

**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. Бернштейн
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 кристаллически. «...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 кристаллически. 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 кристаллическости 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 травил, 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 правильного строения кристалла. Авторы рассматривали ее как довод в пользу кристаллическости 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 Эндрьюс 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 указание, 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 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 цементированы 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 сопротивлениями 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 «эквикогезивной» [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.

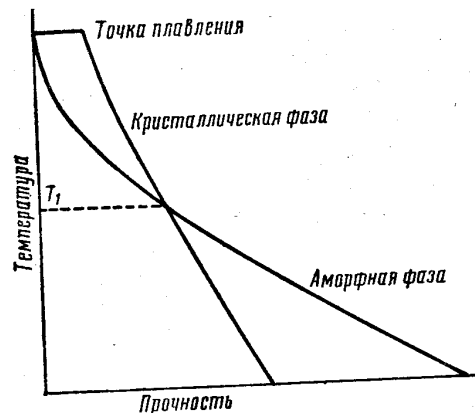


Рис. 1. 1. Влияние температуры на прочность кристаллической и аморфной фазы (по Розенгайну)

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] поддержали 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 образующие-

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 мартенита 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-Ауспен [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 кристаллизоваться 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 несмешивающиеся 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, на-верное, 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,

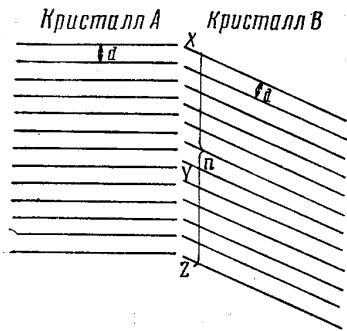


Рис. 2. 1. Граница с малым углом

но плоскости в *B* слегка отклоняются от нормали к границе и поэтому, если оба кристалла остаются совершенными вплоть до самой границы, плоскости разойдутся подобно ножицу 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 *XU* 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.

Преыдущие рассуждения исходили 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.

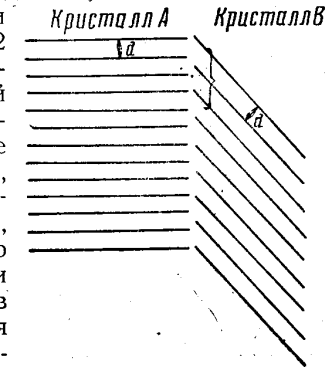


Рис. 2. 2. Граница с большим углом

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:

- в островках с хорошим сопряжением сопротивление скольжению пренебрежимо мало;
- 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-

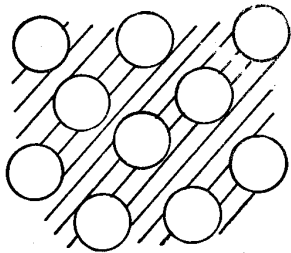


Рис. 2.3. Островковая модель границы зерна с большим углом. Сопряжение решеток в незаштрихованных частях хорошее, в заштрихованной — плохое (один кристалл предполагается над плоскостью рисунка, другой — под ней)

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 деформированного кристалла присоединяются к решетке недеформированного, 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

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

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.

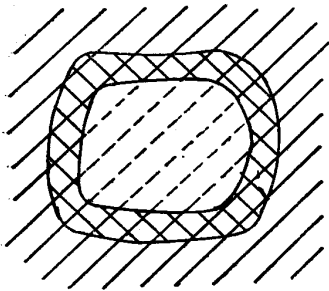


Рис. 2.4. Вид на границу зерна, где один кристалл скользит по другому. Во внутренней (пунктирной) зоне скольжение прошло, и касательное напряжение релаксировано. В наружной зоне скольжения еще не было. Заштрихованная полоса — область высокой концентрации напряжений

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 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 активации 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 вы зовет 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].

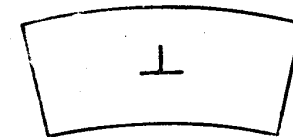


Рис. 2.5. Избыточная полуплоскость атомов, связанная с краевой дислокацией, вызывает небольшой изгиб кристалла

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

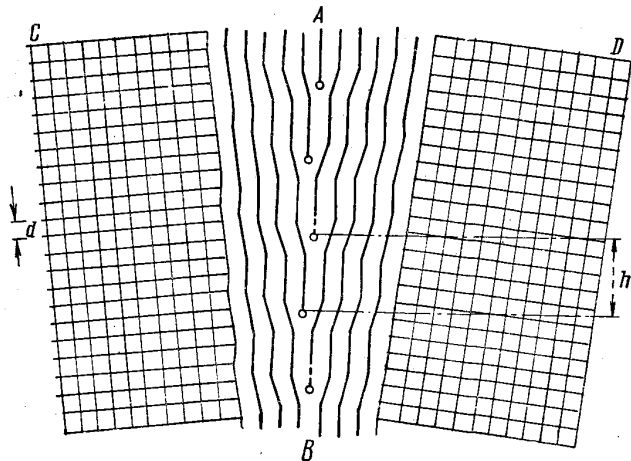


Рис. 2.6. Стенка дислокаций вызывает крутое изменение ориентации

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 Бургера 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

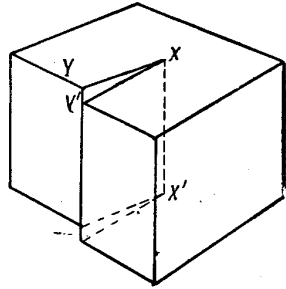


Рис. 2.7. Одиночная винтовая дислокация XX'

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 пересекающихся винтовых дислокаций. Одиночная винтовая дислокация, созданная сдвигом, показана на рис. 2.7. Здесь XX' — осевая линия винтовой дислокации, а YU' — произведенный сдвиг (элементарное смещение при скольжении). Система параллель-

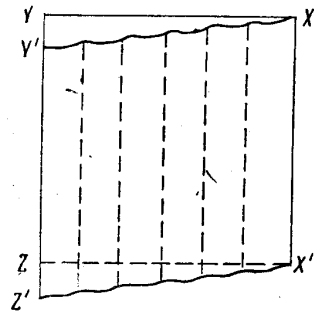


Рис. 2.8. Сдвиг под воздействием системы параллельных винтовых дислокаций

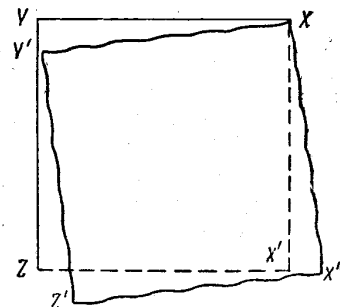


Рис. 2.9. Поворот под воздействием сетки пересекающихся винтовых дислокаций

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 одной 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 симметрична).

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

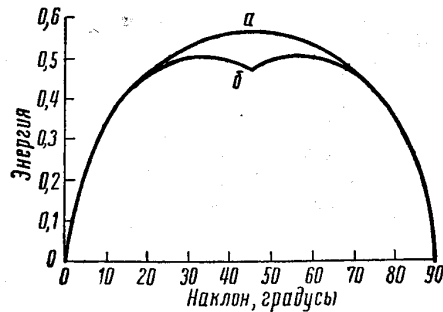


Рис. 2.10. Симметричная наклонная граница. Единицы энергии $\frac{Gb(1-2\nu)}{2\pi^2}$; по Ван дер Мерве (а); по Риду и Шоккли (б)

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.

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 интересны 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

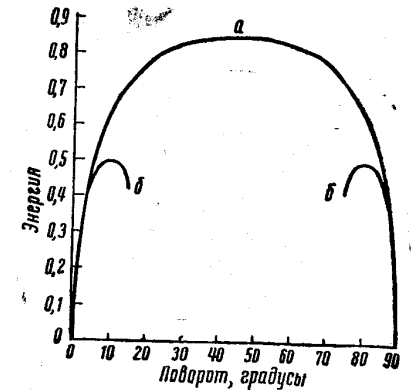


Рис. 2.11. Граница скручивания. Единицы энергии $\frac{Gb}{2\pi^2}$; по Ван дер Мерве (а); по Риду и Шоккли (б)

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

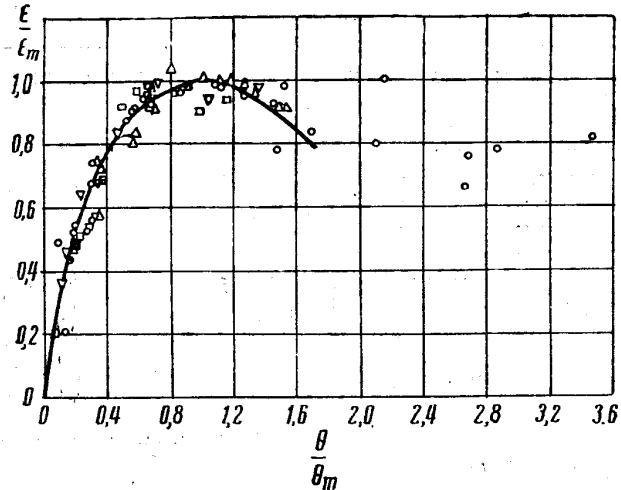


Рис. 2.12. Сопоставление теоретической энергии дислокационных границ (кривая) с измеренными энергиями границ зерна (точки) (По Риду и Шоккли).

○ — Даны, кремнистое железо, дислокации вдоль (110); $\theta_m = 26,6^\circ$;
 △ — Даны, кремнистое железо, дислокации вдоль (100), $\theta_m = 29,8^\circ$;
 □ — 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.

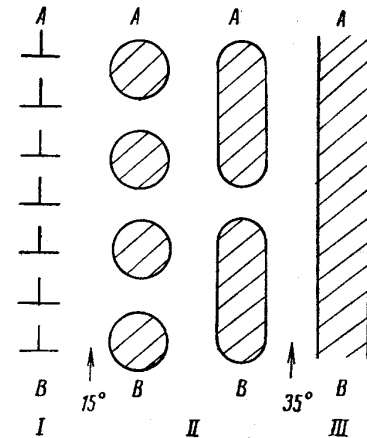


Рис. 2.13. Изменения в строении границы с увеличением угла наклона. Искаженные области заштрихованы, неискаженные — оставлены чистыми (По Смолуховскому):

I — отдельные дислокации; II — уплотненные группы дисл. 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 некогерентной 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 некогерентной 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

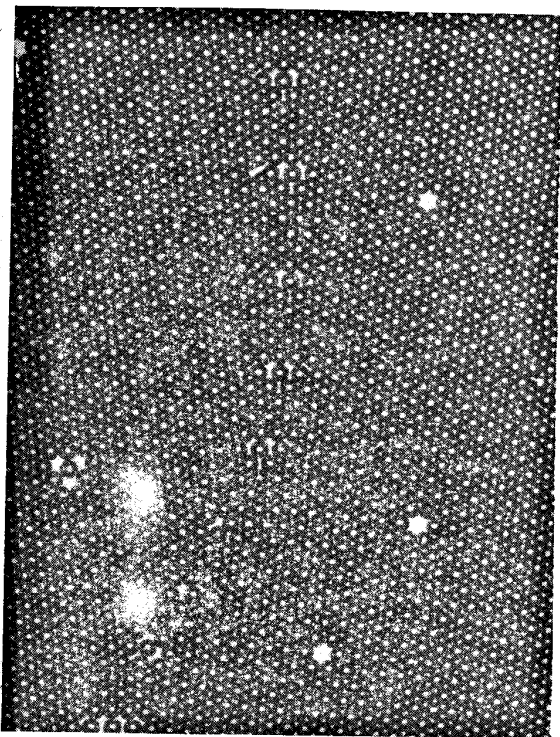


Рис. 2.14. Граница с малым углом (10°) между двумя скоплениями пузырьков; «вакантные места» здесь несущественны (Ломер и Най)

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. Полу плоскость, 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 полу плоскость.

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 получили 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 правильного сопряжения [на $(60-\theta)^\circ$], 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

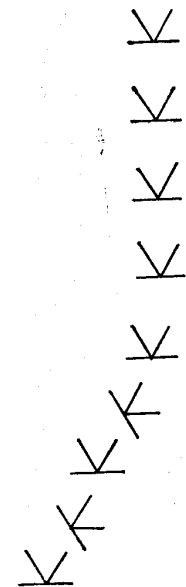


Рис. 2.15. Расположение дислокаций в границе, изображенной на рис. 2.14

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

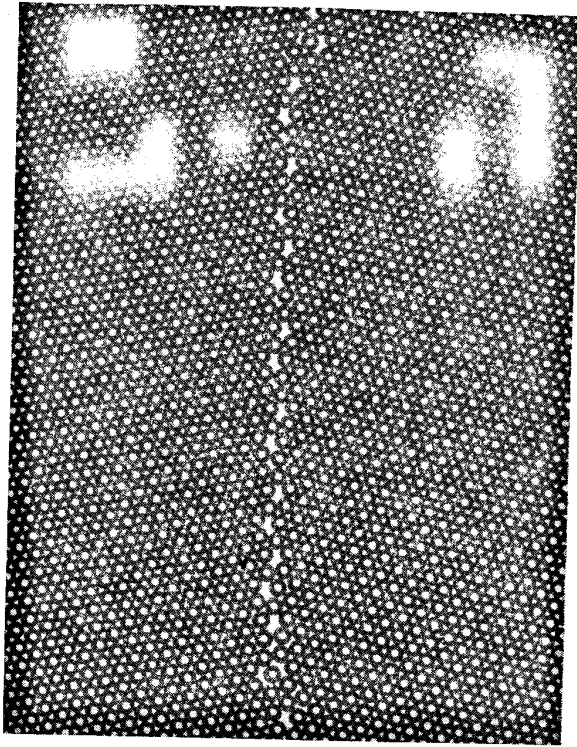


Рис. 2. 16. Граница с большим углом (25°) между двумя скоплениями пузырьков (Ломер и Най)

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, имеющих 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/см²*). 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-

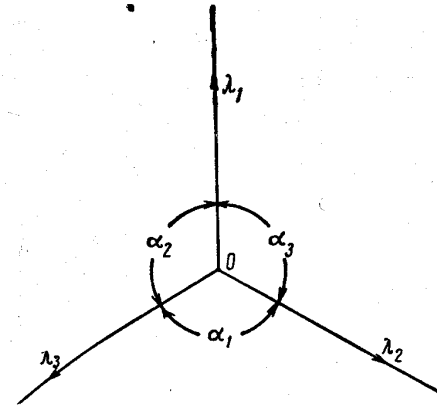


Рис. 3. 1. Стык трех границ зерен. Линия стыка перпендикулярна плоскости рисунка

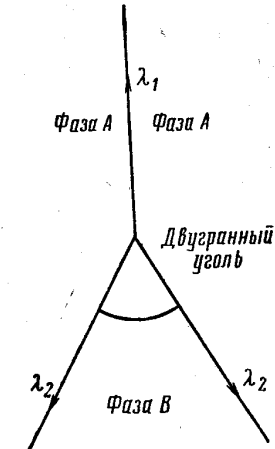


Рис. 3. 2. Стык зерна фазы В и двух зерен фазы А. Линия стыка перпендикулярна плоскости рисунка

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 $\frac{\lambda_{\alpha Pb}}{\lambda_{\alpha\alpha}} = 0,707$, 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-

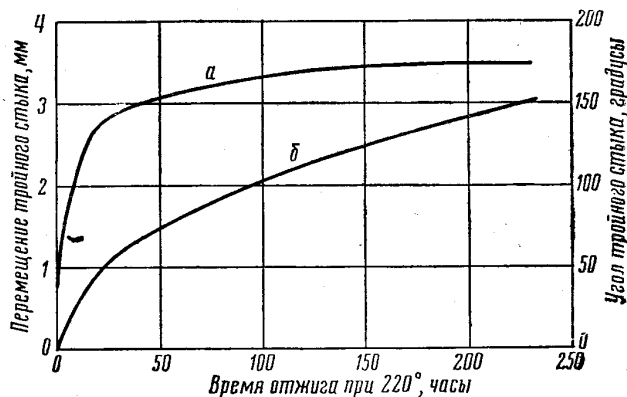


Рис. 3.3. Изменение во времени угла (*a*) и положения точки тройного стыка (*b*) в трикристалле олова, отжигаемом при 220°

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 нужно 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-

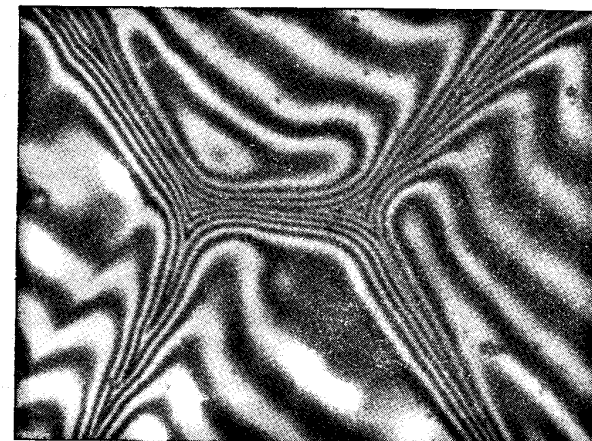


Рис. 3.4. Интерференционная микрофотография поверхности сплава Cu — 3% (вес.) Sb. Линейное натяжение в двух тройных стыках направлено от поверхности внутрь, на что указывают лишние каемки у этих точек. $\times 1000$

ли два тройных стыка, которые примерно на одну длину волны (0,546 $\mu\text{к}$) 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.

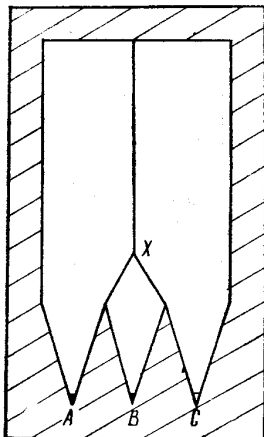


Рис. 3.5. Метод выращивания трикристаллов заданных ориентаций

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 отношение 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 x . Если измерить много значений x , 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 x . OX делит угол POP' пополам. Тогда

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

На рис. 3.7 отложены частоты значений x (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

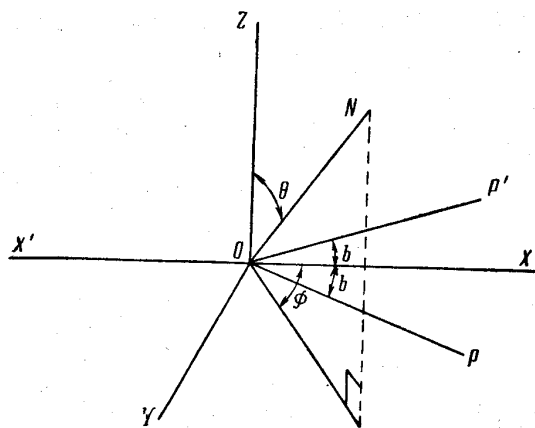


Рис. 3.6. Соотношение между углом в плоскости сечения (нормальной к ON) и углом в плоскости OXY , нормальной к линии тройного стыка OZ

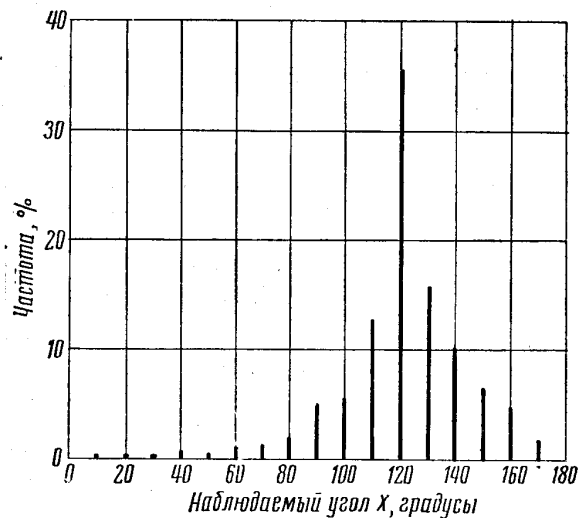


Рис. 3.7. Теоретические частоты значений x , наблюдаемых в произвольном сечении, для истинного угла $b = 120^\circ$. Смит [65]

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

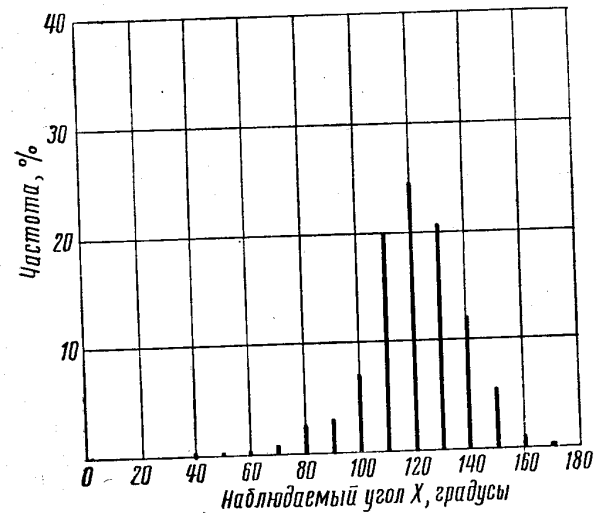


Рис. 3.8. Измеренные частоты угла x , наблюдаемого в произвольном сечении при истинном угле 120° . Латунь, альфа-фаза против бета/бета. Смит [65]

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

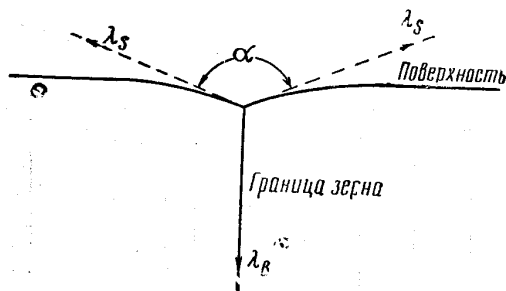


Рис. 3.9. Равновесие между граничной и поверхностной свободной энергией

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/см² 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. Клэрбраф и др. [78] сообщают об измерении 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 $\frac{\pi lw}{2d}$, 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 $A = \frac{\pi lwt}{2d}$.

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 $\text{Fe}_2 - \text{Fe}_1$ и жидкого сульфида меди против $\text{Fe}_2 - \text{Fe}_1$ 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 \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):

$$F_S = \frac{Pjvfr}{2V}, \quad (3.7)$$

где r — радиус частиц;
 j — 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

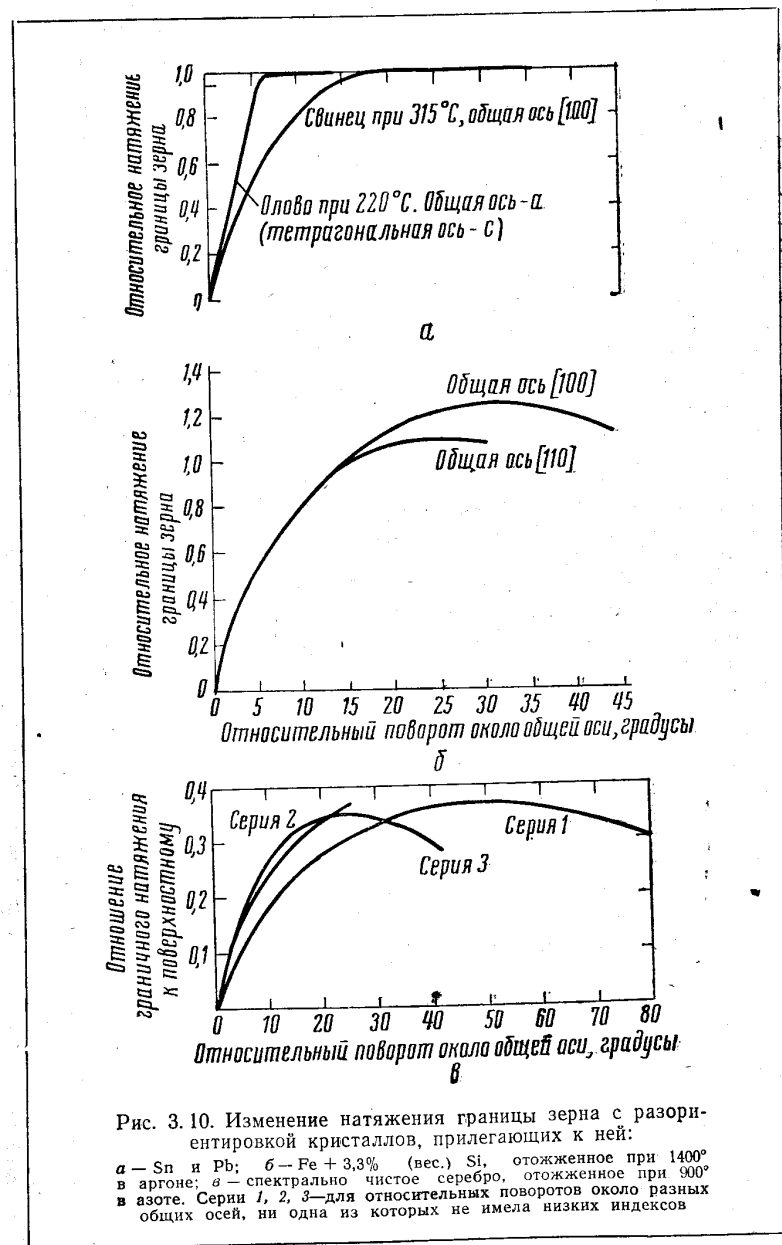
Чтобы задать полностью ориентацию границы между двумя кристаллами, нужно пять величин: три — для определения разности ориентаций кристаллов и две — для определения направления границы относительно одного из кристаллов. Чтобы избежать путаницы, для второй из этих составляющих, определяющих полную ориентацию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

Следует ожидать, что на энергию границы влияет разность ориентаций разделяемых ею кристаллов и ее направление. Ничто, 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



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 имела). 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 столчатых 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:

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

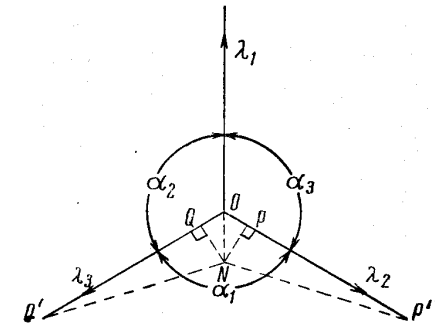


Рис. 3.11. Если свободная энергия границ зависит от направления, при перемещении тройного стыка от O к N надо учитывать поворот границы $P'O$ к $P'N$ и $Q'O$ к $Q'N$

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

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

(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, $\text{эрг}/\text{см}^2$; 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 $F = 1000 \text{ эрг}/\text{см}^2$, $V = 10 \text{ см}^3$ и температуры 500°C 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 $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. 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/атом);

v — валентность;

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

F (в $\text{эрг}/\text{см}^2$) — свободная энергия поверхности раздела между частицей и электролитом.

Для валентности, равной единице, поверхностной свободной энергии $1000 \text{ эрг}/\text{см}^2$ и объема $10 \text{ см}^3/\text{моль}$ $P = 2 \text{ мв}$, 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]:

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

где G — свободная энергия Гиббса для плавления;

S — энтропия плавления;

$L_{\text{пл}}$ — скрытая теплота плавления;

$T_{\text{пл}}$ — 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

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

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

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

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 $\delta T = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{r} \text{ }^\circ\text{C}$ 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)
Некогерентный двойник (т. е. конец двойника)	[90]	Термическое травление в парах Pb	13	(945)
		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 <i>эрг/см²</i>	Температурный коэффициент <i>эрг/см²град</i>
<i>Медь</i>				
В вакууме	[85]	эдс в 0,1 N CuSO ₄ + +1 N KCl	1400—350* (25 и 45°С)	-0,5
	[82]	Нулевая ползучесть (проволока)	1650±100 } 1000°С 1430±15 }	
В Ag или H ₂	[97]	Термическое травление	1800 (800—900°С)	
Cu (тв.)/Pb (пар)	[97], [79]	Среднее (исключая) Капли	1725 } 780 (800—900°С) 720 (800°С)	
Cu (тв.)/Cu (жидк.)	[109]	Среднее Зародышеобразование	750 } 200 (вблизи точки плавления Cu)	
<i>Золото</i>				
	[84]	Теплота растворения порошка в HCl	670* *	
В N ₂	[80]	Нулевая ползучесть (фольга)	1310*** (650—850°С)	≈ -0,6
На воздухе	[81]	То же	1780±10*** (700—850°С)	
В вакууме (Ni нагреватели)	[110]	Нулевая ползучесть (проволока)	1280 при 970°С 1450	
В He	[111]	То же	1400±65 (1003—1040°С)	-0,43
		Среднее (исключая)	1485	
<i>Серебро</i>				
В N ₂	[80]	Нулевая ползучесть (фольга)	1140*** (650—850°С)	-0,47
В He	[101]	Нулевая ползучесть (проволока)	1140±90*** (875—932°С)	
В O ₂ (давление 0,1 ат)	[95]	Нулевая ползучесть (проволока)	1140 } 400 при 930°С	

* Здесь единицы — калории свободной энергии поверхности на *г-атом* порошка. Площадь поверхности порошка не определялась. Результаты зависят от метода приготовления 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	Температура °С	Поверхность раздела между фазами		Граница зерна, использованная как поверхность сравнения (С)	T _{A/B} °С	Источник
		фаза А	фаза В			
Cu—Zn	700	{ α г. ц. к. α г. ц. к.	{ β о. ц. к. β о. ц. к.	a/a 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.	a/a 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.	a/a 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 a/a	1,00 0,74	
Cu—Sb	600	{ α г. ц. к. α (Cu) г. ц. к.	{ β о. ц. т. β (Ag) г. ц. к.	a/a a/a	0,71 0,65	
Cu—Ag	750	{ α (Cu) г. ц. к. α (Cu) г. ц. к.	{ β (Ag) г. ц. к. β (Ag) г. ц. к.	β/β β/β	0,74 0,53	
Cu—Si	845	{ α г. ц. к. α г. ц. к.	{ β о. ц. к. β о. ц. к.	a/a β/β	1,18	
	830	{ α г. ц. к. α г. ц. к.	{ χ г. п. у. χ г. п. у.	a/a χ/χ	0,82* 0,87*	
Fe—C	690 750	{ α о. ц. к. α о. ц. к.	{ Fe ₃ C о.-р. γ г. ц. к.	a/a a/a	0,93 0,71	
Fe—Cu	950 825	{ α о. ц. к. α о. ц. к.	{ γ г. ц. к. Cu г. ц. к.	γ/γ a/a	0,74 0,74	
	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 (трехфазный 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.	a/a β/β	0,74 1,18	C. Смит, не опубликовано

* Это относится только к беспорядочно ориентированной каппа-фазе, полученной вращением беспорядочно ориентированной β-фазы. Ориентированная поверхность раздела альфа — каппа имеет крайне низкую энергию (вероятно, даже меньше, чем граница двойника в структуре гранецентрированного куба) вследствие нечувствительности к взаимодействию 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 °С	Граница зерна в твердой фазе	Гж/тв		Источник
			Гж/тв	Гтв/тв	
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 Смиуту [102].

Таблица 3.4

Абсолютные термодинамические величины для свободных поверхностей

Металл	Источник	Свободная энергия эрг/см^2	Полная энергия поверхности эрг/см^2	Энтропия поверхности $\text{эрг/см}^2 \cdot \text{°C}$	Средняя температура интервала °С
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 минимальную 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 четверной стык. 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 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 полуячейках [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 находили 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,

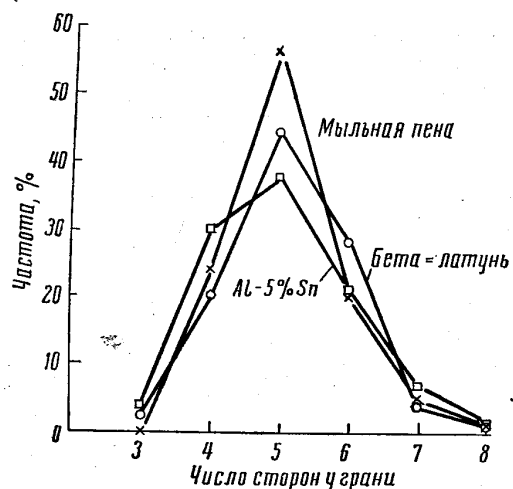


Рис. 4.1. Частота, с какой встречаются грани с разным числом сторон в зернах металла и ячейках мыльной пены

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 другому 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 контролирующим фактором — 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 Смигу [122].

² См. [122].

Подставляем в (4.1):

$$\frac{\sum nF_n}{6} - \frac{\sum nF_n}{3} + F = B + 1,$$

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

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 может 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 равностороннего 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 навощенные 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-

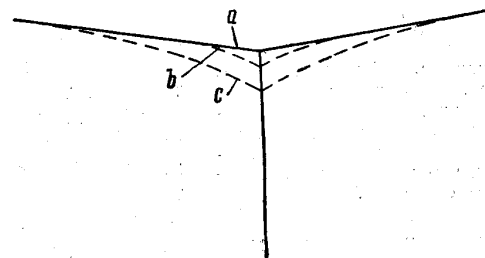


Рис. 4. 2. Начальные стадии роста зерна (a, b, c)

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 c 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), продолжится, 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

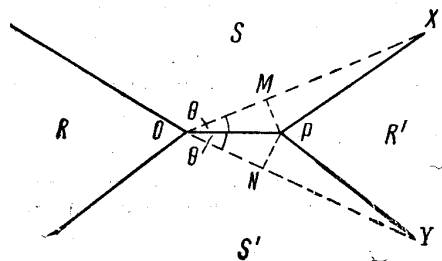


Рис. 4.3. Образование новой границы (OP). Встречающиеся в точке O четыре зерна будут менять очертания, образуя два тройных стыка и новую границу OP, если новая граница зерна не имеет натяжение значительно большее, чем заменяемые ею границы OM и ON

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 a (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 a 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

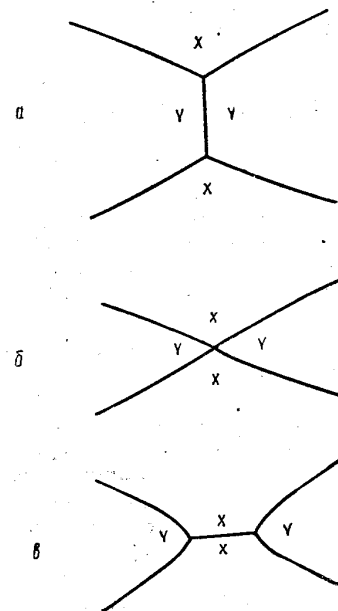


Рис. 4.4. Нарушение равновесия поверхностных натяжений

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-

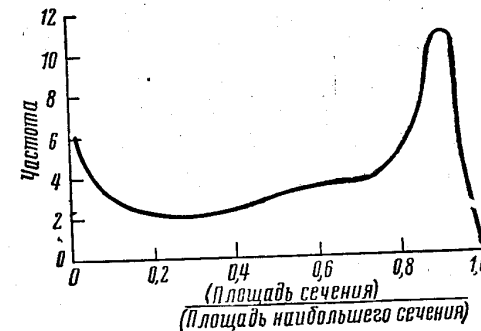


Рис. 4.5. Частоты сечений разной площади для пятиугольного додекаэдра (Халл и Хоук)

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.

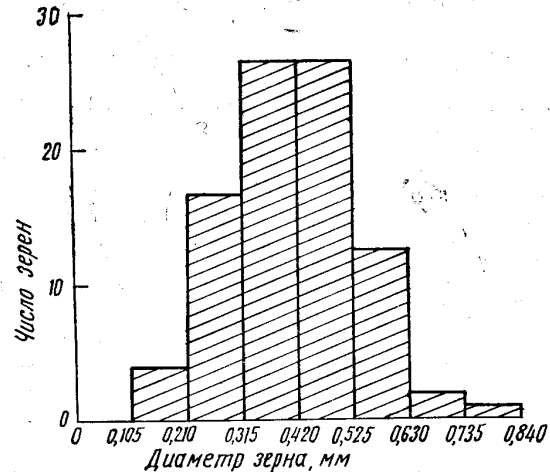


Рис. 4. 6. Распределение зерен сплава Al + 5% Sn по размерам. Построено для диаметров зерна, но в действительности измерялся объем зерна. (Вильямс и Смит)

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.

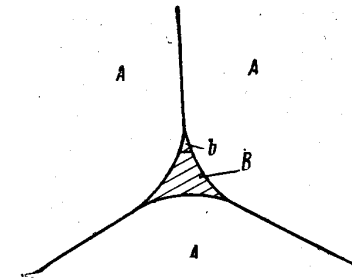
4. 5. Распределение малых количеств второй фазы

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 $e^{\frac{3\pi\lambda^3}{F^2}}$. 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 $\lambda_{AB} > \frac{1}{\sqrt{3}} \lambda_{AA}$,

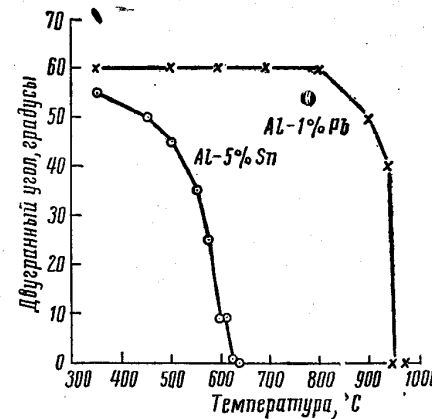
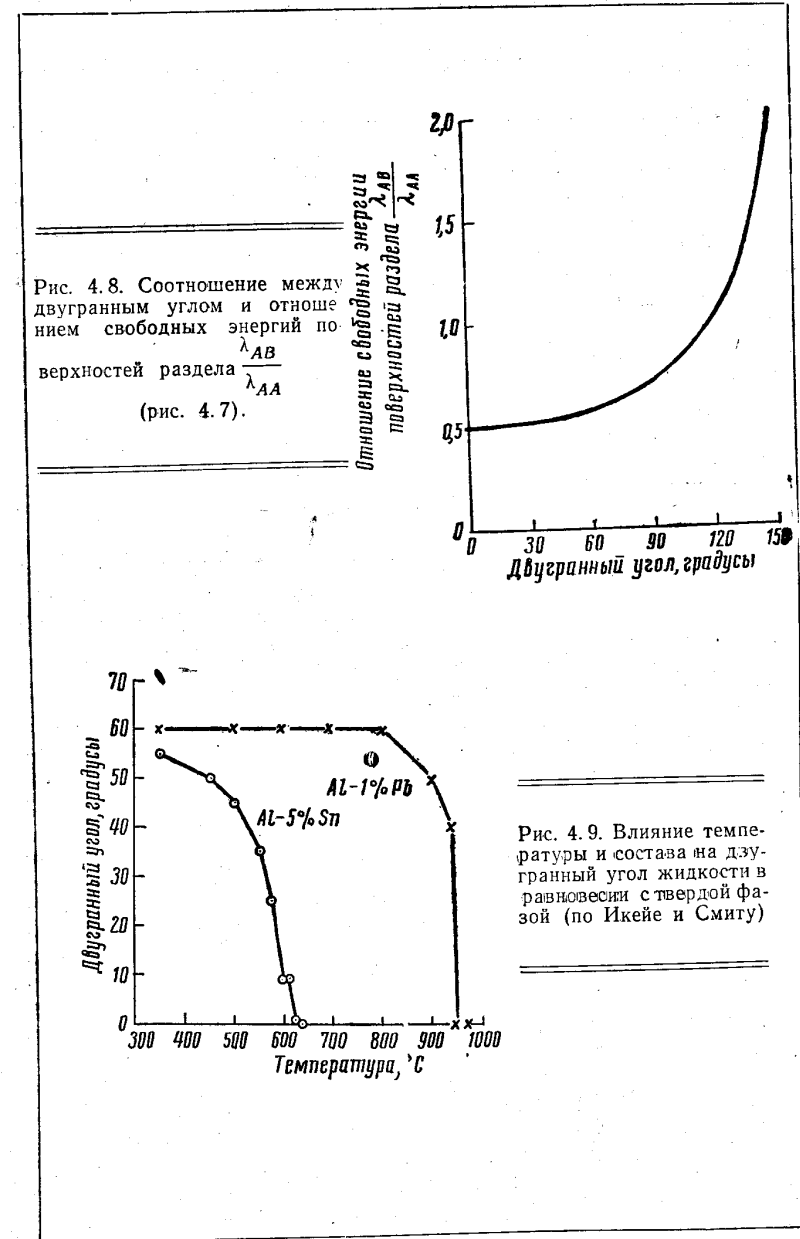
становится энергетически выгодным заменить границы *AB* границами *AA*, распространив их до встречи в тройном стыке. Фаза *B* будет тогда собираться в отдельные, похожие на лепешки частицы.

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 Смит [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 Вi или Сd в качестве третьего элемента больше понижает натяжение поверхности жидкость (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

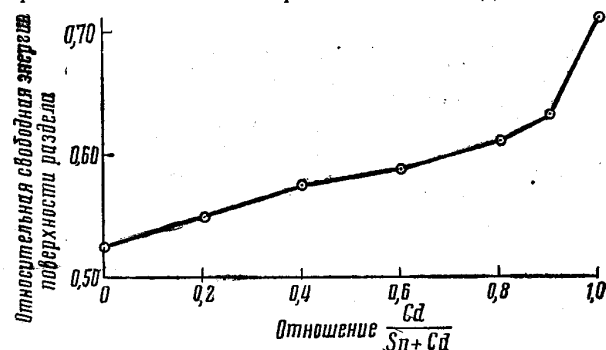


Рис. 4.10. Влияние изменения состава на свободную энергию поверхности раздела. Измерения выполнены на образцах, закаленных от 550° (Икейе и Смит)

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 $S = 4,5 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$ $b = 2,6 \text{ \AA}$ (латунь), получается $(2\lambda_{SL} - \lambda_B) = 35 \text{ эрг/см}^2$. Тогда при $i_B = 500 \text{ эрг/см}^2$ 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 $\mu\text{к}$, 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 Å 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 $\mu\text{к}$. Чтобы расплавить пластину толщиной в 5 $\mu\text{к}$ при температуре на $0,5^\circ\text{C}$ ниже¹ 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

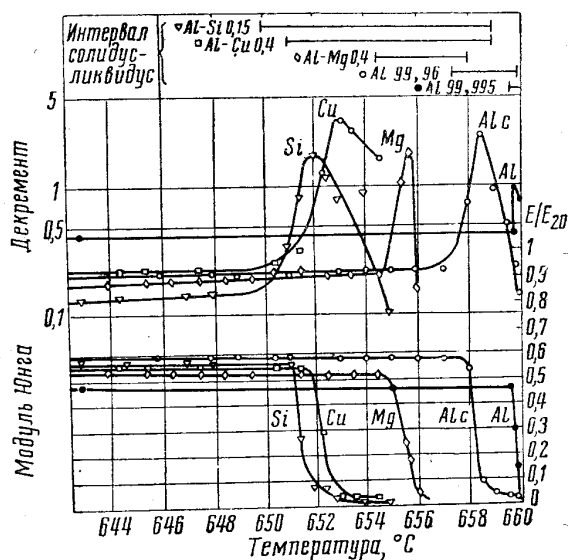


Рис. 4.11. Изменение внутреннего трения (дан логарифмический декремент) и модуля Юнга с температурой вблизи точки плавления (Буланже)

несомненно богаче примесями, чем середина зерна. Они считали, что примесь, 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.