, что весьма эффективным концентратором напряжений является конец полосы скольжения.

2. Напряжения в местах концентрации будут иметь приблизительно равные касательную и нормальную составляющие, поэтому в общем случае может произойти или пластическая деформация, или разрушение. Крамер и Мэддин [511] и Штро [541] полагают, что решающее требование — чтобы напряжение текучести росло более круто, чем возрастает скорость нагружения или понижается температура с тем, чтобы при низкой температуре разрушение опередило деформацию (при условии быстрого создания высокой концентрации напряжений). Это положение равносильно тому, что описанную выше инженерную теорию применяют к малому объему в зоне концентрации напряжения, причем этот объем находится под существующим там высоким напряжением. Как показано ниже, такое уточнение важно с той точки зрения, что требование определенного соотношения между напряжениями течения и разрушения становится понятным и с точки зрения атомного механизма.

Иллюстрация картины, описанной в (1) и (2) случаях, получена при наблюдениях стали под микроскопом [504]; в данном случае концентраторами напряжений были трещины, идущие поперек частиц карбидов, вызванные, вероятно, первыми малыми деформациями в окружающем феррите. Подобные трещины были в образце и выше, и ниже критической температуры хрупкости, но ниже критической температуры они распространялись в окружающий феррит, а выше — не распространялись. Очевидно, концентрация напряжений ниже критической температуры вызывает разрушение раньше, чем она может вызвать деформацию, и наоборот.

Теперь рассмотрим подробно пункты 1 и 2.

1. Нормальное напряжение, создаваемое у конца полосы скольжения, состоящей из скопления краевых дислокаций, рассчитывалось Келером [539] и Штро [541]. Оба показали, что достигаются очень высокие значения. Келер представил свой ре-

зультат в виде функционального ряда, сумма которого для любой точки кристалла дает растягивающее напряжение в ней. Штро доводит расчет дальше с тем, чтобы определить, будет ли образовываться трещина. Если есть скопление из n дислокаций, каждая с вектором Буржера b , то все они могут обратиться в трещину, ширина которой в направлении, параллельном направлению скольжения, будет nb . Штро рассчитывает двумя способами, произойдет ли это явление, делая допущение, что не происходит никакой пластической деформации. В первом способе рассчитывается растягивающее напряжение в области под скоплением краевых дислокаций, так как трещина образуется именно здесь. Принимается, что трещина возникнет, когда это напряжение будет удовлетворять условию Гриффитса: энергия поверхностей, образующихся при развитии трещины, меньше высвобождаемой энергии упругой деформации. Найдено, что это условие удовлетворяется, когда

$$nb\sigma_0 > 12\lambda, \quad (11.1)$$

где σ_0 — приложенное касательное напряжение, а λ — энергия на 1 см^2 поверхностей трещины. Но этот критерий может быть неточным, поскольку, когда образуется трещина, напряжения меняются. Поэтому Штро [543] предложил второй способ; он рассчитывал условие, при котором энергия собравшейся группы дислокаций меньше энергии, соответствующей трещине (в эту последнюю энергию входит упругая и поверхностная энергия). Расчет показывает, что когда дислокаций мало, энергия группы меньше, чем энергия для соответствующей трещины, а при большом числе дислокаций положение обратное. Найдено, что критическим условием будет уравнение (11.1), с той только разницей, что числовой коэффициент вместо 12 будет 13, 2. Поэтому в качестве критического условия образования трещины по этой теории (предполагающей, как упоминалось, отсутствие какой бы то ни было пластической деформации) приемлемо взять уравнение (11.1)¹.

Из уравнения (11.1) n можно исключить, используя соотношение Эшелби, Франка и Набарро [207]

$$n = \frac{\pi L(1-\nu)\sigma_0}{Gb}$$

¹ Выражения Штро для энергий трещины и скопления дислокаций показывают, что когда соотношение (11.1) удовлетворено, при переходе дислокаций из скопления в трещину выигрыш в энергии получается на самых ранних стадиях роста трещины; если для образования трещины и нужно превысить какую-то энергию активации, то она, согласно этим соотношениям, мала.

где L — протяженность скопления. Это дает выражение

$$L\sigma_0^2 > \frac{12\lambda G}{\pi(1-\nu)}. \quad (11.2)$$

Кохендорфер [542] рассчитывает критические условия образования трещины несколько иным способом. Он указывает, что сравнительно мало дислокаций могут создать относительно большую трещину, если они расположены в решетке в смежных положениях, как показано на рис. 11.3, а. Если расстояние между двумя плоскостями скольжения не превышает определенного значения (возрастающего с увеличением числа дислокаций в группе), промежуток между дислокациями будет раскрываться в трещину, как на рис. 11.3, б.

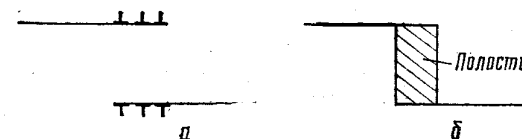


Рис. 11.3. Механизм образования трещины по Кохендорферу

Этот механизм можно кригировать по тем соображениям, что согласно модели в исходном положении дислокации каждой группы должны отстоять одна от другой всего на 1 атомный диаметр. Чтобы сблизиться настолько тесно, надо преодолеть большие силы отталкивания, и когда дислокаций в группе мало, для этого требуются дислокации с такой большой кинетической энергией, какую они могут иметь только, если бы двигались почти со скоростью звука. Такие высокие скорости представляются невероятными [544], кроме, может быть, случаев приложения очень больших напряжений. Однако стоит трещине возникнуть, как следующие дислокации, прибывающие по показанным на рис. 11.3 плоскостям скольжения, будут беспрепятственно вливаться и расширять ее. Таким образом, трещина может в горизонтальном направлении (рис. 11.3) иметь большую протяженность, чем в вертикальном.

Кохендорфер указывает, что трещина может распространяться также и в вертикальном (рис. 11.3) направлении, если действующие плоскости скольжения наклонены относительно плоскостей скольжения, пересекающих ее на рисунке. Когда трещина станет длинной в горизонтальном направлении, рост в вертикальном направлении будет необходим, чтобы предотвратить смыкание верхней поверхности с нижней. Таким образом, при деформации трещина может расти, пока не станет достаточно большой, чтобы распространяться спонтанно под действием приложенного

напряжения, вызвав тем самым разрушение. Этот механизм создания трещины требует, таким образом, весьма сложного совпадения плоскостей скольжения. Кроме того, как только получилось расположение положительных и отрицательных дислокаций по рис. 11.3 а, концентрация напряжений локализуется в зазоре между ними таким образом, что едва ли представляется возможность снять ее посредством скольжения (взамен разрушения). Механизм по Кохендорферу не удовлетворяет, таким образом, предварительному условию (2), которое (как будет обосновано далее) необходимо, чтобы объяснить, почему переход из вязкого состояния в хрупкое бывает только в определенных случаях, в определенных металлах. Вообще, если бы механизм Кохендорфера имел место, его следовало бы считать скорее общим механизмом разрушения, чем специально связанным с переходом из вязкого в хрупкое состояние.

Из уравнений Штро можно рассчитать определяемую его теорией критическую длину трещины и растягивающее напряжение, нужное для ее расширения. Длина образующейся трещины с определяется равновесием между энергией упругой деформации, уменьшающейся с длиной, и поверхностной энергией, увеличивающейся с длиной. Для минимума энергии найдена длина

$$c = \frac{\pi L^2 \sigma_0^2 (1 - \nu)}{8\lambda G} \quad (11.3a)$$

После подстановки $L\sigma_0^2$ из уравнения (11.2)

$$c = 1,5L. \quad (11.3b)$$

Длина трещины будет составлять полторы длины полосы скольжения. Поэтому, если полоса скольжения пересекала зерно полностью, то же будет и с образующейся из нее трещиной (или же она распространится по всей границе), и трещина не сможет, как правило, достичь своей равновесной длины, не меняя направления. Величина растягивающего напряжения σ , необходимого для развития перпендикулярной напряжению трещины длиной c , определяется Гриффитом [491] как

$$\sigma^2 = \frac{8\lambda G}{\pi c (1 - \nu)} \quad (11.4a)$$

или при подстановке (11.2) и (11.3):

$$\sigma = 0,67 \sigma_0 \text{ (для } c = 1,5L), \quad (11.4b)$$

$$\sigma = 1,00 \sigma_0 \text{ (для } c = L). \quad (11.4в)$$

Итак, если трещина перпендикулярна приложенному растягивающему напряжению, то для ее распространения достаточно растягивающего напряжения в $2/3$ касательного. Если, как при испы-

тании на растяжение, растягивающее напряжение вдвое выше наибольшего касательного, то оно достаточно велико, чтобы развить любую трещину, образовавшуюся при критических условиях Штро. Первая же образовавшаяся трещина приводит к немедленному разрушению. Следовательно, уравнение (11.1) даст условие разрушения.

Происходящая в процессе разрушения пластическая деформация воздействует на развитие процесса двумя путями. Во-первых, пластическая деформация во время образования трещины (вызванная концентрацией напряжений от скопившейся группировки дислокаций) будет увеличивать касательное напряжение, нужное для получения трещины данной величины, так как деформация, по сути дела, увеличивает значение λ в правой части уравнения (11.1). Итак, пластическая деформация должна увеличивать критическое касательное напряжение, потребное для образования наименьшей устойчивой трещины. Во-вторых, пластическая деформация, идущая у вершины трещины, будет повышать нужное для распространения трещины растягивающее напряжение. Если второй эффект в достаточной мере превышает первый, положение при испытании на растяжение меняется: растягивающее напряжение не будет достаточно большим, чтобы развить трещину как только она образовалась. Чтобы трещина развивалась, надо будет увеличить напряжение.

Прежде чем закончить рассмотрение пункта 1, уместно будет обсудить, насколько точно теория Штро предсказывает наблюдаемые разрушающие напряжения для хрупкого излома. Петч [274] определял предел хрупкой прочности железа при -196°C для ряда размеров зерна, а Гринвуд и Кваррел [528] проделали то же самое на цинке. Последние нашли, произведение $(\text{разрушающее напряжение})^2 \times (\text{диаметр зерна})$ постоянным. Это выражение подобно (11.2), если отождествить L с диаметром зерна (допустив тем самым, что сдвиг проходит прямо через все зерно). Экспериментальное значение постоянной было $9,8 \cdot 10^{15} \text{ дин}^2/\text{см}^3$. Положив $\lambda = 1000 \text{ эрг}/\text{см}^2$, $G = 3,8 \cdot 10^{11} \text{ дин}/\text{см}^2$ и $\nu = 0,2$, получим теоретическое значение¹, равное $7,2 \cdot 10^{15} \text{ дин}^2/\text{см}^3$. Соответствие хорошее. Петч нашел постоянным произведение: $[(\text{разрушающее напряжение}) - (\text{фиксированный параметр})]^2 \times (\text{диаметр зерна})$. Фиксированный параметр отождествляется со средним противодействующим напряжением от других дислокаций. Экспериментальное значение постоянной было $6,1 \cdot 10^{16} \text{ дин}^2/\text{см}^3$ по сравнению с теоретическим, равным $6,8 \cdot 10^{16} \text{ дин}^2/\text{см}^3$ (для $\lambda = 4000 \text{ эрг}/\text{см}^2$, $G = 8 \cdot 10^{11} \text{ дин}/\text{см}^2$ и

¹ Правую часть уравнения (11.2) умножаем на 4, чтобы учесть то обстоятельство, что для экспериментального значения постоянной из испытаний на растяжение взято растягивающее напряжение, а не касательное.

$\nu = 0,3$). Согласие вновь, хорошее. Таким образом теория объясняет влияние величины зерна.

Иногда влияние зерна объясняется иначе: чем крупнее зерно, тем меньше площадь границ зерна, а следовательно, — тем больше концентрация примесей по границам зерна. Можно отметить, что для выяснения влияния величины зерна на критическую температуру хрупкости такое объяснение неудовлетворительно, если, как это было в только что упоминавшихся экспериментах, хрупкое разрушение происходит путем скола, или если количество растворенного элемента достаточно для насыщения всех границ и в самых мелкозернистых из всех использованных образцов (как например, в сплаве Cu-Sb с 1,7% Sb вес. [512]).

В табл. 11. 4 даны некоторые численные значения, рассчитанные по уравнениям (11. 1) — (11. 4); они будут использованы

Таблица 11.4

Соотношение между L и σ_0 для образования трещины из группы скопившихся дислокаций и соответствующие значения n , c и σ .
(принята поверхностная энергия 3000 эрг/см^2 , $G=4 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2$ и $\nu=0,3$, т. е. значения, соответствующие меди)

L (длина полосы скольжения), см	0,1	0,01	0,001	0,0001
σ_0 (приведенное касательное напряжение), $10^8 \text{ дин/см}^2 = 1 \text{ кг/мм}^2$	2,56	8,08	25,6	80,8
σ (приложенное растягивающее напряжение), 10^8 дин/см^2	5,12	16,16	51,2	161,6
n (число скопившихся дислокаций)	5650	1780	565	178
c (длина трещины), см	0,15	0,015	0,0015	0,00015
σ (растягивающее напряжение, нужное для распространения трещин длиной c), 10^8 дин/см^2	1,71	5,39	17,1	53,9

также и при обсуждении некоторых вопросов в части Б этой главы. Принятые значения констант соответствуют меди. Первая строка таблицы — длина L полосы скольжения, вызывающей разрушение. Следующие строки относятся к критическим условиям, когда при данной длине полосы скольжения только что возникает трещина. Величина растягивающих напряжений разрушения по этой таблице при отождествлении L с диаметром зерна еще раз показывает, что теория дает правильный порядок величины разрушающего напряжения для металлов в хрупком состоянии. Число дислокаций в накопленной группе велико, и, таким образом, должен быть большим и сдвиг в точке разрушения. Как отмечено в гл. VI, это предположение еще не проверено экспериментально.

Рассмотрим теперь пункт (2). Не видно оснований ожидать какого-либо заметного изменения концентрации напряжений или

сил сцепления с температурой. Поэтому для объяснения самого факта перехода из вязкого в хрупкое состояние обращаются к какому-то влиянию температуры на текучесть. Когда происходит хрупкое разрушение, напряжение текучести должно быть по крайней мере столь же большим, как разрушающее. Это означает, что оно должно быть во много раз выше напряжения, при котором текут чистые металлы.

По-видимому, столь высокие напряжения текучести в отожженных металлах связаны с влиянием примесей, ибо если только имеются способные к скольжению дислокации, то любое вещество с кристаллографическими плоскостями, по геометрическому и электронному строению пригодными для скольжения, будет деформироваться при низких напряжениях. Как бы то ни было, высокая структурная чувствительность критической температуры хрупкости указывает на влияние примесей. Итак, объяснение явления перехода из вязкого состояния в хрупкое сводится к влиянию примесей на напряжение текучести. Правильность такого подхода подтверждается экспериментальными данными.

Как уже упоминалось, теория предполагает, что явление зависит от наличия роста напряжения текучести при уменьшении времени приложения напряжения и понижении температуры. Такое поведение наблюдалось у сталей [545—547] и бета-латуни [511] (на тех и других образцах наблюдается переход из вязкого в хрупкое состояние), но не наблюдается у альфа-латуни или алюминия [511] (ни в одном из этих металлов перехода из вязкого в хрупкое состояние нет). Результаты для бета-латуни приведены на рис. 11. 4, где напряжение текучести для трех температур испытания отложено в функции времени выдержки под нагрузкой.

Чтобы вызвать текучесть при низкой температуре, требуется тем более высокое напряжение, чем короче время, в течение которого оно действует. Результаты для альфа-латуни и алюминия были бы на этой диаграмме представлены горизонтальными линиями, подобно горизонтальной линии для бета-латуни при 28°C . Для этих металлов влияние времени было слишком мало, чтобы его можно было измерить. Самые высокие из показанных на рис. 11. 4 напряжений текучести значительно меньше напряжений, которые надо создать в малом объеме у конца полосы скольжения, если должно произойти разрушение. Причины этому следующие: а) разрушение может начинаться точно в месте максимальной концентрации напряжений, в то время как ближайшая дислокация вне накопленной группы может быть на некотором расстоянии от него, где концентрация напряжений слабее; б) напряжение течения для рис. 11.4 определено для образца в целом; как указывалось в главе VI, поскольку напряжение течения у металлов с высокими пределами текучести есть вероятностная функция, значение которой зависит от числа элементарных ис-

точников скольжения (по-видимому, коротких отрезков линии дислокации [178]), его вероятное значение для малой области действия концентрации напряжения должно быть значительно выше, чем вероятное значение для образца в целом.

Показанное на рис. 11.4 влияние скорости и температуры обязательно имеет место, когда напряжение текучести существенно зависит от теплового возбуждения, ибо в этом случае напряжение текучести будет вероятностной функцией, зависящей от вре-

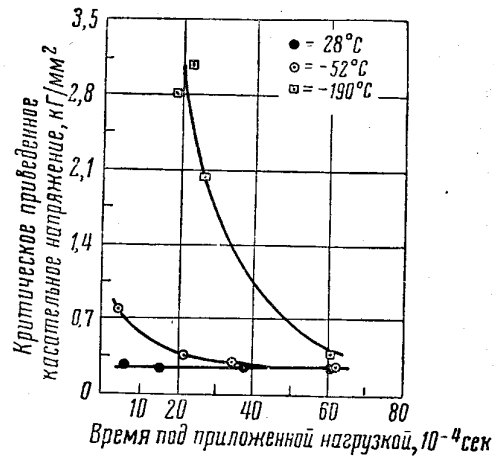


Рис. 11.4. Изменение напряжения текучести β-латуни, когда напряжение прикладывается на очень короткий отрезок времени (Крамер и Мэддин)

мени и температуры. Задержка текучести во времени при приложенном напряжении σ будет¹

$$t = e^{U/RT} \ln 2/vA \quad (11.5)$$

где U — энергия активации, v — частота атомных колебаний, а A — некоторая постоянная. U — убывающая функция напряжения, поскольку, чем выше напряжение, тем нужно меньшее тепловое возбуждение, чтобы вызвать течение. Такие кривые, как на рис. 11.4, справедливы для материалов, у которых U меняет-

¹ Принимаем вероятность течения за один период колебания атомов

$p = Ae^{-\frac{U}{RT}}$ Среднее время задержки t — это время, для которого вероятность течения равна $1/2$, т. е. $(1-p) = 1/2$. Отсюда, если допустить $Ae^{-\frac{U}{RT}} \ll 1$, следует уравнение (11.5).

ся с напряжением не слишком резко, так что t имеет существенное значение в широком интервале напряжений. Этим объясняется экспериментально установленная более тесная связь между переходом из вязкого в хрупкое состояние и наличием примесей, создающих блокировку дислокаций по Коттреллу: блокировка этого типа определяет требуемую зависимость U от напряжения [275]. С другой стороны, когда течение контролируется другим способом, например движением дислокаций в обход частиц выделений, U в окрестностях статического предела текучести меняется с напряжением крайне быстро: от нуля, когда приложенное напряжение чуть выше статического предела текучести, до очень большой величины, когда приложенное напряжение чуть ниже его [548]. Время задержки меняется тогда практически от нуля в первом случае до очень большой величины во втором. На такой диаграмме, как показанная на рис. 11.4, это отображалось бы крутой линией настолько близкой к оси ординат, что ее бы не обнаруживали; внизу она соединяется с горизонтальной линией, которую только и можно было бы обнаружить экспериментально. В таком металле концентрация напряжений будет, следовательно, вызывать пластическую деформацию раньше, чем разрушение¹.

Теория легко объясняет огромную трудность рафинирования некоторых металлов до такой степени, чтобы они были пластичны при низкой температуре. Для насыщения всех дислокаций и границ зерна нужны примеси в количествах всего около 10^{-5} и $10^{-3}\%$ (атомн.) соответственно. Некоторые из металлов почти всегда содержат примеси, которые (например, углерод в железе) совершенно определенно концентрируются на несовершенствах решетки; нужное для насыщения общее количество примесей лишь немного превышает $10^{-3}\%$ (атомн.)². Взаимодействие между различными примесями обусловлено, по-видимому, взаимным влиянием на степень сегрегации; это явление пока мало понятно и осложняет интерпретацию эффектов. Отсюда может быть следует, что теория перехода из вязкого в хрупкое состояние будет развиваться главным образом в результате изучения таких сплавов, как например Cu-Sb, где явление зависит от присутствия сравнительно большого и поддающегося регулировке количества второго элемента, а наблюдаемые эффекты сравнительно легко

¹ Если бы до начала разрушения достигались местные напряжения, способные создать новые дислокации, пластическая деформация всегда бы предшествовала разрушению, поскольку новые дислокации были бы не блокированы, хотя ранее существовавшие и сильно блокированы. Поэтому возможно, что в некоторых металлах блокировкой нельзя вызвать переход из вязкого состояния в хрупкое.

² Соответствует примерно $2 \cdot 10^{-4}\%$ (вес.) таких примесей внедрения, как углерод и азот.

относятся к определенным причинам. Теория объясняет также некоторые другие явления. Так, предварительная деформация освобождает многие дислокации от блокирующих их атмосфер, и течение будет осуществляться легче. Влияние медленного охлаждения определяется усилением сегрегации примесей с большой разницей в атомных диаметрах, что приводит к блокировке дислокаций и ослаблению сцепления по границам зерна, а возможно, и по плоскостям спайности.

Некоторые другие эффекты не так легко объясняются теорией. К ним относится влияние величины зерна. Хотя снижение разрушающего напряжения с увеличением размеров зерна можно объяснить так, как сделано в (1), это не объясняет, почему увеличение зерна повышает критическую температуру хрупкости. Возможно, что чем крупнее зерно, тем с большей скоростью нарастает концентрация напряжений (по той причине, что большее число дислокаций «нажимает» сзади на ведущую дислокацию). Не видно также простого объяснения для влияния напряженного состояния. Для него, может быть, потребуется ввести в теорию рассмотрение влияния работы пластической деформации, ибо, как указывалось в связи с уравнением (11.4), если пластической деформации нет, осевое напряжение при обычном испытании на растяжение более чем достаточно для расширения любой возникшей трещины, а тогда увеличение отношения растягивающих напряжений к касательным никак не будет влиять на критическую температуру хрупкости¹.

11.5. Перегрев и перегор

Установлено, что стали, нагревавшиеся слишком близко к ликвидусу, после охлаждения теряют свою пластичность. Разрушение происходит по границе зерна. Когда эффект очень силь-

¹ Для распространения трещины должна быть важной также ориентация трещины относительно растягивающего напряжения. Кроме того, напряженное состояние может воздействовать на критическую температуру также и косвенным образом. Впереди трещины распространяется волна пластической деформации; сопровождающая трещину упругая волна разгрузки в конце концов нагоняет и уничтожает ее. Поэтому совершаемая работа пластической деформации тем меньше, чем быстрее распространяется трещина [551]. Итак, величина работы зависит от того, как далеко уйдет волна пластической деформации, до того как ее догонит упругая волна — следовательно, от скорости разрушения. Чем меньше совершаемая работа пластической деформации, тем меньше критический размер трещины. Отсюда: критический размер трещины тем меньше, чем выше начальная скорость распространения трещины. Представляется неизбежным повышение скорости разрушения, а стало быть, и уменьшение критической величины трещины при увеличении приложенного растягивающего напряжения. Поэтому увеличение отношения нормального напряжения к касательному будет определять возможность разрушения при меньшем касательном напряжении, а следовательно, при более высокой температуре.

ный, его приписывают перегор; он обусловлен, видимо, оплавлением границ зерна [549]. Когда температура не так высока, чтобы где-нибудь началось оплавление, этот эффект менее значительный. Последняя работа [550] приписывает эффект в этом случае выделению при охлаждении большого числа сульфидных частиц по границам зерна (сульфиды переходили в раствор при температуре «перегрева»). Эти частицы нельзя удовлетворительно обнаружить на обычных микрошлифах, но они видны на поверхности получающихся интеркристаллитных изломов.

Хотя перегрев и перегор — явления, по традиции ассоциирующиеся со сталью, не видно причин, почему бы подобных явлений не было и во многих других металлах¹.

В. ИНТЕРКРИСТАЛЛИТНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В этом параграфе собраны типичные экспериментальные данные об интеркристаллитном разрушении при повышенных температурах; в следующем параграфе обсуждаются предлагавшиеся теории.

11.6. Экспериментальные наблюдения

При испытании на растяжение при повышенных температурах отрыв в поликристаллических металлах происходит полностью или частично по границам зерна. Разрушение этого типа заменяет «волокнустый» транскристаллитный излом. Установлено, что для простых материалов такое поведение тем более вероятно, чем выше температура и меньше скорость деформации [11, 15, 553—559].

Переход к интеркристаллитному разрушению часто сопровождается изменением прочностных характеристик [558—561]. На графике зависимости напряжения или пластичности от температуры или от долговечности (как условно называют время до разрушения при испытании на ползучесть) часто обнаруживается перелом, подобный показанному на рис. 11.5. Перелом

¹ Аналогичным образом, синеломкость, имеющая место у сталей, походит на охрупчивание титана водородом, поскольку оба эти явления существуют в интервале температур, выше и ниже которого пластичность восстанавливается. Этим они отличаются как от хладноломкости, так и от высокотемпературной хрупкости. Нижний край температурного интервала хрупкости титана, содержащего водород, много ниже соответствующей температуры для явления синеломкости [552]. Эта температура является, по-видимому, функцией скорости диффузии соответствующего растворенного элемента: в одном случае водорода в титане, в другом — элементов внедрения в железе.

обусловлен, по-видимому, наличием двух идущих под углом одна к другой кривых (для вязкого транскристаллитного и для интеркристаллитного разрушения). Найденное экспериментально Гринвудом, Миллером и Свитером для альфа-латуни соотношение между пластичностью и температурой, приведенное на рис. 11.6, относится к типу, показанному на рис. 11.5. Включены данные для разных скоростей деформации, иллюстрирующие обычно наблюдаемую тенденцию: увеличение скорости деформации повышает температуру, при которой эффект начинает быть

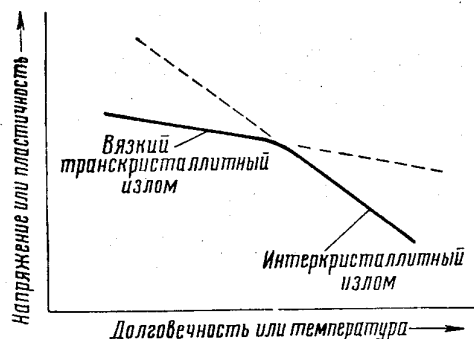


Рис. 11.5. Влияние типа разрушения при ползучести или в испытаниях на растяжение

заметным. Иногда интеркристаллитному разрушению сопутствует еще более низкая пластичность, чем здесь (разрушение может, например, произойти при удлинении в 1%), в других же случаях переход от транскристаллитного к интеркристаллитному разрыву не оказывает заметного влияния ни на пластичность, ни на прочность (286, 553). В таком случае, по-видимому, почти совпадают две линии, расположенные на рис. 11.5 под углом.

Следует добавить, что перелом кривой, как на рис. 11.5, не обусловлен неизменно переходом от транс- к интеркристаллитному разрушению. Тилеманн и Паркер [553] для некоторых сталей нашли, что перелом есть только при испытании в окислительной атмосфере, а изломы были интеркристаллитными по обе стороны перелома. Вероятно, в таком случае зернограничные трещины начинаются у поверхности и, если времени достаточно (как это может быть при медленном испытании), проникают внутрь. Разумно полагать, что любой процесс, дающий достаточно крутое падение напряжения (или пластичности) в функции долговечности, будет вызывать перелом, подобный тому, что показан на рис. 11.5.

Существуют исключения из правила, что образование интеркристаллитных трещин тем более вероятно, чем выше температура и чем меньше скорость деформации. Иногда, если увеличить время испытания, понизив напряжение, пластичность снова

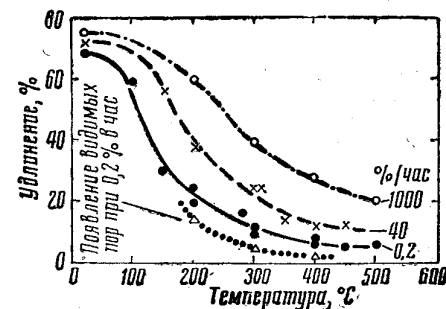


Рис. 11.6. Влияние скорости деформации и температуры на пластичность α-латуни (Гринвуд, Миллер и Свитер)

возрастает (соответствующий график дается рисунком 11.7). Такое поведение легко понятно у дисперсионно твердеющих материалов, где оно вызвано, вероятно, переставлением [562—564]. Сообщалось, однако, о двух явных исключениях для простых бинарных сплавов. При испытании на ползучесть бинарных твердых растворов магния в алюминии интеркристаллитное разрушение наблюдается при промежуточных, но не при высоких температурах [560]. Повышение температуры ударных испытаний сплавов Си-Вн приводит к сильному падению пластичности, которая частично восстанавливается при дальнейшем повышении темпера-

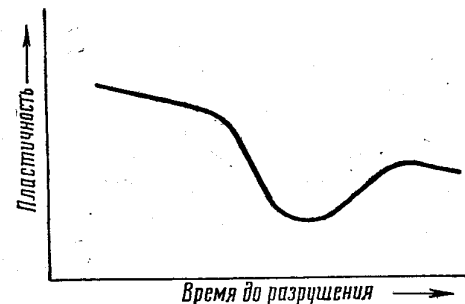


Рис. 11.7.

туры [153]. Возможное объяснение обсуждается в следующем параграфе.

Представляется, что величина зерна здесь не так важна, как для хладноломкости, хотя при горячих испытаниях меди на растяжение и наблюдали, что с увеличением размеров зерна возрастает и температура, при которой становятся заметными интеркристаллитные трещины (об этом свидетельствует и пластичность) [250].

Опыт применения жаропрочных сплавов показывает, что предрасположение к интеркристаллитному разрушению при высоких температурах — свойство, довольно чувствительное к структуре. Некоторые частные примеры (влияние магния в алюминии и висмута в меди) уже упоминались. Можно привести другие примеры: так, алюминий технических марок при ползучести легко разрушается по границам зерна, тогда как при сравнимых испытаниях чистого алюминия это не происходит [560]. Поведение сталей¹ и свинца [565] очень во многом зависит от точного состава. Паркер и Мартин [556] сообщают, что изменение в термической обработке меди (закалка вместо медленного охлаждения от температуры отжига), не дающее видимых изменений в микроструктуре, может увеличивать склонность к интеркристаллитному разрушению (как полагают, от перераспределения примесей между объемом и границами зерна).

Склонность к высокотемпературной хрупкости сильно меняется также от одного чистого металла или бинарного твердого раствора к другому. Например, в алюминии высокой чистоты интеркристаллитные надрывы редки, а интеркристаллитного разрушения не бывает, пока не достигнута температура всего на градус-два ниже точки плавления [130]. Вместе с тем, медь (и «бескислородная высокой чистоты» [561], и сорт чистотой в 99,999% [250]) и альфа-латунь [561] (приготовленная из электролитических меди и цинка) при повышенной температуре легко растрескиваются (при этом трещины распространяются по границам зерна) и до некоторой степени охрупчены. Интересно отметить, что ни в одном из этих металлов не было, насколько известно, достаточно вредных примесей, чтобы создать серьезную концентрацию у границ зерна. Следовательно, если хрупкость вызвана примесями, для механизма охрупчивания должно быть возможным действие при меньшем количестве примесей, чем нужно для насыщения границ зерна.

Интересный эффект имеет место в некоторых медных сплавах, легированных сурьмой. В таких сплавах интеркристаллитные трещины наблюдаются при тем более низкой температуре, чем выше концентрация сурьмы. Интеркристаллитное разрушение у этих сплавов сопровождается понижением пластичности. Сурьма вызывает также переход из вязкого состояния в хрупкое, температура которого тем выше, чем больше содержание сурьмы. В конце концов два интервала хрупкости перекрываются, и температурного интервала пластичного состояния нет. На рис. 11.8 дана иллюстрирующая это положение серия кривых. При ~2% (вес.) Sb обычная пластичность меди явно исчезает (от 0° К и до точки плавления) [512].

¹ См., например [563, 553].

Важная, но несколько недооцениваемая характеристика интеркристаллитного разрушения при ползучести — начальное расположение и развитие надрывов. Сообщалось о следующих наблюдениях: сначала образуются маленькие полости; их наблюдали почти на пределе разрешения микроскопа [561]. Стадия, на которой их впервые можно обнаружить в альфа-латуни, отмечена на рис. 11.6 пунктирной линией. Согласно одному сообщению [561], центры их зарождения тем дальше отстоят один от

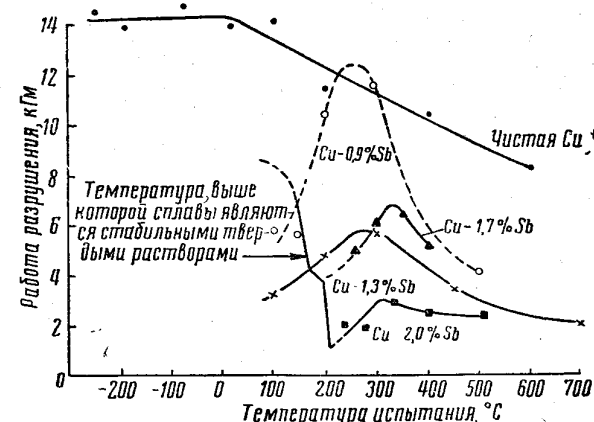


Рис. 11.8. Расширение интервалов горячей хрупкости и хладноломкости (до их перекрывания) в меди под влиянием сурьмы (Гопкин)

другого, чем выше температура. Этим явно предполагается, что чем выше температура, тем меньше образуется расщелин. После достижения видимых размеров расщелины продолжают расти. Соприкоснувшись, они сливаются [561, 563]; рис. 11.9 иллюстрирует эту стадию. В конце концов одна из расщелин становится достаточно большой, чтобы спонтанно распространяться под действием приложенного напряжения. Согласно утверждениям, приводимым в литературе, и микроструктурам, полости образуются в основном в поперечных границах зерен [561, 563, 553, 555, 566, 567], хотя меньшие полости обычно видны и на некоторых других границах. Избирательность выглядит особенно сильной на поздней стадии, но тогда она может определяться отчасти тем, что на поперечных границах полости растут и коагулируют до легко видимых размеров быстрее, чем на границах, где идет сдвиг. Поры иногда образуются у вершин зерен, но исключительных преимуществ для таких мест нет; поры скорее образуются вдоль поперечных границ. Рис. 11.9 в этом отношении типичен.

На положение пор, как сообщалось (в альфа-латуни [561]), влияет разность ориентаций кристаллов по обе стороны границы, ибо когда на границе кончается двойник, часто одной разориентировке сопутствуют поры, а другой — нет¹. Пример этому можно видеть на рис. 11. 9 (верхняя часть). Хорошо развитые расщелины могут меняться по форме от узких трещин до скругленных пор или даже пор, вытянутых в направлении растяжения. В любом данном материале, испытанном при определенных условиях, все полости имеют одинаковую форму. Полости типа тонких трещин связаны с низкой пластичностью, скругленные или вытянутые в направлении растяжения — с заметной пластичностью. Изредка поры образуются и внутри зерна [555]. Однако предпочтение границам зерна очень, очень сильное.

Совершенно ясно, что когда разрушение начинается от поверхности образца, у поверхности будет больше трещин, чем внутри. Такое распределение наблюдалось не только при (некоторых) испытаниях на воздухе, но иногда и в опытах, проведенных в вакууме, достаточно хорошем, чтобы получить блестящую полированную поверхность, так что окисление, по-видимому, не участвовало.

11. 7. Теории

Основная задача теории — объяснить, как полости образуются и вырастают до размеров, от которых они спонтанно расширяются приложенным напряжением, ибо понижение прочности и пластичности очевидное следствие этого процесса. Выдвинуто две гипотезы, но ни одна из них критически не изучалась.

Первая гипотеза предложена Зинером [538] и Эбороллом [568]. По ней проскальзывание по границам зерна, где действует касательное напряжение, вызывает концентрацию напряжений по концам скользящей границы, и это создает трещину. Такое положение показано на рис. 11. 10; трещина образовалась у вершины зерна.

Эта гипотеза в некоторых случаях применима, но она не может всегда быть правильным объяснением. Во-первых, потому, что, по некоторым наблюдениям, немногие полости начинаются от вершин зерна. Во-вторых, потому, что при обычных значениях свободной энергии поверхности сомнительно, чтобы концентрация напряжений всегда была столь велика, чтобы возикла трещина. Правда, это можно оценить, сравнивая напряжение разрушения, которое дает эксперимент, с напряжением, нужным для образования трещины по теории Штро. Эту теорию здесь можно

¹ Не сообщалось, чтобы поры образовывались на самих двойниковых границах.

применить, поскольку проскальзывание одного кристалла по другому эквивалентно прохождению дислокаций; к обстановке в районе P применимы уравнения (11. 1 — 11. 4). Допускаем, что трещина образуется медленно. Соответствующей характеристикой поверхности, подставляемой в уравнения, будет разность между свободной энергией поверхности и половиной свободной энергии границы зерна; ниже она обозначается $\lambda_{\text{разн}}$. Для чистой меди $\lambda_{\text{разн}}$ будет около одной четверти от поверхностной энергии, принятой при расчете значений для табл. 11. 4, так что значения σ_0 , σ и n для образования трещин в меди при повышенных температурах будут составлять около половины соответствующих значений в табл. 11. 4. Отождествляя L с длиной границы зерна, получим при величине зерна 0,1 мм критическое приложенное растягивающее напряжение около $8 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$ (8 кг/мм^2). Эксперимент, однако, показывает, что интеркристаллитное разрушение меди вызывает напряжения, по величине на порядок меньшие этого. Кроме того, рассчитанное напряжение — минимальное значение, поскольку допускалось, что у вершины зерна деформация только упругая; на деле же идет пластическая деформация [485, 450, 211], снимающая созданную данным приложенным напряжением концентрацию напряжений. Чем выше температура, тем при меньшем напряжении идет пластическая деформация, поэтому, чем выше температура, тем меньше максимальная концентрация напряжений, которую можно создать. Напротив того, склонность к интеркристаллитному разрушению сильнее при более высоких температурах¹. С другой стороны, в жаропрочных металлах, выдерживающих при высоких температурах напряжения более чем в 10^9 дин/см^2 , зарождение трещины у вершины зерна из этих энергетических соображений представляется правдоподобным. Микроскопически зарождение трещин наблюдало слишком мало, чтобы сделать вывод, будто вершины зерен никогда не бывают преимущественными местами зарождения.

Вторая гипотеза выдвинута Гринвудом [569, 570, 561], Крюсаром и Фриделем [571] и Кохендорфером [572] и основывается на представлении, что пластическая деформация создает вакансии в избытке против равновесной концентрации [573]². С точки зрения термодинамики, вакансии подобны растворенным атомам, поэтому в металле, пересыщенном вакансиями, они будут выделяться в виде полостей.

¹ Отношение нормальной составляющей к касательной у вершины зерна зависит от взаимного расположения трех границ и при соответствующем симметричном расположении может обратиться в бесконечность. В таком положении не будет никакой пластической деформации и никакой релаксации напряжений, но такое расположение должно быть редким.

² См. также [407].

Если такое выделение имеет место, легко объясняются некоторые основные эксперименты, где наблюдали межзеренные надрывы. В частности, довольно равномерное распределение полостей вдоль границ (как например, на рис. 11. 9) — это как раз то, чего следовало ожидать при выделении по границам зерна

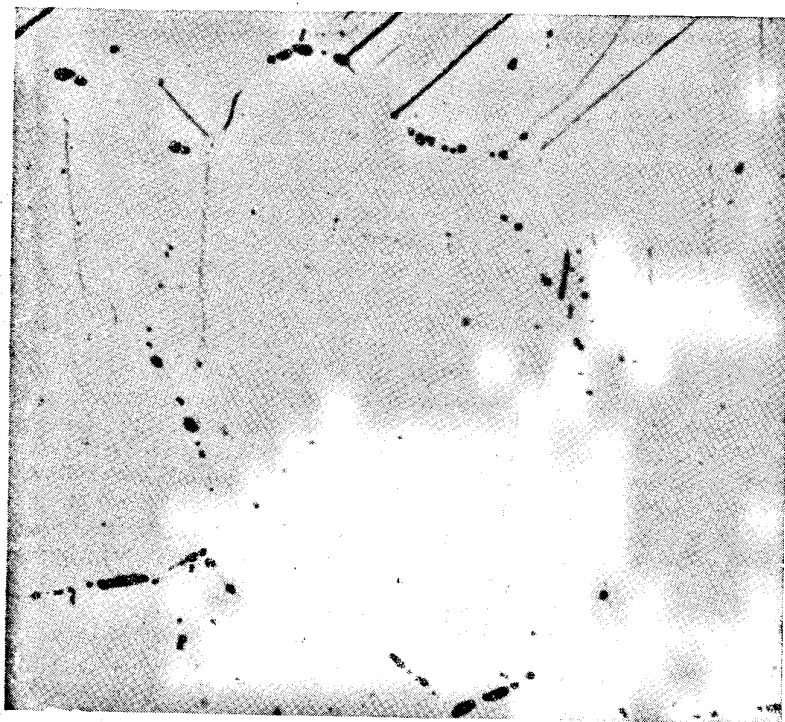


Рис. 11. 9. Межзеренные полости в α -латуни после растяжения на 5% при 400°. $\times 200$ (Гринвуд, Миллер и Свитер)

фазы из пересыщенного раствора (за исключением того, что поперечным границам оказывается предпочтение). Однако, такая избирательность предстает как необходимое следствие, когда вакансии создаются пластической деформацией: по границам, не перпендикулярным приложенному растягивающему напряжению, касательные напряжения будут постепенно сниматься проскальзыванием; они должны сниматься также и в прилегающих к этим границам участках зерна. Следовательно, в этих областях ва-

кансий генерируется меньше, чем где бы то ни было¹. Обычное усиление склонности к интеркристаллитному разрушению с температурой согласуется с увеличением энергии, обеспечивающей выделение. Эта энергия представляется как

$$\Delta F = RT \ln x, \quad (11. 6)$$

где x — отношение действительной концентрации к равновесной. ΔF увеличивается с температурой благодаря тому, что x с ростом температуры убывает не слишком быстро.

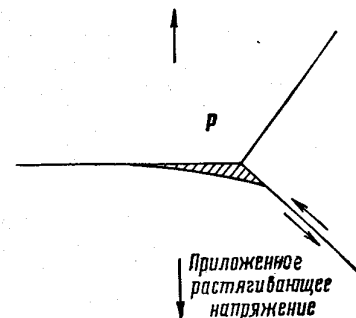


Рис. 11. 10.

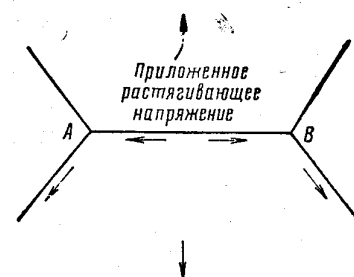


Рис. 11. 11. Развитие гидростатических напряжений вдоль поперечной границы зерна

Невероятно, однако, чтобы полости зарождались прямо путем пересыщения металла вакансиями, ибо для этого или требуется пересыщение порядка 10^5 *, что должно быть много больше

¹ Кроме того, имеющиеся напряжения перемещают вакансии к поперечным границам. При образовании вакансии объемом b^3 гидростатическое напряжение P совершает работу Pb^3 . Вблизи поперечной границы зерна гидростатическое напряжение будет обычно выше, чем где-либо в другом месте, потому что зерно растягивается в направлении, параллельном поперечной границе, в результате проскальзывания по смежным границам, как изображено на рис. 11. 11. Возникающее таким образом поперечное (вдоль AB , рис. 11. 11) растяжение в сочетании с приложенным напряжением образует систему гидростатических напряжений. Когда приложено растягивающее напряжение $5 \cdot 10^8$ дин/см^2 , гидростатическое напряжение совершает над вакансией работу приблизительно в 0,01 эв. Это дает небольшой градиент энергии, движущий вакансии к поперечным границам. Если иметь в виду низкие абсолютные концентрации вакансий, этот градиент мал. Но поскольку он обладает, грубо говоря, сферической симметрией (с центром на поперечной границе), а границы зерна представляют собой пути быстрой диффузии, величина градиента может быть достаточной, чтобы помочь в объяснении преимущественной локализации полостей у поперечных границ.

* Это можно видеть, рассматривая уравнения, описывающие образование зародышей. Энергия активации образования зародышей, рассчитанная обыч-

пересыщения, создаваемого при ползучести, или же скорости диффузии при ползучести должны быть много выше, чем они есть. Имеющиеся факты указывают, что создаваемая ползучестью концентрация вакансий лишь немного выше статической равновесной концентрации¹.

Вторая теория объясняет, таким образом, как, в соответствии с наблюдениями, полость может расти в любой точке границы зерна. Но ни одна из теорий вообще не может объяснить зарождения полостей. Ключ к возможному решению этой проблемы дает тот факт, что микроскопически наблюдаемые полости образуются иногда в образцах, использованных в экспериментах с диффузией. Здесь пересыщение вакансиями является единственной возможной причиной [574—581]. Полагают, что действительные концентрации вакансий в этих экспериментах лишь немногим выше статической равновесной концентрации [583, 584]. Представляется поэтому, что должны быть зародыши, на которых вакансии могут выделяться при совсем низких пересыщениях. В свете рентгенографических доказательств наличия пор в отожженном [408], а также и в наклепанном [409, 410] металле проще всего предположить, что эти поры действуют как зародыши. Факты позволяют считать это возможным: по оценке поры в отожженной меди имеют средний радиус (если считать их сферическими) — около 40 Å (хотя размер их, вероятно, сильно варьиру-

ным способом (по равновесию между свободными энергиями поверхности и объема), будет

$$W = \frac{16\pi b^6 L^2 \lambda_{\text{разн}}^3}{3(\Delta F)^2}, \quad (11.7)$$

где L — число Авогадро. Пóра принимается сферической; соответствующий критический радиус поры

$$\frac{r}{b} = \frac{2b^2 \lambda_{\text{разн}} L}{\Delta F}, \quad (11.8)$$

ΔF дано уравнением (11.6). Чтобы образование зародышей шло с наблюдаемыми скоростями, W не должно превышать примерно 200000 кал/моль. При $\lambda_{\text{разн}} = 1000$ эрг/см² это означает, что ΔF должно быть около 10000 кал/моль, для чего нужна концентрация вакансий в несколько сот тысяч раз больше равновесной.

¹ Количественные данные приводят Баффингтон и Коэн [582], измерявшие скорость самодиффузии железа при 890°C и разных скоростях деформации. Они нашли, что скорость диффузии пропорциональна скорости деформации. При скорости деформации в 20%/час диффузия была в 10 раз быстрее, чем в статическом опыте при той же температуре. Если весь этот прирост обусловлен избыточными вакансиями, то по дырочной теории диффузии действительная концентрация вакансий при этой скорости деформации была в 10 раз больше статической равновесной концентрации. Тогда при скоростях ползучести, приемлемых для техники, отношение действительной концентрации вакансий к равновесной будет лишь немногим больше единицы.

ется). Их количество оценивается примерно в 10^{13} на 1 см³, чему соответствует около 1000 пор на 0,1 мм² зернограницной поверхности раздела. Пóра радиусом 40 Å будет расти при примерно двойном пересыщении вакансиями. Поэтому представляется возможным, чтобы самые крупные из присутствующих пор могли расти при той концентрации вакансий, какая есть в их окружении. Однако при испытании на ползучесть подавляющее большинство пор образуется по границам, а не в объеме зерна, в экспериментах же с диффузией это не так¹. Среди опубликованных микрофотоснимков диффузионных образцов есть два примера, где избирательность образования пор по границам зерна сильная [576, 574], четыре — где предпочтение границам зерна было слабое [577, 579, 580, 585] и пять — где границам зерна не было никакого предпочтения [578—581, 585]. Могут искать некоторые различия в условиях экспериментов, за счет которых можно отнести эту разницу в поведении. Очевидные различия — в том, что в опытах с ползучестью температура ниже, чем в опытах с диффузией, и есть проскальзывание по границам зерна. Не ясно, какое значение может иметь здесь первое, но действие проскальзывания, возможно, увеличивает некоторые полости на границах зерна, которые становятся после этого местами преимущественного выделения. Возможный механизм увеличения показан на рис. 11.12. Проскальзывание может также действовать, раскрывая ступеньки в границах зерна² — при условии, что высота их всего 1—2 атомных диаметра (чтобы энергия активации оставалась малой). Исходную ступеньку может создать полоса скольжения. Образовавшаяся полость может затем расти по этапам, показанным на рис. 11.13 (первая стадия показана пунктирной, вторая — штриховой и третья — сплошной линиями). Этот механизм подобен предложенному Кохендорфером [572] механизму образования полостей внутри зерна от совместного действия пересекающихся плоскостей скольжения.

Если поры образуются этими двумя способами, то внутренними факторами, определяющими наблюдаемую скорость образования зародышей, будут концентрация вакансий и $\lambda_{\text{разн}}$, поскольку они определяют минимальный размер стабильной поры, число и размер имеющихся пор или ступенек и скорость проскальзывания по границам зерна. При заданной общей скорости растяжения скорость проскальзывания по границам с температу-

¹ Наличие у границ зерна свободной энергии не приводит к такому же сильному преимущественному выделению полостей по границам зерна, как в случае выделения второй фазы. Требуемая энергия новой поверхности раздела в первом случае зависит от ($\lambda_{\text{поверхности}} - \lambda_{\text{границы}}$), тогда как во втором — она зависит от ($\lambda_{\text{границы I}} - \lambda_{\text{границы II}}$), что при отсутствии поверхностной сегрегации будет значительно меньше.

² Аналогичный механизм предложил Джифкинс [586].

рой обычно возрастает. Отсюда вытекает другая причина усиления склонности к интеркристаллитному разрушению с ростом температуры.

Как только образована полость, большая сравнительно с атомными размерами, из различных внутренних факторов три будут определять скорость ее расширения. Один — это концентрация вакансий; если все другое остается неизменным, скорость увеличения полости пропорциональна пересыщению ими. Другой — форма полости; она, вероятно, определяется главным образом двугранным углом; полость будет с острыми краями, если отношение свободных энергий наружной поверхности и границы зерна мало, и скругленной — если это отношение велико. Полость с острыми краями вызы-

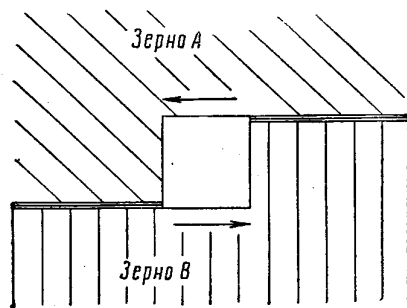


Рис. 11.12.

зывает большую концентрацию напряжений по границе зерна, что способствует расширению полости. Третий фактор — это способность материала выдерживать касательные напряжения, ибо если концентрация касательных и растягивающих

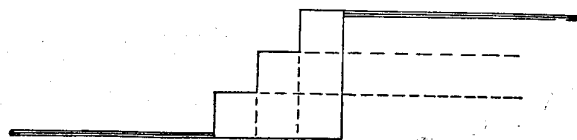


Рис. 11.13.

напряжений около полости одинакова, то чем больше касательные напряжения способен выдержать материал, тем сильнее может быть концентрация растягивающих напряжений, $\lambda_{\text{разн}}$, следовательно, представляется одним из важных факторов образования и роста полостей. Это неизбежно должно быть так, поскольку, как бы полости ни образовывались, определяющим фактором должна быть нужная для новой поверхности энергия, которая при образовании полостей по границам зерна зависит от $\lambda_{\text{разн}}$. Поэтому представляется важным то обстоятельство, что сегрегация примесей может сильно сокращать $\lambda_{\text{разн}}$. Чтобы иллюстрировать эту возможность, можно привести данные для меди, помещенной в пары свинца [97]. Свободная энергия поверх-

ности меди в парах свинца при 350°C равна 420 эрг/см^2 , в то время как свободная энергия границы зерна в меди при тех же условиях — 640 эрг/см^2 . Отсюда $\lambda_{\text{разн}}$ равно 200 эрг/см^2 против примерно 3000 эрг/см^2 для меди в инертной атмосфере. Если поверхности полости будут покрыты свинцом, создавать полости станет много легче, чем если бы они оставались чистыми. В самом деле, если сегрегация делает $\lambda_{\text{разн}}$ достаточно низким, механизм концентрации напряжений может создавать и расширять полости у вершин зерен даже при низких приложенных напряжениях. Полное насыщение поверхности создается, по-видимому, чем-то вроде мономолекулярного слоя. Для образования мономолекулярного слоя на поверхностях полостей нужно крайне малое количество примеси. Поэтому всегда малые количества примеси могут сильно увеличивать склонность к межкристаллитному растрескиванию. Это, наверное, имеет место для свинца в меди¹. Если для получения равновесной концентрации на свободной поверхности нужно больше растворенного элемента, чем половина того, что есть на границах зерна при равновесной сегрегации, то для достижения примерно равновесного состояния должна пройти диффузия растворенного элемента. Если полость не расширяется, пока сегрегация не уменьшит свободную энергию поверхности у ее края до достаточно низких значений, то скорость расширения полости контролируется скоростью диффузии (как в процессе, предложенном Орованом [493] для стекла, когда скорость распространения трещины определяется скоростью подачи к вершине трещины вещества, снижающего поверхностную энергию). Сегрегации на свободной поверхности и на границах зерна склонны к рассасыванию при повышении температуры, и, таким образом, $\lambda_{\text{разн}}$ в общем возрастает. Это может быть одной из причин, почему иногда в не дисперсионно твердеющих материалах образование трещин при высоких температурах идет не так легко. Окислительные атмосферы воздействуют на некоторые металлы, вызывая межкристаллитное растрескивание, идущее от поверхности внутрь. Растрескивание происходит, если адсорбция кислорода влияет качественно так же, как свинец в меди; явление напоминает интеркристаллитное проникновение ртути в латунь. Трещина не может распространяться быстрее, чем это позволяет скорость поступления кислорода.

Другой важный фактор образования и роста полостей по описанному механизму — это пересыщение вакансиями, создаваемое эффективными способами их получения. Одним из таких эффективных процессов является «переползание» краевых дислокаций

¹ Эборолл и Грегори [587] связывают горячеломкость медных сплавов, вызываемую свинцом, с уменьшением поверхностной энергии, также им вызванным.

вокруг частиц выделений (как это, вероятно, происходит в сложных сплавах); при этом порождается большое число вакансий [571]. Высокая локальная концентрация вакансий будет ускорять образование и рост полостей, и это может объяснить, почему некоторые сложные сплавы разрушаются с образованием интеркристаллитного излома при очень малом удлинении. Пересыщение вакансиями определяется также разницей в эффективности других путей устранения вакансий, кроме образования пор. Чем эффективнее эти пути, тем меньше пересыщение вакансиями при прочих равных условиях. Представляется, например, что в алюминии вакансии быстро захватываются дислокациями, поскольку быстро идет полигонизация [324, 342], а в меди они захватываются медленно, так как медленной выглядит полигонизация [319]. В соответствии с этими различиями зернограничные полости при ползучести бывают в алюминии крайне редко, а в меди — во множестве. Таким образом, неэффективное устранение вакансий в меди может способствовать развитию интеркристаллитного разрушения¹. Поскольку эти различия не зависят от наличия примесей, они являются возможной причиной разного природного предрасположения совершенно чистых металлов к интеркристаллитному разрушению.

¹ Отчасти подобным же образом можно объяснить уже упоминавшееся обратное влияние температуры на интеркристаллитное разрушение сплавов Al-Mg. Грант [560] находил интеркристаллитные трещины после испытаний при 260 и 370°C, но не при 480°C. Представляется, что ниже 400°C магний собирается на дислокациях и границах зерна, так как эти сплавы, термообработанные ниже этой температуры, дают резкий порог текучести, как в железе, а закаленные от температуры выше этой — не дают [165]. Скопившиеся на дислокациях растворенные атомы понижают вероятность захвата вакансий, ибо, если захват вакансий тем не менее происходит, зубец дислокации перемещается на одно межатомное расстояние, т. е. удаляется от растворенного атома, так что энергия взаимодействия зубца с растворенным атомом этим увеличивается. Тогда высвобождаемая захватом вакансии энергия меньше, чем при отсутствии растворенного атома, так что вероятность захвата понижается. Из-за этого эффекта при испытаниях ниже ~400°C магний будет усиливать предрасположение к интеркристаллитным надрывам, но не будет сильно влиять при испытаниях выше 400°C. Такое поведение и обнаружил Грант. Аналогичный процесс может иметь место в разбавленных твердых растворах Cu-Bi, где пластичность восстанавливается при достаточном повышении температуры испытания [153]. В общем можно полагать, что от этого эффекта блокировки зубцов усиливается влияние сегрегации через $\lambda_{\text{разн.}}$

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Roberts-Austen, Royal Institution Lecture, 26 March 1886.
2. W. C. Roberts-Austen, An Introduction to the Study of Metallurgy, 5-th ed., 1902.
3. J. W. Meller, The Crystallisation of Iron and Steel, 1905, p. 68 (см. также W. C. Brann, Metallic Alloys, 1908, p. 94).
4. H. C. Sorby, J. Iron Steel Inst., 1887, (1), 255.
5. J. A. Ewing, W. Rosenhain, Proc. Roy. Soc., A65, 1899, 85.
6. J. E. Stead, J. Iron Steel Inst., 1898, 53, 145 (также J. Iron Steel Inst., 1898, 54, 137).
7. A. Ewing, W. Rosenhain, Phil. Trans. Roy. Soc., 1900, A193, 353.
8. W. Guertler, Metallographie, Berlin, 1912.
9. F. P. Bowden, Inst. Metals Symposium, Properties of Metallic Surfaces, * 1953, Discussion, p. 334.
10. G. Beilby, J. Inst. Metals, 1911, 6, 5.
11. W. Rosenhain, J. C. W. Humphrey, J. Iron Steel Inst., 1913, 87, 219.
12. J. E. Sears, Trans. Camb. Phil. Soc., 1908—1912, 21, 105.
13. F. Osmond, Discussion on Transformation of Steel, J. Iron Steel Inst., 1911, 84, 61.
14. G. D. Bengough, J. Inst. Met., 1912, 7, 168.
15. W. Rosenhain, D. Ewen, J. Inst. Met., 1913, 10, 119.
16. Z. Jeffries, J. Amer. Inst. Metals, 1917—1918, 11, 300 (также Science of Metals, Mc Graw-Hill, 1924, стр. 167).
17. W. Rosenhain, D. Ewen, J. Inst. Metals, 1913, 10, 125.
18. W. Rosenhain, D. Ewen, J. Inst. Metals, 1912, 8, 149.
19. И. А. Одинг, М. Г. Лозинский, ДАН СССР, 1952, 86, (4), 707.
20. C. H. Desch, в обсуждении (18).
21. B. Chalmers, R. King, R. Shuttleworth, Proc. Roy. Soc., 1948, A193, 465.
22. G. R. Fonda, Phys. Rev., 1923, 21, 343.
23. W. Rosenhain, J. L. Haughton, K. E. Bingham, J. Inst. Met., 1920, 23, 261.
24. W. Rosenhain, Dictionary of Applied Physics, 1923, 412.
25. F. Osmond, W. C. Roberts-Austen, Phil. Trans. Roy. Soc., 1896, A187, 417.
26. W. Guertler, в обсуждении (17).
27. T. S. Kê**, Phys. Rev., 1947, 71, 533.
28. C. H. Desch, The Chemistry of Solids, 1934, Cornell Univ. Press, стр. 58.
29. C. Quincke, Proc. Roy. Soc., 1905, A76, 431.
30. Z. Jeffries, R. S. Archer, Science of Metals, Mc Graw-Hill, 1924, стр. 73.

* Есть русский перевод: Свойства металлических поверхностей, ИЛ, 1954.

** Есть русский перевод в об. «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954, 198.

31. F. Hargreaves, R. J. Hills, J. Inst. Met., 1929, 41, 257.
32. W. Rosenhain, в обсуждении (31).
33. F. Hargreaves, ответ, дискуссия по (31), стр. 286.
34. B. Chalmers, Proc. Roy. Soc., 1937, A162, 120.
35. K. T. Aust, B. Chalmers, Proc. Roy. Soc., 1950, A201, 210.
36. K. T. Aust, B. Chalmers, Proc. Roy. Soc., 1950, A204, 359.
37. C. G. Dunn, F. W. Daniels, M. J. Bolton, J. Metals, 1950, 2, 1245.
38. A. P. Greenough, R. King, J. Inst. Metals, 1951, 79, 415.
39. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., 1948, 60, 391.
40. T. S. Kè*, J. Appl. Phys., 1949, 20, 274.
41. J. M. Burgers, Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wet. Amsterdam, 1939, 42, 293.
42. W. L. Bragg, Proc. Phys. Soc., 1940, 52, 54.
43. W. T. Read, W. Shockley, Phys. Rev., 1950, 78, 275.
44. R. Smoluchowski, Phys. Rev., 1952, 87, 482.
45. J. Friedel, B. Cullity, C. Crussard, Acta Met., 1953, 1, 79.
46. N. F. Mott, Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 859.
47. W. T. Read**, Dislocations in Crystals, Mc Graw-Hill, 1953.
48. J. H. Van der Merwe, Proc. Phys. Soc., 1950, A63, 616.
49. F. C. Frank, Symposium on Plastic Deformation, Carnegie Inst. of Tech., Pittsburgh, 1950, стр. 150.
50. H. Brooks, Metal Interfaces, ASM, 1952, стр. 35.
51. A. H. Cottrell***, Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Oxford Univ. Press, 1953.
52. W. T. Read, W. Shockley, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley and Sons, N.-Y.; Chapman and Hall, Ltd., 1952, стр. 352.
53. C. G. Dunn, F. Lionetti, J. Metals, 1949, 1, 125.
54. W. M. Lomer, J. F. Nye, Proc. Roy. Soc., 1952, A212, 576.
55. E. Fukushima, A. Ookawa, J. Phys. Soc. Japan, 1953, 8, 609.
56. E. A. Guggenheim, Modern Thermodynamics, London, 1933.
57. J. W. Gibbs, Collected Works, v. 1, Longmans Green, 1906, стр. 315.
58. R. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc., 1950, A63, 444.
59. C. Herring, Structure and Properties of Solid Surfaces, Chicago Univ. Press, 1953, стр. 5.
60. R. C. Brown, Proc. Phys. Soc., 1947, 59, 429.
61. C. Gurney, Proc. Phys. Soc., 1949, A62, 639.
62. R. Shuttleworth, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, 1952, стр. 343.
63. C. H. Desch, J. Inst. Met., 1919, 22, 241.
64. D. Harker, E. R. Parker, Trans. Amer. Soc. Metals, 1945, 34, 156.
65. C. H. Smith, Trans. AIMME, 1948, 175, 15.
66. B. Chalmers, Proc. Roy. Soc., 1949, A196, 64.
67. C. G. Dunn, F. W. Daniels, M. J. Bolton, J. Metals, 1950, 2, 368.
68. R. L. Fullman, J. Appl. Phys., 1951, 22, 456.
69. J. B. Hess—ссылка 25 в Metal Interfaces, Amer. Soc. Metals, 1952, стр. 134.
70. S. Amelinckx, Physica, 1953, 19, 1173.
71. W. Rosenhain, D. Ewen, J. Inst. Metals, 1912, 8, 149.
72. J. B. Hess, Metal Interfaces, Amer. Soc. Metals, 1951, 146.

* Есть русский перевод в сб. «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954, 313.

** Есть русский перевод: В. Т. Рид, Дислокации в кристаллах, Металлургиздат, 1957.

*** Есть русский перевод: А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, 1958.

73. F. C. Thompson, Trans. Faraday Soc., 1922, 17, 391.
74. J. C. Fisher, J. H. Hollomon, D. Turnbull, J. Metals, 1949, 1, 691.
75. H. Brooks, Metal Interfaces, Amer. Soc. Metals, 1951.
76. D. Turnbull, J. Chem. Phys., 1950, 18, 769.
77. J. Niström, Arkiv Fysik, 1949, 1, 359.
78. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, D. Michell, G. W. West, Proc. Roy. Soc., 1952, A215, 507.
79. G. W. Sears, J. Appl. Phys., 1950, 21, 721.
80. I. Sawai, M. Nishida, Z. anorg. Chem., 1930, 190, 375.
81. G. Tammann, W. Boehme, Ann. Phys., 1932, 12, 820.
82. H. Udin, A. J. Shaler, J. Wulff, J. Metals, 1949, 1, 1936.
83. J. H. Van Vlack, J. Metals, 1951, 3, 251.
84. R. Fricke, F. R. Meyer, Z. phys. Chem., 1938, A181, 409.
85. G. F. Hüttig и др., Z. anorg. Chem., 1941, 247, 221.
86. G. J. Ogilvie, J. Inst. Metals, 1953, 81, 491.
87. P. J. E. Forsyth, G. J. Metcalfe, R. King, B. Chalmers, Nature, 1946, 158, 875.
88. M. R. Achter, R. Smoluchowski, Physics of Powder Metallurgy, Mc Graw-Hill, 1951, стр. 83.
89. C. Herring, Physics of Powder Metallurgy, Mc Graw-Hill, 1951, стр. 157.
90. R. F. Fullman, J. Appl. Phys., 1951, 22, 448.
91. A. T. Gwathmey, A. F. Benton, J. Chem. Phys., 1940, 8, 431.
92. R. Fricke, Z. phys. Chem., 1952, 52 B, 284.
93. K. Huang, G. Wyllie, Proc. Phys. Soc., 1949, 62 A, 180.
94. F. H. Buttner, E. R. Funk, H. Udin, J. Metals, 1952, 4, 401.
95. F. H. Buttner, E. R. Funk, H. Udin, J. Phys. Chem., 1952, 56, 657.
96. F. H. Buttner, Metal Interfaces, стр. 129.
97. G. L. J. Bailey, H. C. Watkins, Proc. Phys. Soc., 1950, B 63, 350.
98. C. F. Raes, H. H. Kellogg, J. Metals, 1953, 5, 643.
99. П. В. Гельд, С. К. Чучмарёв, ДАН СССР, 1952, 83, (6), 877.
100. H. Udin, Metal Interfaces, стр. 121.
101. E. R. Funk, H. Udin, J. Wulff, J. Metals, 1951, 3, 1206.
102. C. S. Smith, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, 1952, стр. 377.
103. O. Kubaschewski, E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry Pergamon Press, 1951.
104. N. K. Adams, Physics and Chemistry of Surfaces, 2nd ed., Oxford, 1938.
105. T. B. Smith, Analytical Processes, Arnold, 1940, стр. 337.
106. С. Т. Конобеевский*, J. Inst. Metals, 1943, 69, 400.
107. R. L. Fullman, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, 1952, стр. 336.
108. J. C. Fisher, J. H. Hollomon, D. Turnbull, Science, 1949, 109, 168.
109. D. Turnbull, J. H. Hollomon, Physics of Powder Metallurgy, Mc Graw-Hill, 1951, стр. 109.
110. Alexander и др., Physics of Powder Metallurgy, Mc Graw-Hill, 1951, стр. 209.
111. F. H. Buttner, H. Udin, J. Wulff, J. Metals, 1951, 3, 1209.
112. C. S. Smith, Trans. AIMME, 1948, 175, 15.
113. K. K. Ikeuye, C. S. Smith, Trans. AIMME, 1949, 185, 762.
114. G. Wulff, Z. Kristall., 1901, 34, 449.
115. C. Herring, Phys. Rev., 1951, 82, 87.

* Опубликовано также в ЖЭТФ, 1943, (6), 185.

116. J. Plateau, *Statique expérimental et théorique des liquides*, Ghent, 1873.
117. Kelvin, *Phil. Mag.*, 1887, 24, 503.
118. W. M. Williams, C. S. Smith, *J. Metals*, 1952, 4, 755.
119. Kelvin, *Proc. Roy. Soc.*, 1894, A55, 1.
120. E. Scheil, *Z. Metallkunde*, 1935, 27, 199.
121. E. Scheil, H. Wurst, *Z. Metallkunde*, 1936, 28, 340.
122. C. S. Smith, *Metal Interfaces*, ASM, 1952, стр. 69.
123. J. L. Meijering, *Acta Met.*, 1953, 1, 607.
124. F. C. Hull, W. J. Houk, *J. Metals*, 1953, 5, 565.
125. M. H. Farmer, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1955.
126. C. S. Smith, *Trans. ASM*, 1953, 45, 533.
127. B. Chalmers, *Proc. Roy. Soc.*, 1940, A175, 100.
128. G. Chaudron, P. Lacombe, N. Yannaquis, *Comptes Rendus*, 1948, 228, 1372, также *Nature*, 1948, 162, 854.
129. A. Berghézan, P. Lacombe, G. Chaudron, *Comptes Rendus*, 1950, 231, 576.
130. W. I. Pumphrey, J. V. Lyons, *J. Inst. Metals*, 1953, 82, 33.
131. F. Montariod, P. Albert, G. Chaudron, *Rev. Metall.*, 1953, 50, 768.
132. C. Boulanger, *Rev. Metall.*, 1954, 51, 210.
133. C. Smith, *L'Etat solide*, Solvay Conf., Brussels, 1952, стр. 34.
134. F. W. Jones, P. Leech, C. Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, 1942, A181, 154.
135. M. L. V. Gayler, W. E. Carrington, *J. Inst. Met.*, 1947, 73, 625.
136. H. K. Hardy, *J. Inst. Metals*, 1949, 75, 707.
137. A. G. Guy, C. S. Barrett, R. F. Mehl, *Trans. AIMME*, 1948, 175, 216.
138. R. T. Howard, M. Cohen, *Trans. AIMME*, 1947, 172, 413.
139. L. H. Beck, C. H. Smith, *J. Metals*, 1952, 4, 1079.
140. C. S. Smith, L. Guttman, *J. Metals*, 1953, 5, 81.
141. H. Kostron, *Archiv für Metallkunde*, 1949, 3, 193.
142. H. Kostron, *Archiv für Metallkunde*, 1949, 3, 229.
143. W. Dickenschied, *Métaux-Corros.*, 1954, 29, 14.
144. R. L. Fullman, *J. Metals*, 1953, 5, 447.
145. F. Roberts, J. Z. Young, *J. Inst. Electr. Engrs, Television Conference*, 1952.
146. G. A. Homes, J. Gouzou, *Rev. Metall.*, 1951, 48, 251.
147. J. W. Gibbs, *Scientific Papers*, v. I (Thermodynamics), 1906, стр. 219.
148. R. F. Mehl, *Trans. ASM*, 1941, 29, 752.
149. В. С. Горский, *Phys. Z. Sowjetunion*, 1935, 8, 475.
150. A. H. Cottrell, *Report on Strength of Solids*, *Proc. Phys. Soc.*, 1948, стр. 30.
151. H. Lipson, A. M. B. Parker, *J. Iron Steel Inst.*, 1944, 149, 123.
152. J. C. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, Mc Graw-Hill, 1939.
153. E. Voce, A. P. C. Hallows, *J. Inst. Metals*, 1947, 73, 323.
154. J. E. Dorn, P. Pietrowsky, T. E. Tietz, *J. Metals*, 1950, 2, 933.
155. N. P. Allen, T. H. Schofield, A. E. L. Tate, *Nature*, 1951, 168, 378.
156. A. H. Cottrell, S. C. Hunter, F. R. N. Nabarro, *Phil. Mag.*, 1953, 44, 1064.
157. C. Zener, *Phys. Rev.*, 1948, 74, 639.
158. N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, 1943, 147, 221.

* Есть русский перевод в сб. «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954, 344.

159. Б. Я. Пинес, *J. Phys. Sov. Un.*, 1940, 3, 309.
160. *International Critical Tables*, 3, стр. 46.
161. G. W. C. Kaye, T. H. Laby, Longmans' Green, 1948, стр. 38.
162. J. C. Mertz, C. H. Mathewson, *Trans. AIMME*, 1937, 127, 59.
163. R. F. S. Hearman, *Rev. Mod. Phys.*, 1946, 18, 409.
164. H. J. Axon, W. Hume-Rothery, *Proc. Roy. Soc.*, 1948, A193, 1.
165. V. A. Phillips, A. J. Swain, R. Eborall, *J. Inst. Metals*, 1953, 81, 625.
166. V. A. Phillips, *J. Inst. Metals*, 1953, 81, 649.
167. F. Seitz, *Physics of Metals*, Mc Graw-Hill, 1943.
168. F. Seitz, W. T. Read, *J. Appl. Phys.*, 1941, 12, 100.
169. C. A. Wert, *J. Metals*, 1950, 2, 1242.
170. J. K. Stanley, *J. Metals*, 1949, 1, 752.
171. L. J. Dijkstra, *J. Metals*, 1949, 1, 252.
172. G. Borelius, S. Berglund, *Arkiv für Fysik*, 1951, 4, 173.
173. R. M. Barrer, *Diffusion in and through Solids*, Camb. Univ. Press, 1951.
174. W. Jost, *Diffusion*, Academic Press, 1952.
175. H. Bückle, *Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 238.
176. C. A. Wert, *Phys. Rev.*, 1950, 79, 601.
177. A. Beerwald, *Z. Elektrochem.*, 1939, 45, 789.
178. A. H. Cottrell, B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc.*, 1949, A62, 49.
179. A. H. Cottrell, G. M. Leak, *J. Iron Steel Inst.*, 1952, 172, 301.
180. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, 1947, стр. 380.
181. M. T. Stewart, R. Thomas, K. Wauchope, W. C. Winegard, B. Chalmers, *Phys. Rev.*, 1951, 83, 657.
182. T. H. Schofield, F. W. Cuckow, *J. Inst. Metals*, 1947, 73, 377.
183. L. E. Samuels, *J. Inst. Metals*, 1949, 76, 91.
184. D. McLean, *J. Inst. Metals*, 1952, 81, 121.
185. D. McLean, *J. Inst. Metals*, 1947, 73, 791.
186. E. C. W. Perryman, *J. Metals*, 1953, 5, 906.
187. L. E. Samuels, *J. Inst. Metals*, 1954, 82, 227.
188. T. Trotter, D. McLean, C. J. B. Clews, *Metallurgical Applications of the Electron Microscope*, *Inst. Metals*, 1949, стр. 75.
189. J. B. Cohen, A. Hurlich, M. Jacobson, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1947, 39, 109.
190. E. C. W. Perryman, *J. Metals*, 1953, 5, 911.
191. R. E. S. Walters, *Acta Met.*, 1954, 2, 890.
192. D. McLean, L. Northcott, *J. Iron Steel Inst.*, 1948, 158, 169.
193. B. C. Woodfine, *J. Iron Steel Inst.*, 1953, 173, 240.
194. D. McLean, *J. Iron Steel Inst.*, 1953, 174, 360.
195. W. L. Bragg, J. F. Nye, *Proc. Roy. Soc.*, 1947, 190, 477.
196. M. Metzger, *J. Intrater, J. Metals*, 1953, 5, 821.
197. T. H. Blewitt, R. R. Colman, J. K. Redman, *Phys. Rev.*, 1954, 93, 891.
198. W. B. Pearson, *Phil. Mag.*, 1954, 45, 1087.
199. J. W. Stout, *Acta Met.*, 1953, 1, 753.
200. D. McLean, *J. Inst. Metals*, 1948, 74, 95.
201. P. A. Jacquet, *Comptes Rendus*, 1953, 237, 1248.
202. N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 1952, 43, 1151.
203. Schmid, *Phys. Zeit.*, 1930, 31, 892.
204. M. A. Jaswon, A. J. E. Foreman, *Phil. Mag.*, 1952, 43, 201.

* Есть русский перевод: Ф. Зейтц, *Физика металлов*, ГТТИ, 1947.

** Есть русский перевод (с издания 1941 г.): Р. М. Баррер, *Диффузия в твердых телах*, ИЛ, 1948.

205. A. K. Head, Proc. Phys. Soc., 1953, 66B, 793.
 206. D. K. Kuhlmann-Wilsdorf, H. Wilsdorf, Acta Met., 1953, 1, 394.
 207. J. D. Eshelby, F. C. Frank, F. R. N. Nabarro, Phil. Mag., 1951, 42, 351.
 208. N. K. Chen, R. B. Pond, J. Metals, 1952, 4, 1085.
 209. R. Becker, P. Haasen, Acta Met., 1953, 1, 325.
 210. R. Maddin, E. H. Harrison, R. W. Gelinas, Acta Met., 1953, 1, 460.
 211. D. McLean, J. Inst. Metals, 1952, 81, 133.
 212. R. von Mises, Z. angew. Math. Mech., 1928, 8, 161.
 213. G. I. Taylor, J. Inst. Metals, 1938, 62, 307.
 214. W. Boas, G. J. Ogilvie, Acta Met., 1954, 2, 655.
 215. K. Lücke, H. Lange, Z. Metallkunde, 1952, 43, 55.
 216. F. D. Rosi, J. Metals, 1954, 6, 1009.
 217. Sommer, Trans. AIMME, 1934, 113, 273.
 218. R. Karnop, G. Sachs, Z. Phys., 1927, 41, 116.
 219. Д. Г. Курносов, Н. М. Тренина, М. В. Якутович, ЖТФ, 1948, 18, 197.
 220. A. F. Brown, R. W. K. Honeycombe, Phil. Mag., 1951, 42, 1146.
 221. D. K. Kuhlmann-Wilsdorf, H. Wilsdorf, Naturwiss., 1951, 38, 502.
 222. W. M. Lomer, Phil. Mag., 1951, 42, 1327.
 223. A. H. Cottrell, Phil. Mag., 1952, 43, 645.
 224. R. D. Heidenreich, W. Shockley, Report on Strength of Solids, Physical Society, 1948, p. 57.
 225. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., 1951, 64B, 729.
 226. E. Schmid, W. Boas*, Plasticity of Crystals.
 227. E. N. da C. Andrade, C. Henderson, Phil. Trans. Roy. Soc., 1951, 244A, 177.
 228. F. von Göler, G. Sachs, Z. Phys., 1929, 55, 581.
 229. R. Maddin, C. H. Mathewson, W. R. Hibbard, Trans. AIMME, 1948, 175, 86.
 230. R. Maddin, C. H. Mathewson, W. R. Hibbard, Trans. AIMME, 1949, 185, 527.
 231. C. Crussard, B. Jaoul, Rev. Metall., 1950, 47, 589.
 232. T. Kawada, J. Phys. Soc. Japan, 1951, 6, 362.
 233. J. J. Gilman, Acta Met., 1953, 1, 426.
 234. R. A. Clark, B. Chalmers, Acta Met., 1954, 2, 80.
 235. K. T. Aust, N. K. Chen, Acta Met., 1954, 2, 632.
 236. T. Kawada, J. Phys. Soc. Japan, 1952, 7, 240.
 237. C. H. Mathewson, G. H. Edmunds, Trans. AIMME, 1928, 80, 311.
 238. V. M. Urie, H. L. Wain, J. Inst. Metals, 1952, 81, 453.
 239. W. Boas, M. E. Hargreaves, Proc. Roy. Soc., 1948, A193, 89.
 240. H. C. H. Carpenter, C. F. Elam, Proc. Roy. Soc., 1921, A100, 329.
 241. R. F. Miller, Trans. AIMME, 1934, 111, 135.
 242. E. A. Calnan, B. D. Burns, J. Inst. Metals, 1950, 77, 445.
 243. W. T. Pell-Walpole, J. Inst. Metals, 1943, 69, 131.
 244. R. W. K. Honeycombe, W. Boas, Aust. J. Sci. Res., 1948, A1, 70.
 245. L. M. Clarebrough, Aust. J. Sci. Res., 1950, A3, 72.
 246. F. N. Rhines, R. Ward, Metals and Alloys, 1939, 10, 129.
 247. Bo O. W. L. Ljunggren, J. Iron Steel Inst., 1940, 141, 341.

* Есть русский перевод: Е. Шмид, В. Боас, Пластичность кристаллов, в особенности металлических, ГОНТИ, 1938.

248. R. Eborall, M. Lack, V. A. Phillips, Bull. Inst. Metals, 1952, 1, 58.
 249. H. Möller, F. Brasse, Arch. Eisenhüttenw., 1955, 26, 231.
 250. R. P. Carreker, W. R. Hibbard, Acta Met., 1953, 1, 654.
 251. F. von Göler, G. Sachs, Z. Phys., 1929, 55, 602.
 252. G. Sachs, J. Weerts, Z. Phys., 1930, 62, 473.
 253. H. Angus, P. Summers, J. Inst. Metals, 1925, 33, 115.
 254. W. H. Bassett, C. H. Davies, Trans. AIMME, 1919, 60, 428.
 255. R. Karnop, G. Sachs, Z. Phys., 1929, 53, 605.
 256. J. C. Fisher, Acta Met., 1954, 2, 9.
 257. K. M. Carlsen, R. W. K. Honeycombe, J. Inst. Metals, 1955, 83, 449.
 258. J. C. Fisher, E. W. Hart, R. H. Pry, Acta Met., 1953, 1, 336.
 259. E. Orowan, Symposium on Internal Stresses, Inst. Metals, 1947, 451.
 260. C. A. Edwards, L. B. Pfeil, J. Iron Steel Inst., 1925, 112, 79.
 261. A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen, Berlin, 1941.
 262. E. A. Calnan, C. J. B. Clews, Phil. Mag., 1950, 41, 1085.
 263. T. Kawada, J. Phys. Soc. Japan, 1940, 5, 60.
 264. A. Berghezan, Doctorate Thesis, Univ. of Paris, 1952.
 265. U. Dehlinger, Phys. Zeit., 1933, 34, 836.
 266. R. F. Miller, W. E. Milligan, Trans. AIMME, 1937, 124, 229.
 267. F. D. Rosi, C. H. Mathewson, Trans. AIMME, 1950, 188, 1159.
 268. H. Schwartzbart, J. R. Low, J. Metals, 1949, 1, 637.
 269. A. N. Holden, J. H. Holloman, J. Metals, 1949, 1, 179.
 270. A. H. Cottrell, A. T. Churchman, J. Metals, 1949, 1, 877.
 271. F. L. Vogel, R. M. Brick, J. Metals, 1953, 5, 700.
 272. J. Wierlock, W. E. Leiter, Trans. ASM, 1937, 25, 163.
 273. C. A. Edwards, H. N. Jones, B. Walters, J. Iron Steel Inst., 1939, 139, 341.
 274. N. J. Petch, J. Iron Steel Inst., 1953, 174, 25.
 275. A. H. Cottrell, Symposium on Plastic Deformation of Crystalline Solids, Pittsburgh, 1950, crp. 60.
 276. D. McLean, Nature, 1953, 172, 300.
 277. A. N. Holden, J. Metals, 1952, 4, 182.
 278. T. Vreeland, D. S. Wood, D. S. Clark, Acta Met., 1953, 1, 414.
 279. D. Hanson, M. A. Wheeler, J. Inst. Metals, 1931, 45, 229.
 280. C. L. Clark, A. E. White, Amer. Soc. Test. Mat., 1932, 32, 492.
 281. J. McKeown, J. Inst. Metals, 1937, 60, 201.
 282. K. von Hanfstaengl, H. Hanemann, Z. Metallk., 1938, 30, 41.
 283. W. A. Wood, G. R. Wilms, W. A. Rachinger, J. Inst. Metals, 1951, 79, 459.
 284. A. I. Blank, H. L. Burghoff, Amer. Soc. Test. Mat., 1951, 51, 981.
 285. D. Hanson, Trans. AIMME, 1939, 133, 15.
 286. P. Shahinian, J. R. Lane, Trans. ASM, 1953, 45, 177.
 287. J. McKeown, R. Eborall, R. D. S. Lushey, Metallurgia, 1954, 50, (297), 13.
 288. D. McLean, J. Inst. Metals, 1953, 81, 293.
 289. R. C. Gifkins, J. Inst. Metals, 1952, 81, 417.
 290. F. L. Vogel, W. G. Pfann, H. E. Casey, E. E. Thomas, Phys. Rev., 1953, 90, 489.
 291. S. Amelinckx, Acta Met., 1954, 2, 848.
 292. C. de Beaulieu, J. Talbot, G. Chaudron, Comptes Rendus, 1954, 239, 270.
 293. L. Northcott, J. Iron Steel Inst., 1932, 126, 267.

294. L. Northcott, J. Inst. Metals, 1936, 59, 225.
295. G. Wyon, J. M. Marchant, Comptes Rendus, 1954, 238, 2420.
296. P. Lacombe, A. Berghезan, Comptes Rendus, 1948, 226, 2152.
297. F. R. N. Nabarro, Advances in Physics, 1952, 1, 319.
298. C. H. M. Jenkins, G. A. Mellor, J. Iron Steel Inst., 1935, 132, 179.
299. C. Crussard, Rev. Metall., 1944, 41, 111.
300. R. W. Cahn, J. Inst. Metals, 1949, 76, 121.
301. A. H. Cottrell*, Progress in Metal Physics, v. 1, Butterworths, London, 1949.
302. E. Teghtsoonian, B. Chalmers, Canad. J. Phys., 1952, 30, 388.
303. J. N. Kellar, P. B. Hirsch, J. S. Thorp, Nature, 1950, 165, 554.
304. R. D. Heidenreich, J. Appl. Phys., 1949, 20, 993.
305. A. E. L. Tate, D. McLean, J. Inst. Metals, 1952, 80, 390.
306. E. C. W. Perryman, Acta Met., 1954, 2, 26.
307. W. A. Wood, Proc. Phys. Soc., 1940, 52, 110.
308. P. Gay, A. Kelly, Acta Cryst., 1953, 6, 165.
309. C. G. Dunn, F. W. Daniels, J. Metals, 1951, 191, 147.
310. J. Talbot, C. de Beaulieu, G. Chaudron, Comptes Rendus, 1954, 238, 2162.
311. P. A. Jacquet, Acta Met., 1954, 2, 770.
312. A. Guinier, P. Lacombe, Métaux et Corrosion, 1948, 23, 212.
313. P. Lacombe, L. Beaujard, Rev. Metall., 1948, 45, 317.
314. H. Lambot, L. Vassamillet, Comptes Rendus, 1952, 235, 1332.
315. P. Lacombe, L. Beaujard, J. Inst. Metals, 1947, 74, 1.
316. W. A. Wood, J. W. Suiter, J. Inst. Metals, 1952, 80, 501.
317. P. A. Jacquet, Comptes Rendus, 1954, 238, 2165.
318. D. McLean, A. E. L. Tate, Rev. Metall., 1951, 48, 765.
319. A. Franks, D. McLean, Phil. Mag., 1956, (8), 1, 101.
320. A. Seeger, A. Schoeck, Bristol Conf. on Dislocation, 1954.
321. G. B. Greenough, E. M. Smith, J. Inst. Metals, 1950, 77, 435.
322. G. B. Greenough, C. M. Bateman, E. M. Smith, J. Inst. Metals, 1952, 80, 545.
323. D. McLean, M. H. Farmer, J. Inst. Metals, 1954, 83, 1.
324. G. R. Wilms, W. A. Wood, J. Inst. Metals, 1949, 75, 693.
325. J. S. Servi, J. T. Norton, N. J. Grant, J. Metals, 1952, 4, 965.
326. R. W. Cahn, I. J. Bear, R. Bell, J. Inst. Metals, 1954, 82, 481.
327. D. McLean, J. Inst. Metals, 1952, 80, 507.
328. D. McLean, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1955.
329. P. J. E. Forsyth, J. Inst. Metals, 1954, 82, 449.
330. P. J. E. Forsyth, J. Inst. Metals, 1951, 80, 181.
331. M. Pruna, P. Lehr, G. Chaudron, Rev. Metall., 1954, 51, 589.
332. M. Hultgren, B. Heerlander, Trans. AIMME, 1947, 172, 493.
333. H. C. H. Carpenter, J. M. Robertson, Metals, v. II, p. 856.
334. U. P., London, 1939.
335. J. J. Oberley, J. Metals, 1954, 6, 1025.
336. R. C. Giffkins, J. W. Kelly, Acta Met., 1953, 1, 320.
337. J. Washburn, E. R. Parker, J. Metals, 1952, 4, 1076.
338. C. H. Li, E. H. Edwards, J. Washburn, E. R. Parker, Acta Met., 1953, 1, 223.
339. D. W. Bainbridge, C. H. Li, E. H. Edwards, Acta Met., 1954, 2, 322.
340. U. Dehlinger, L'Etat Solide, Solway Conf. Report, Brussels, 1952, p. 415.
341. D. McLean, N. P. L. Conference, H. M. S. O., 1956.

* Есть русский перевод: УФН, 46, (2), 179, 1952.

341. E. H. Edwards, J. Washburn, E. R. Parker, J. Metals, 1953, 5, 1525.
342. D. McLean, J. Inst. Metals, 1953, 81, 287.
343. J. W. Kelly, R. C. Giffkins, J. Inst. Metals, 1954, 82, 475.
344. C. H. Li, J. Washburn, E. R. Parker, J. Metals, 1953, 5, 1223.
345. O. D. Sherby, J. E. Dorn, J. Metals, 1953, 5, 324.
346. B. Ancker, E. R. Parker, J. Metals, 1954, 6, 1155.
347. M. Smialowski, Z. Metallkunde, 1937, 29, 133.
348. J. W. Rutter, B. Chalmers, Canad. J. Phys., 1953, 31, 15.
349. K. F. Hulme, Acta Met., 1954, 2, 810.
350. K. E. Puttick, R. King, J. Inst. Metals, 1952, 80, 537.
351. G. Masing, Z. Metallkunde, 1929, 21, 282.
352. L. Northcott, J. Iron Steel Inst., 1941, 143, 49.
353. L. Delisle, J. Metals, 1953, 5, 660.
354. L. Delisle, Rev. Metall., 1953, 50, 660.
355. M. S. Hunter, D. L. Robinson, J. Metals, 1953, 5, 717.
356. J. C. Fisher, J. Appl. Phys., 1951, 22, 74.
357. R. T. P. Whipple, Phil. Mag., 1954, 45, 1225.
358. D. Turnbull, R. E. Hoffman, Acta Met., 1954, 2, 419.
359. A. D. le Claire, Phil. Mag., 1951, 42, 468.
360. R. E. Hoffman, D. Turnbull, J. Appl. Phys., 1951, 22, 634.
361. E. S. Wajda, Acta Met., 1954, 2, 184.
362. E. S. Wajda, G. A. Shirn, H. B. Huntington, Acta Met., 1955, 3, 39.
363. L. Slifkin, D. Lazarus, T. Tomizuka, J. Appl. Phys., 1952, 23, 1032.
364. G. A. Shirn, E. S. Wajda, H. B. Huntington, Acta Met., 1953, 1, 513.
365. A. D. le Claire*, Progress in Metal Physics, 4, 265, Pergamon Press, London, 1953.
366. P. Clausen, Physica, 1927, 7, 193.
367. I. Langmuir, J. Franklin Inst., 1934, 217, 543.
368. R. Flanagan, R. Smoluchowski, J. Appl. Phys., 1952, 23, 785.
369. M. C. Inman, D. Johnston, W. L. Mercer, R. Shuttleworth, Radioisotope Conference, 2, Butterworths, London, 1955.
370. P. J. Fensham, Aust. J. Sci. Res., 1950, 3, 105.
371. R. S. Barnes, Nature, 1950, 166, 1032.
372. M. R. Achter, R. Smoluchowski, J. Appl. Phys., 1951, 22, 1260.
373. S. R. L. Couling, R. Smoluchowski, J. Appl. Phys., 1954, 25, 1538.
374. F. N. Rhines, C. Wells, Trans. ASM, 1939, 27, 625.
375. A. P. Greenough, Phil. Mag., 1952, 43, 1075.
376. C. Herring, J. Appl. Phys., 1950, 21, 459.
377. C. Birchenall, R. F. Mehl, Trans. AIMME, 1950, 188, 144.
378. W. Seith, A. Keil, Z. Metallkunde, 1933, 25, 104.
379. E. Scheil, K. Schessl, Z. Naturforschung, 1949, 49, 524.
380. A. A. Hendrickson, E. S. Machlin, J. Metals, 1954, 6, 1035.
381. W. C. Winegard, Acta Met., 1953, 1, 320.
382. Amer. Soc. Metals Symposium «Grain Control in Industrial Metallurgy», 1949.
383. J. E. Burke, The Migration of Grain Boundaries, Amer. Soc. Metals Symposium «Atom Movements», 1951, p. 209.
384. P. A. Beck, Interface Migration in Recrystallisation, Amer. Soc. Metals Symposium «Metal Interfaces», 1952, p. 208.

* Есть русский перевод в сб. «Успехи физики металлов», 1, Metallurgizdat, 1956.

385. R. L. Fullman. Boundary Migration during Grain Growth, Amer. Soc. Metals Symposium «Metal Interfaces», 1952, p. 179.
386. J. E. Burke, D. Turnbull*, Recrystallisation and Grain Growth, Progress in Metal Physics, 1952, 3, 220.
387. P. A. Beck, Annealing of Cold-Worked Metals, Advances in Physics, 1954, 3, 245.
388. H. C. H. Carpenter, C. F. Elam, J. Inst. Metals, 1920, 24, 83.
389. C. Crussard, Rev. Métall., 1944, 41, 139.
390. P. A. Beck, P. R. Sperry, J. Appl. Phys., 1950, 21, 150.
391. H. G. Müller, Z. Phys., 1935, 96, 307.
392. W. A. Anderson, R. F. Mehl, Trans. AIMME, 1945, 161, 140.
393. K. Eickhoff, K. Lücke, Z. Metallkunde, 1952, 43, 118.
394. W. Rosenhain, V. H. Stott, Proc. Roy. Soc., 1933, A140, 9.
395. H. Quinney, G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc., 1937, A163, 157.
396. T. Suzuki, Sci. Rep. Tohoku Univ., 1949, 1A, 193.
397. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. W. West, Phil. Mag., 1953, 44, 913.
398. H. Suzuki, Sci. Rep. Tohoku Univ., 1953, 5A, 413.
399. М. Корнфельд, Ф. Рыбалко, Phys. Z. Sowjet., 1938, 12, 658.
400. P. Lacombe, A. Berghezan, Métaux et Corrosion, 1949, 25, 1.
401. P. A. Beck, P. R. Sperry, Hsun Hu, J. Appl. Phys., 1950, 21, 420.
402. G. W. Rathenau, L'Etat Solide, Solway Conf. Rep., Brussels, 1952.
403. J. S. Bowles, W. Boas, J. Inst. Metals, 1948, 74, 501.
404. J. E. Burke, J. Metals, 1950, 2, 1324.
405. М. Корнфельд, Phys. Z. Sowjet., 1934, 6, 170.
406. M. Cook, T. L. Richards, J. Inst. Metals, 1944, 70, 159.
407. T. Broom, Advances in Physics, 1954, 3, 26.
408. J. Blin, A. Guinier, Comptes Rendus, 1951, 233, 1288.
409. J. Blin, A. Guinier, Comptes Rendus, 1953, 236, 2150.
410. J. Blin, Comptes Rendus, 1953, 237, 720.
411. P. A. Beck, Trans. AIMME, 1937, 124, 351.
412. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, Trans. Faraday Soc., Discussion Reports, 1949, 5, 33 и 48.
413. F. Montariol, R. Reich, P. Albert, G. Chaudron, Comptes rendus, 1954, 238, 815.
414. C. Zener, C. S. Smith, Trans. AIMME, 1948, 175, 15.
415. J. E. Burke, Trans. AIMME, 1949, 180, 73.
416. P. A. Beck, дискуссия к (415) в J. Metals, 1949, 1, 882.
417. A. H. Cottrell, Phil. Mag., 1953, 44, 829.
418. D. McLean, L. Northcott, J. Inst. Met., 1946, 72, 538.
419. T. S. Kê, J. Appl. Physics, 1949, 20, 1227.
420. D. G. Cole, P. Feltham, E. Gilliam, Proc. Phys. Soc., 1954, B67, 131.
421. R. Hasiguti, J. Phys. Soc. Japan, 1950, 5, 14.
422. K. Lücke, Z. Metallk., 1950, 41, 114.
423. М. Корнфельд, В. Павлов, Phys. Z. Sowjet., 1937, 12, 301.
424. H. Müller, Z. Phys., 1935, 96, 279.
425. R. Karnop, G. Sachs, Z. Phys., 1930, 60, 464.
426. M. Cook, T. L. Richards, J. Inst. Metals, 1947, 73, 1.
427. B. F. Decker, D. Harker, Trans. AIMME, 1950, 188, 887.
428. J. K. Stanley, Trans. AIMME, 1945, 162, 116.
429. W. E. Seymour, D. Harker, Trans. AIMME, 1950, 188, 1001.
430. C. S. Robinson, J. Appl. Phys., 1942, 13, 647.
431. J. E. Burke, J. Appl. Phys., 1947, 18, 1028.

* Есть русский перевод в сб. «Успехи физики металлов», 1, Металлургиздат, 1956.

432. J. E. Burke, W. Chandler, см. (386).
433. F. D. Rosi, B. H. Alexander, Trans. AIMME, 1950, 188, 1217.
434. R. Ward, G. E. C. Report, 1947, (Pittsfield, Mass.).
435. H. Treafitt, D. Turnbull, см. (386).
436. P. A. Beck, J. C. Kremer, L. J. Demer, M. L. Holzworth, Trans. AIMME, 1948, 175, 372.
437. J. C. Fisher, см. (385).
438. O. O. Miller, Trans. Soc. Metals, 1951, 43, 260.
439. D. Turnbull, J. Metals, 1951, 191, 661.
440. D. McLean, Rev. Métall., 1956, 53, 139.
441. P. A. Beck, J. Appl. Phys., 1949, 20, 633.
442. R. W. Cahn, Proc. Phys. Soc., 1950, A63, 323.
443. T. J. Tiedema, Proc. Acad. Sci. Amst., 1950, 53, 1422.
444. P. A. Beck, H. Hu, J. Metals, 1949, 1, 627.
445. P. A. Beck, M. L. Holzworth, P. R. Sperry, Trans. AIMME, 1949, 180, 163.
446. J. P. Nielsen, J. Metals, 1954, 6, 1084.
447. W. G. Burgers, T. J. Tiedema, Acta Met., 1953, 1, 234.
448. W. G. Burgers, Y. H. Lui, T. J. Tiedema, Proc. Acad. Sci. Amst., 1951, B54, 459.
449. P. A. Beck, Acta Met., 1953, 1, 230.
450. G. Wyon, C. Crussard, Rev. Métall., 1951, 48, 121.
451. H. C. Chang, N. J. Grant, J. Metals, 1953, 5, 305.
452. M. H. Farmer, N. P. L. Creep Conference, H.M.S.O., 1956.
453. H. C. H. Carpenter, J. M. Robertson, Metals, Oxford, 1939.
454. C. Zener, Trans. AIMME, 1946, 167, 550.
455. Rayleigh*, Theory of Sound, 1894, p. 306.
456. J. Snoek, Physica, 1939, 6, 591; 1942, 9, 862.
457. A. H. Barnes, C. Zener, Phys. Rev., 1940, 58, 87.
458. C. Zener, Phys. Rev., 1941, 60, 906.
459. C. Zener**, Elasticity and Anelasticity, University of Chicago Press, 1948.
460. T. S. Kê***, J. Appl. Phys., 1950, 21, 414.
461. L. Rotherham, A. D. N. Smith, G. B. Greenough, J. Inst. Metals, 1951, 79, 439.
462. L. Rotherham, S. Pearson, J. Metals, 1956, 8, 881.
463. T. S. Kê, Trans. AIMME, 1948, 176, 448.
464. L. Rotherham, S. Pearson, J. Metals, 1956, 8, 894.
465. K. J. Marsh, Acta Met., 1954, 2, 530.
466. W. Betteridge, J. Inst. Metals, 1953, 82, 149.
467. C. D. Starr, E. C. Vicars, A. Goldberg, J. E. Dorn, Trans. Amer. Soc. Metals, 1953, 45, 275.
468. W. Köster, L. Bangert, W. Lang, Z. Metallkunde, 1955, 46, 84.
469. T. S. Kê****, Phys. Rev., 1947, 72, 41.
470. D. R. Marsh, L. D. Hall, J. Metals, 1953, 5, 937.
471. D. F. Gibbons, J. Metals, 1953, 5, 1245.
472. E. N. da C. Andrade, Phil. Mag., 1934, 17, 698.
473. F. N. Rhines, N. P. L. Creep Conference, H.M.S.O., 1956.
474. B. Fazan, O. D. Sherby, J. E. Dorn, J. Metals, 1954, 6, 919.
475. J. E. Dorn, N. P. L. Creep Conference, H.M.S.O., 1956.

* Есть русский перевод: Дж. В. Рэлей, Теория звука, т. 1 и 2, Изд. 2-е, ГТТИ, 1955.

** Есть русский перевод в сб. «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954.

*** См. там же, 324.

**** См. там же, 223.

476. H. C. Chang, N. J. Grant, J. Metals, 1953, 4, 1175.
 477. W. A. Rachinger, J. Inst. Metals, 1952, 81, 33.
 478. D. McLean, M. H. Farmer, J. Inst. Metals, 1956, 85, 41.
 479. E. Fukushima, A. Ookawa, J. Phys. Soc. Japan, 1953, 8, 280.
 481. T. S. Kê*, Phys. Rev., 1948, 73, 267.
 482. A. D. le Claire, Progr. Met. Phys., 1949, 1, 306.
 483. W. Boas, P. J. Fensham, Nature, 1949, 164, 1127.
 484. W. Boas, P. J. Fensham, Nature, 1950, 165, 178.
 485. W. Betteridge, A. W. Franklin, J. Inst. Metals, 1951, 80, 147.
 486. W. P. Rees, B. E. Hopkins, J. Iron Steel Inst., 1952, 172, 403.
 487. W. P. Rees, B. E. Hopkins, H. R. Tipler, J. Iron Steel Inst., 1954, 177, 93.
 488. B. E. Hopkins, H. R. Tipler, J. Iron Steel Inst., 1954, 177, 110.
 489. T. J. Agnor, M. E. Shank, J. Appl. Phys., 1950, 21, 939.
 490. E. P. Klier, Trans. ASM, 1951, 43, 935.
 491. A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc., 1920, A221, 163.
 492. M. Polanyi, Z. Phys., 1921, 7, 323.
 493. E. Orowan, Report of Progress in Physics, 1948—1949, 12, 185.
 494. R. Cazaud, Métaux-Corros., 1952, 27, 475.
 495. J. E. Stead, J. Iron Steel Inst., 1898, 1, 180.
 496. E. Houdremont, H. J. Wiester, Arch. Eisenhüttenw., 1954, 25, 435.
 497. R. H. Greaves, J. A. Jones, J. Iron Steel Inst., 1925, 112, 123.
 498. H. Jolivet, G. Vidal, Rev. Métall., 1944, 41, 387.
 499. J. D. Fast, International Foundry Congress, Amsterdam, 1949.
 500. F. Wever, W. A. Fisher, H. Engelbrecht, Stahl und Eisen, 1954, 74, 1515.
 501. J. K. Stanley, Trans. Amer. Soc. Metals, 1952, 44, 1097.
 502. B. E. Hopkins, Trans. Amer. Soc. Metals, 1952, 44, 1111.
 503. J. R. Low, R. G. Feustal, Acta Met., 1953, 1, 185.
 504. N. P. Allen, W. P. Rees, B. E. Hopkins, H. R. Tipler, J. Iron Steel Inst., 1953, 174, 108.
 505. L. D. Jaffe, D. S. Buffum, Trans. AIMME, 1949, 180, 513.
 506. A. Preece, R. D. Carter, J. Iron Steel Inst., 1953, 173, 387.
 507. A. H. Sully, E. A. Brandes, K. W. Mitchell, J. Inst. Metals 1953, 81, 585.
 508. A. H. Sully**, Chromium, Butterworths, 1954.
 509. J. H. Rendall, S. T. M. Johnstone, W. E. Carrington, J. Inst. Metals, 1953, 82, 345.
 510. J. H. Bechtold, J. Metals, 1953, 5, 1469.
 511. I. R. Kramer, R. Maddin, J. Metals, 1952, 4, 197.
 512. L. M. T. Hopkin, J. Inst. Metals, 1956, 84, 102.
 513. R. H. Greaves, J. A. Jones, J. Inst. Metals, 1925, 34, 85.
 514. P. H. Morton, R. Treon, W. M. Baldwin, J. Mech. Phys. Solids, 1954, 2, 177.
 515. C. J. Smithells***, Tungsten, Chapman and Hall, 3-rd ed.
 516. A. R. Kaufmann, P. Gordon, D. W. Lillie, Trans. Amer. Soc. Metals, 1950, 42, 785.

* Есть русский перевод в сб. «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954, 234.

** Есть русский перевод: А. Х. Салли, Хром, Металлургиздат, 1958.

*** Есть русский перевод: Колин Дж. Смителлс, Вольфрам, Металлургиздат, 1958.

517. H. S. Kalish, F. J. Dunkerley, Trans. AIMME, 1949, 180, 637.
 518. C. J. Gallagher, Phys. Rev., 1952, 88, 721.
 519. L. Graf, H.-R. Lacour, K. Seiler, Z. Metallkunde, 1953, 44, 113.
 520. Е. М. Савицкий, ДАН СССР, 1948, 62, 349 (также Metal Progress, 1949, 56, 125).
 521. R. Lowrie, J. Metals, 1952, 4, 1093.
 522. H. L. Wain, F. Henderson, Proc. Phys. Soc., 1953, B66, 515.
 523. H. L. Wain, F. Henderson, S. T. M. Johnstone, J. Inst. Metals, 1954, 83, 133.
 524. H. T. Greenaway, J. Inst. Metals, 1954, 83, 121.
 525. F. Henderson, S. T. Quass, H. L. Wain, J. Inst. Metals, 1954, 83, 126.
 526. F. Wever, W. A. Fisher, H. Engelbrecht, Stahl und Eisen, 1954, 74, 1521.
 527. L. D. Jaffe, F. L. Carr, D. C. Buffum, J. Metals, 1953, 5, 1147.
 528. G. W. Greenwood, A. G. Quarrel, J. Inst. Metals, 1954, 82, 551.
 529. E. J. Ripling, W. M. Baldwin, Trans. Amer. Soc. Metals, 1951, 43, 778.
 530. E. J. Ripling, W. M. Baldwin, Trans. Amer. Soc. Metals, 1952, 44, 1047.
 531. E. J. Ripling, Trans. Amer. Soc. Metals, 1954, 46, 184.
 532. E. J. Ripling, W. M. Baldwin, Proc. Amer. Soc. Test. Mat., 1951, 51, 1023.
 533. O. Lissner, Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, 24, 27.
 534. A. F. C. Brown, J. Appl. Phys., 1954, 5, 280.
 535. P. Ludwik, Z. Metallkunde, 1926, 18, 269.
 536. А. Иоффе, М. В. Кирпичева, М. А. Левицкий, Z. Physik, 1924, 22, 286.
 537. Н. Н. Давиденков, Динамические испытания металлов, Москва, 1936.
 538. C. Zener, ASM Symposium «Fracturing of Metals», 1948, стр. 3.
 539. J. S. Koehler, Phys. Rev., 1952, 85, 480.
 540. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., 1953, A220, 1.
 541. A. N. Stroh, Proc. Roy. Soc., 1953, A223, 404.
 542. A. Kochendörfer, Arch. Eisenhüttenwesen, 1954, 25, 751.
 543. A. N. Stroh, Proc. Roy. Soc., 1953, A218, 391.
 544. J. D. Eshelby, Birmingham Conference on Dislocations, July 1954.
 545. D. S. Clark, D. S. Wood, Proc. Amer. Soc. Test. Mat., 1949, 49, 717.
 546. D. S. Clark, D. S. Wood, Trans. Amer. Soc. Metals, 1951, 43, 571.
 547. D. S. Clark, D. S. Wood, Trans. Amer. Soc. Metals, 1952, 44, 726.
 548. N. F. Mott, F. R. N. Nabarro, Conference on the Strength of Solids, Physical Soc., 1947, p. 1.
 549. A. Preece, J. Nutting, A. Hartley, J. Iron Steel Inst., 1950, 164, 37.
 550. T. Ko, D. Hanson, J. Iron Steel Inst., 1950, 164, 51.
 551. E. O. Hall, J. Phys. Mech. Solids, 1953, 1, 227.
 552. E. J. Ripling, J. Metals, 1956, 8, 502.
 553. R. H. Theilemann, E. R. Parker, Trans. AIMME, 1939, 135, 559.
 554. E. R. Parker, Trans. Amer. Soc. Metals, 1941, 29, 269.
 555. C. H. M. Jenkins, E. H. Bucknall, E. A. Jenkinson, J. Inst. Metals, 1944, 70, 57.
 556. D. L. Martin, E. R. Parker, Trans. AIMME, 1944, 156, 126.
 557. G. V. Smith, Properties of Metals at Elevated Temperatures, Mc Graw-Hill, 1950, p. 156.
 558. I. S. Servi, N. J. Grant, J. Metals, 1951, 3, 909.
 559. N. J. Grant, A. G. Bucklin, Trans. Amer. Soc. Metals, 1959, 45, 151.

560. N. J. Grant, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.
 561. J. N. Greenwood, D. R. Miller, J. W. Suiter, Acta Met., 1954, 2, 250.
 562. G. Sachs, W. F. Brown, D. P. Newman, Z. Metallkunde, 1953, 44, 233.
 563. C. H. M. Jenkins, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.
 564. R. W. Ridley, H. J. Tapsell, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.
 565. J. N. Greenwood, H. K. Worner, Proc. Aust. Inst. Min. Engrs., 1936, 104, 385.
 566. A. E. White, C. L. Clark, R. L. Wilson, Trans. Amer. Soc. Metals, 1937, 25, 863.
 567. A. E. White, C. L. Clark, R. L. Wilson, Trans. Amer. Soc. Metals, 1938, 26, 52.
 568. R. Eborall, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.
 569. J. N. Greenwood, J. Inst. Metals, Bull., 1952, 1, 104.
 570. J. N. Greenwood, J. Inst. Metals, Bull., 1952, 1, 121.
 571. C. Crussard, J. Friedel, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.
 572. A. Kochendörfer, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.
 573. F. Seitz, Phys. Rev., 1950, 239.
 574. C. G. Kuczynski, J. Appl. Phys., 1950, 21, 632.
 575. L. C. Correa da Silva, R. F. Mehl, J. Metals, 1951, 3, 155.
 576. A. D. le Claire, R. S. Barnes, J. Metals, 1951, 3, 1060.
 577. G. C. Kuczynski, B. H. Alexander, J. Appl. Phys., 1951, 22, 344.
 578. R. S. Barnes, Proc. Phys. Soc., 1952, B65, 512.
 579. R. W. Baluffi, B. H. Alexander, J. Appl. Phys., 1952, 23, 953.
 580. R. W. Baluffi, B. H. Alexander, J. Appl. Phys., 1952, 23, 1237.
 581. H. Bückle, J. Blin, J. Inst. Metals, 1952, 80, 385.
 582. F. S. Buffington, M. Cohen, J. Metals, 1952, 4, 859.
 583. F. Seitz, Acta Met., 1953, 1, 355.
 584. R. W. Baluffi, Acta Met., 1954, 2, 194.
 585. R. W. Baluffi, L. L. Seigle, Acta Met., 1955, 3, 170.
 586. R. C. Gifkins, Acta Met., 1956, 4, 98.
 587. R. Eborall, P. Gregory, J. Inst. Met., 1955, 84, 88.
 588. W. L. Bragg, Symposium on Internal Stresses, Inst. Metals, 1947, 221.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
76	Табл. 3.2, графы 1 и 2, 3 св.	В вакууме 85 82	В вакууме 85 82	Перев.
76	То же, графа 3, 8 св.	исключая	исключая 85	Ред. изд.
76	То же, 8 св.	исключая	исключая 84	»
283	15 св.	хладноемкос и	хладноломкости	Тип.

каз 105