

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

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

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

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

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

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

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

#### 4. 8. Сплошное и дискретное выделение<sup>1</sup>

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

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

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

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

б. Чтобы объяснить распространение процесса выделения внутрь зерна<sup>1</sup>, мы предполагаем, что появляются поверхности раздела, облегчающие зарождение и диффузию (гла-

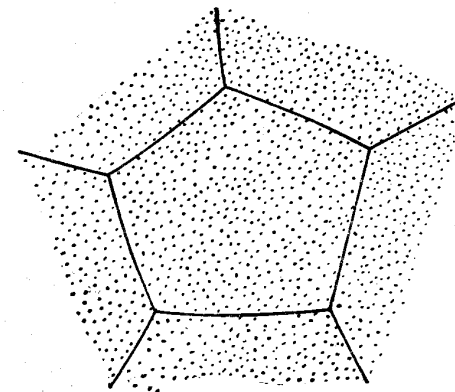


Рис. 4. 12. Сплошное выделение

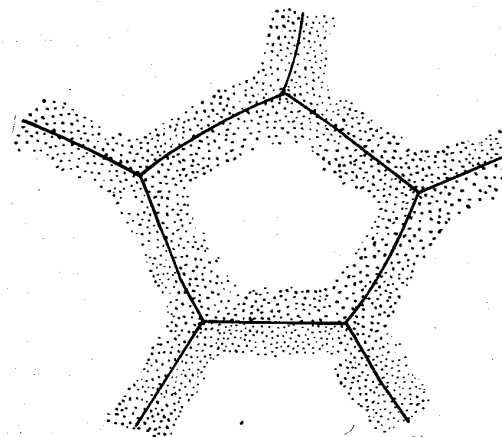


Рис. 4. 13. Дискретное выделение

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

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

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

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

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

#### 4. 9. Численные соотношения характеристик<sup>1</sup>

Существует несколько количественных выражений, относящихся к микроструктуре.

а. Площади и линейные размеры

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

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

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

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

<sup>1</sup> Подробнее см. С. А. Салтыков. Стереометрическая металлография, Металлургиядат, 1958. Прим. ред.

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

б. Соотношения между длинами, площадями и объемами

Смит и Гуттман [140] вывели следующие соотношения.

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

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

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

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

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

для связанных зерен и

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

что дает

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

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

Таблица 4.1  
Численные соотношения для сферических, дискообразных и стержневидных частиц (Фуллман)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 4. 10. Стереоскопическая микрорентгенография

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

## Глава V

### КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО ЭЛЕМЕНТА У ГРАНИЦЫ ЗЕРНА (РАВНОВЕСНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ)

#### 5. 1. Введение

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

#### 5. 2. Причины равновесной сегрегации

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

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

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

Этот эффект может быть большим, поскольку для изменения объема, занимаемого каждым атомом в металле, необходима большая энергия. Например, для всестороннего упругого растяжения решетки  $\alpha$ -железа на 10% потребуется сила около 1500 кг/мм<sup>2</sup> и энергия около 15000 кал/моль. Искажение, создаваемое растворенными атомами, может быть весьма значительным. Так, Липсон и Паркер [151] из рентгенографических данных рассчитали, что в мартенсите атомы С смещают атомы Fe из их равновесных положений в решетке  $\alpha$ -железа в среднем на расстояние 0,18 Å — одноосное<sup>1</sup> растяжение около 14%. Следовательно, растворение атомов, отличающихся по размеру от заполняемого ими места (т. е. объема атома растворителя в случае растворов замещения и объема пор решетки в случае растворов внедрения) в решетке растворителя, требует значительной энергии деформации. Если эта энергия деформации может сниматься путем сегрегации в уже искаженных областях, она обеспечивает большие движущие силы для такой сегрегации.

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

<sup>1</sup> В этом случае есть также поперечное сжатие.

для  $e$  принимается одно значение. Свободная энергия  $F$  от растворенных атомов будет<sup>1</sup>

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

$F$  имеет минимум, когда

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

т. е.

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

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

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

Когда  $C \ll 1$ ,

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

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

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

<sup>1</sup> См., например [152], стр. 275.

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

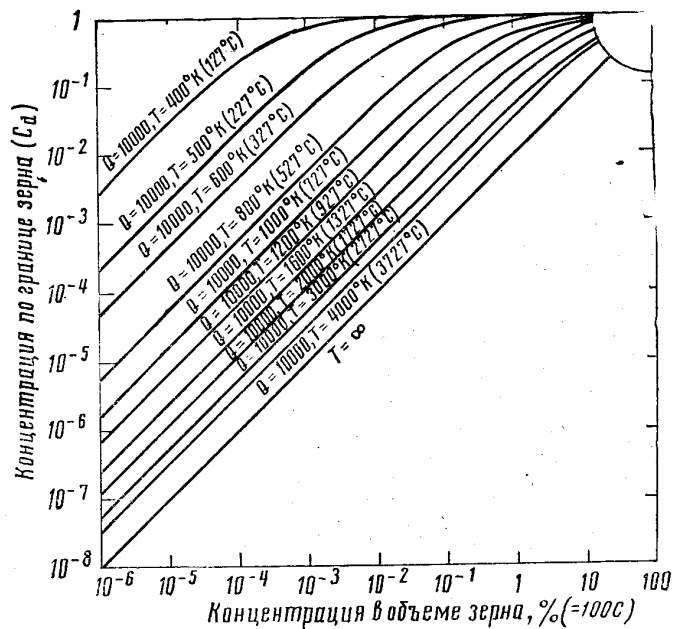


Рис. 5.1. Соотношение между  $C_d$  (концентрацией по границе зерна) и  $C$  (концентрацией в объеме зерна) по уравнению (5.1). На рис. 5.2 — а — б концентрация насыщения границы, равная единице, соответствует ~30% (атомн.) растворенного элемента

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

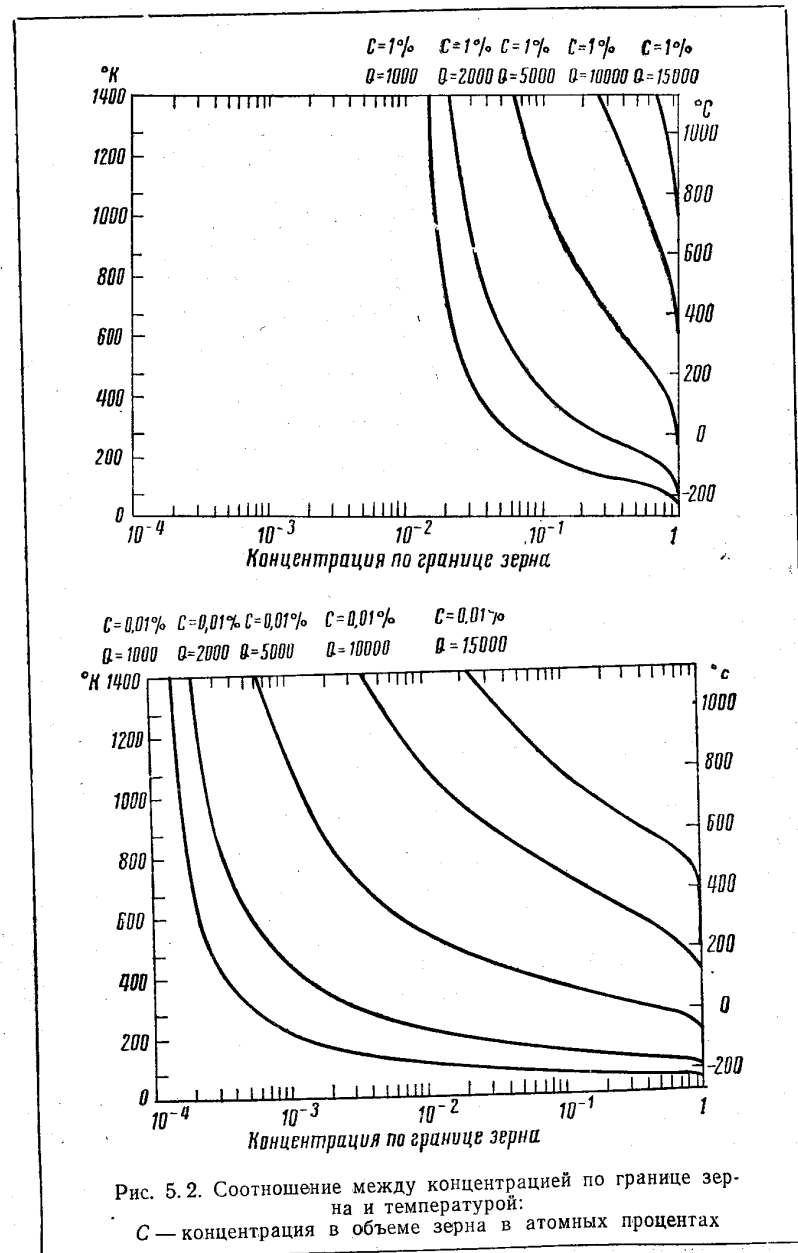


Рис. 5.2. Соотношение между концентрацией по границе зерна и температурой:  
C — концентрация в объеме зерна в атомных процентах

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

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

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

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

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

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

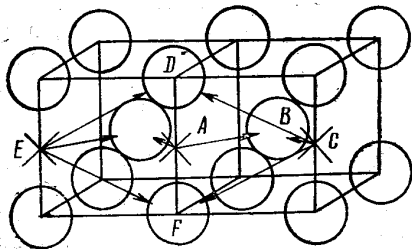
На тенденцию растворенных атомов собираться в искаженных областях, кроме размера атомов, влияют, вероятно, и другие их свойства. Одно из них, по-видимому, электронная конфигурация. Об этом говорит тот факт, что на механические свойства бинарных сплавов влияет, видимо, число электронов на один атом сплава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

### 5. 3. Пластинки Зинера

Другое явление, зависящее от энергии деформации вокруг растворенных атомов,— образование пластинок Зинера. Границы зерна здесь прямо не участвуют. Однако это явление описано тут, потому что в нем участвуют рассматриваемые здесь силы, и его можно связать с проблемой разрушения, обсуждаемой в этой книге далее. По чисто статистическим причинам в любом твердом растворе будут возникать скопления растворенных атомов. Атомные силы могут противодействовать этому сосредоточению или способствовать ему и определять его направление. Последний пример, в котором участвует энергия искажения решетки, рассмотрен Зинером [157]. Зинер показывает, что такие внедренные атомы, как углерод в  $\alpha$ -Fe, будут собираться в маленькие пластинки, лежащие в плоскостях (100). По виду они будут напоминать зоны Гинье-Престона, но стабилизирующий фактор для них — энергия деформации. Когда два внедренных атома расположены рядом в положениях  $(\frac{1}{2}00)$  (места, занимаемые атомами углерода в  $\alpha$ -Fe [158]), как например *A* и *C* на рис. 5. 3, каждый из них создает часть той энергии деформации, которую должен был дать другой атом, если бы он был один. Физические причины этого можно видеть, рассматривая



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



○-Fe ×-C

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

Это увеличивает вероятность заполнения смежных положений при комнатной температуре в 28 раз. Наибольшая из пор кубической гранецентрированной решетки находится в центре куба, и для внедренных атомов не видно другого, энергетически более выгодного размещения по слоям, чем такое, когда одинаковые атомы достаточно удалены [157]. То же имеет место и в гексагональных решетках плотной упаковки с отношением  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$  [157].

#### 5. 4. Движущие силы сегрегации

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

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

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

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

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

где  $K$  — объемный модуль шара,  $G$  — модуль сдвига матрицы,  $r$  — радиус заполненной полости (а потому и шара в ней) и  $\epsilon = \frac{r_1 - r_0}{r_2}$ , где  $r_1$  — радиус изолированного шара, а  $r_0$  — ради-

ус незаполненной полости. В величину  $W$  входит энергия искажения шара и объема матрицы. Различие между реальным положением и принятой моделью велико. Поэтому не удивительно, что при «точном» применении уравнение (5. 3) дает неудовлетворительные (неправдоподобно завышенные) результаты. «Точное применение» здесь означает, что для  $r_1$  взят радиус, определенный из решетки растворенного элемента. Известен, однако, эмпирический факт: для подстановки в уравнение (5. 1) гораздо более приемлемы значения  $W$ , рассчитанные из уравнения (5. 3) по кажущимся атомным радиусам<sup>1</sup>.

Тогда по уравнению (5. 1) можно вполне реально предсказывать поведение рассматриваемого сплава при термической обработке (например, изменение хрупкости<sup>2</sup>). Для Mg, растворенного в Al, рассчитано таким образом 1200 кал/моль (табл. 5. 1). Для

Таблица 5.1

Энергия искажения ( $W$ ), создаваемая атомами растворенного вещества

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

\*<sup>1</sup> По влиянию на параметр решетки Cu, экстраполяции к 100% (атоми.) Sb см. [162].

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

\*<sup>3</sup> Г. Бредфилд, частное сообщение.

\*<sup>4</sup> По рентгенографическим данным [164].

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

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

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

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

### 5. 5. Полная растворимость и растворимость в решетке

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

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

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

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

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

где  $H$  — теплота растворения, а  $B$  — постоянная.

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

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

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

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

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

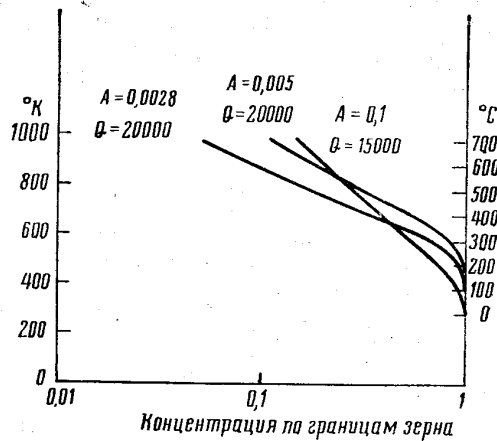


Рис. 5. 4. Изменение концентрации углерода по границам зерна в  $\alpha$ -Fe по уравнению (5.5). Принята растворимость в решетке  $12e^{-\frac{9700}{RT}}$  % (атомн.)

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

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

$$C_{\text{полн}} = C_e - \frac{H}{RT} + \frac{2b}{d} A C_e \frac{Q-H}{RT} \cdot \frac{1}{1 + A C_e \frac{Q-H}{RT}} \quad (5.6)$$

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

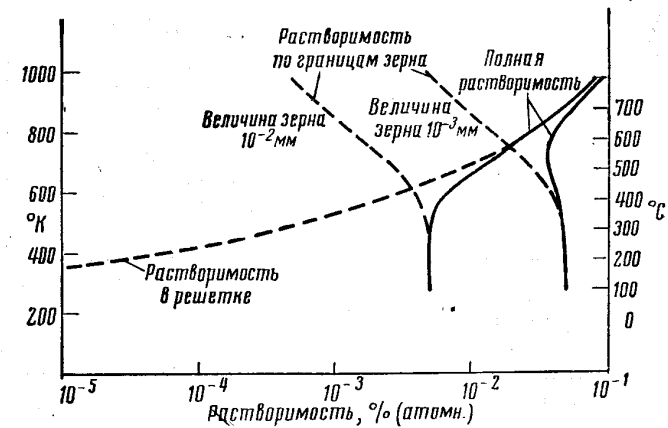


Рис. 5. 5. Растворимость углерода в  $\alpha$ -Fe. Принята растворимость в решетке  $12e^{-\frac{9700}{RT}}$  % (атомн.); в уравнении (5.2)  $A = 0,005$  и  $Q = 20000$  кал/моль.

У Верта величина растворимости углерода выведена из измерений затухания колебаний, связанного с перемещением атомов углерода из одного положения внедрения в другое. Величина затухания растет с числом атомов, которые могут участвовать в таких перемещениях. Если, как это представляют, атомы углерода прочно удерживаются в границах зерна или дислокациях, какое-либо участие их в демпфировании будет мало. Поэтому этот метод по самой сути своей измеряет растворимость в решетке. Борелиус и Берглунд [172] определяли растворимость углерода, измеряя калориметрически тепловыделение образца, насыщенного при высокой температуре во время выдержки при некоторой более низкой температуре. В эту теплоту входит теплота выделения углерода в виде  $\text{Fe}_3\text{C}$  (что дает около 10000 кал на моль выделившегося углерода) и теплота сегрегации угле-

рода по границам зерна и т. п., что дает, вероятно, 20000 кал на моль углерода, вошедшего в сегрегацию. Если всю теплоту приписывать выделению, метод завышает количество выделений и занижает остаточную растворимость в решетке. Он завышает также теплоту растворения выделений<sup>1</sup>.

Определение растворимости по микроструктуре (по наличию или отсутствию выделений) должно давать полную растворимость. Если принятые для растворенного в  $\alpha$ -железе углерода

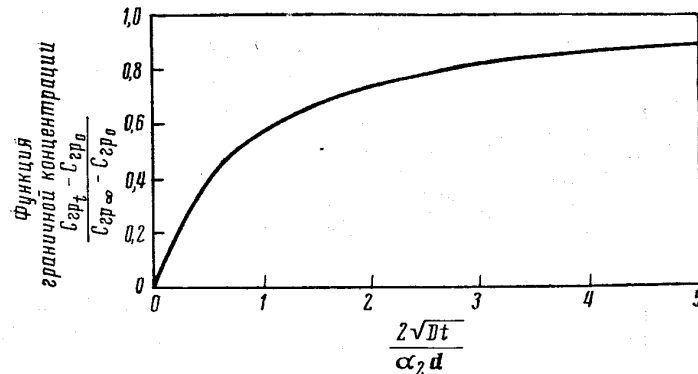


Рис. 5.6. Изменение во времени концентрации по границам зерна. Начальная концентрация  $C_{гр0}$ ; конечная равновесная концентрация  $C_{гр\infty}$ .

значения  $A$  и  $Q$  правдоподобны, то из рис. 5.5 видно, что величина зерна должна заметно влиять на полную растворимость<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Ошибка зависит от величины зерна, и она мала (кроме случая мелкого зерна). Борелиус и Берглунд не определяли величину зерна для своих образцов, но можно считать, что приводимая ими более крутая (по сравнению с данными Верта) температурная зависимость ( $H = 12600$  кал/моль) относится к зерну со средним диаметром 0,01 мм — поскольку, если приравнять растворимости при 700°, то при 350° С (самой низкой температуре, для которой у Борелиуса и Берглунда приводятся данные) их отношение должно быть 0,7 : 1. Из рис. 5.5 можно видеть, что такая разница может определяться сегрегацией по границам зерна. Однако приводимые для 700° С растворимости не равны. Уравнение Борелиуса и Берглунда (растворимость =  $\frac{-27000}{RT}$  % (атомн.)

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

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

## 5. 6. Растворимость по границам зерна

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

## 5. 7. Приближение к равновесию

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

Решение первой задачи дается уравнением

$$C_{гр}(t) = C_{гр}(\infty) - C_1(a_2 - a_1)e^{\frac{ADt}{a_2^2 d^2}} \operatorname{erfc} \frac{2\sqrt{Dt}}{a_2 d}, \quad (5.7)$$

где  $C_{гр}(\infty)$  — равновесная концентрация по границам зерна, достигаемая после бесконечно большой выдержки при низкой температуре;  $C_{гр}(t)$  — граничная концентрация по прошествии времени  $t$  при низкой температуре;  $C_1$  — концентрация в объеме зерна, полагаемая неизменной;  $a_1$  — отношение  $\frac{C_{гр}}{C_1}$  непосредственно перед закалкой, если образец выдержан некоторое время при температуре закалки, иными словами — равновесное отношение для этой температуры;  $a_2$  — отношение  $\frac{C_{гр}(\infty)}{C_1} D$  — коэффициент диффузии для низкой температуры;  $t$  — время;  $d$  — толщина границы зерна;

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

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

в решетке не снижается при повышении концентрации по границам зерна<sup>1</sup>. Если уравнение (5.7) представить в виде

$$\frac{C_{гр}(t) - C_{гр}(0)}{C_{гр}(\infty) - C_{гр}(0)} = 1 - e^{-\frac{4Dt}{\alpha_2^2 d^2}} \operatorname{erfc} \frac{2\sqrt{Dt}}{\alpha_2 d}, \quad (5.8)$$

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

Из рис. 5.6 видно, что концентрация по границам зерна нарастает относительно быстро примерно до половины своего равновесного значения<sup>2</sup>; при более высоких концентрациях ее рост замедляется. Рис. 5.6 определяет время достижения половинной концентрации соотношением

$$\frac{2\sqrt{Dt}}{\alpha_2 d} = \frac{3}{4}$$

или

$$t = \frac{9\alpha_2^2 d^2}{64D}. \quad (5.9)$$

Интересно рассмотреть, какое время нужно в некоторых реальных случаях:

а. Магний в алюминии. Коэффициент диффузии магния в алюминии  $0,58 e^{-\frac{30 \cdot 100}{RT}}$  см<sup>2</sup>/сек. [175], что около 240° дает  $10^{-13}$ . Для концентрации магния 0,01 (1% атомн.), если допустить  $\alpha_2 = 30$  (что соответствует единичной концентрации на рис. 5.2, а и б) и  $d = 3$  атомным диаметрам ( $\approx 8 \cdot 10^{-8}$  см) после закалки на 240° концентрация, равная половине равновесной, будет достигнута за 8 сек.

б. Углерод в  $\alpha$ -железе. Коэффициент диффузии углерода  $0,02 e^{-\frac{20100}{RT}}$  см<sup>2</sup>/сек [176], т. е. около  $10^{-16}$  при комнатной темпера-

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

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

туре. Допустим, что внутри зерна концентрация равна истинной растворимости в решетке при комнатной температуре, т. е.  $7 \cdot 10^{-7}$ , так что  $\alpha_2$  для насыщения равно  $4 \cdot 10^6$ . Тогда время до достижения равновесной концентрации будет  $1,4 \cdot 10^{15}$  сек. (около 5 млн. лет). Эта оценка завышена, поскольку допускалось, будто углерод в границы подается издалека (исключая начало процесса), тогда как в действительности обычно имеются карбидные выделения, и граница снабжается по более коротким путям. Однако и с учетом этого эффекта время достижения равновесия будет, вероятно, настолько большим, что объясняет, почему вид границ зерна в быстро охлажденных образцах железа и стали не меняется при комнатной температуре, несмотря на то, что коэффициент диффузии при комнатной температуре соответствует одному переходу каждого атома углерода в секунду.

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

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

Подставив это в уравнение (5.9), получим

$$T = -\frac{W}{R \ln \frac{9\alpha_2^2 d^2}{64D_0 t}}, \quad (5.10)$$

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

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

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

Отсюда

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

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

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

Таблица 5.2

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

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

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

откуда и рассчитано  $T$ .

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

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

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

Здесь  $n_t$  — число растворенных атомов на единицу длины дислокации, собирающихся к ней за время  $t$ ;  $n_0$  — число растворенных атомов в единице объема решетки;  $A$  — постоянная (для углерода, растворенного в  $\alpha$ -Fe,  $A \approx 1,5 \cdot 10^{-20}$  дин/см<sup>2</sup> [179]) и  $k$  — константа Больцмана. Теоретически уравнение (5.12) верно только для ранних стадий сегрегации, но представляется надежным до полунасыщения [179], когда  $n_t$  соответствует одному атому углерода на два атома железа вдоль дислокации. В качестве примера сделана оценка времени до половины насыщения для дислокаций и для границ зерна в  $\alpha$ -Fe при 200° С. При 200° С

$$n_0 = \frac{4,26 \cdot 10^{-4}}{2,53 \cdot 10^{-24}} = 2,73 \cdot 10^{20},$$

а  $D$ , из данных Верта, равен  $1,15 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек. При этих значениях время до половины насыщения дислокаций получается 0,03 сек. Уравнение (5.9) дает время полунасыщения границ зерна, равное 434 сек. Разница большая. Углерод в  $\alpha$ -Fe — это крайний случай, потому что  $n_0$  мало ( $\alpha_2$  большое) и потому что для этой системы в уравнении (5.12)  $A$  — велико. В других системах разница будет меньше. Сегрегация на дислокациях идет быстрее, чем на границах зерна — отчасти оттого, что дислокация питается со всех сторон, но главным образом в силу дальнего действующего притяжения дислокацией растворенных атомов, не соответствующих решетке. Напротив, границы зерна с большим углом не создают сил, действующих на растворенные атомы на больших расстояниях.

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

Вывод уравнения (5.7)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Уравнение (а) превращается в

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

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

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

Преобразование Лапласа для (б):

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

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

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

Заменяем  $M$  в (г):

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

и отсюда по таблицам преобразований Лапласа [180]

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

Положив  $x = 0$ , получим концентрацию в кристалле в месте соприкосновения с границей, а умножением на  $\alpha_2$  получим тогда уравнение (5.7).

## 5. 8. Экспериментальные доказательства равновесной сегрегации по границам зерна

### а. Опыты с использованием радиоактивных индикаторов

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

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

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

#### 6. Металлографически наблюдаемые эффекты по границам зерна

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

Наблюдавшиеся эффекты травления такого рода перечислены в табл. 5. 3.

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

Таблица 5. 3

Пограничные явления, вызванные равновесной сегрегацией

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

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

Кроме перечисленного, в однофазном сплаве Ni-Fe-Cu-Mo интенсивность травления границ зерна зависит от состава и термообработки таким образом, что заставляет предполагать равновесную сегрегацию [191]. Эти эффекты, может быть, трудно обнаружить<sup>1</sup>, но вызывающие их структурные изменения значительны, поскольку с ними обычно связаны существенные изменения механических свойств — такие, как поражение интеркристаллитной хрупкостью.

Самый обычный из эффектов травления — это граница зерна «с гребнем и желобком». Наклонное сечение такой границы показано на рис. 5. 7 [186].

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



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

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

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

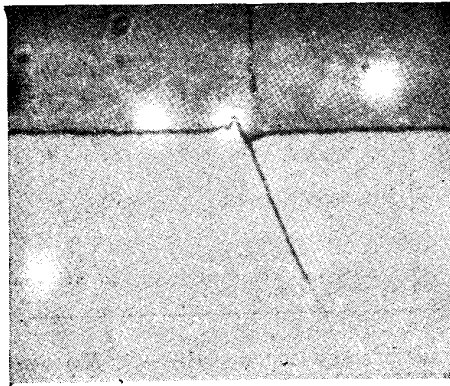


Рис. 5.7. Наклонное сечение через границу зерна с гребнем и желобком. Горизонтальное увеличение  $\times 2000$ , вертикальное увеличение  $\times 20000$  (Перримэн)

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

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



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

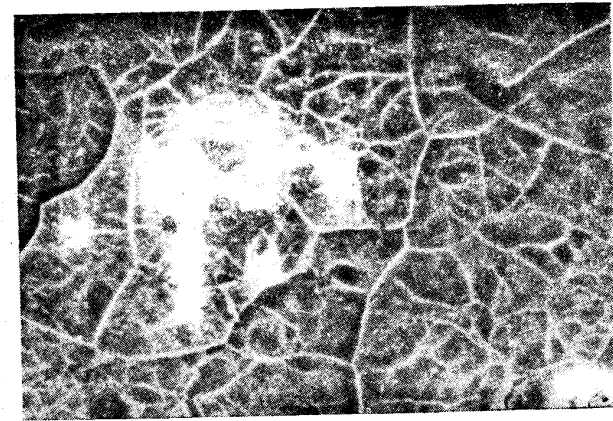


Рис. 5.9. Шведское железо, медленно (с печью) охлажденное от  $690^\circ$  до комнатной температуры. Медленное охлаждение дало время для образования сегрегаций. Позитивный фазовый контраст.  $\times 400$

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

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

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

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

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

#### в. Разные данные

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

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

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

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

#### 5. 9. Влияние третьих элементов

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

а) влияя на скорость диффузии;

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

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

#### 5. 10. Термодинамика границ зерна

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

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

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

Термодинамическое различие между объемом и поверхностями раздела в гомогенной фазе обусловлено натяжением  $\gamma$ , суще-

БИБЛИОТЕКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

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

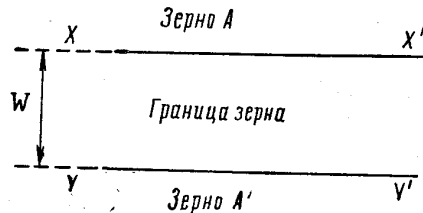


Рис. 5. 10.

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

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

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

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

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

вместо  $VdP$  для однородной фазы.

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

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

где  $n_i$  — число молей, а  $\mu_i$  — химический потенциал вещества  $i$  определенный как

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

получим эквивалентное ему соотношение для поверхности раздела:

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

Разделив на  $A$ , получим

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

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

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

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

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

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

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

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

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

дает

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

Уравнение (5.19) не зависит от точного положения поверхностей раздела  $XX'$  и  $YY'$ , пока они лежат в областях постоянной концентрации, равной концентрации в объеме зерна. Так получается несмотря на то, что в это выражение входят  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  — число молей растворителя и растворенного вещества (соответственно) на единицу площади границы зерна. Чтобы доказать это, допустим, что поверхность раздела  $XX'$  передвигают на расстояние  $dt$  внутрь зерна. Тогда  $S_0^{(k)}$  увеличивается на величину энтропии, заключенной в объеме, равном  $dt$ , т. е. на

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

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

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

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

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

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

Из уравнения (5.19)

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

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

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

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

разбавленные растворы, поэтому для оценки второго члена можно воспользоваться упрощением

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 5. 11. Метод экспериментального определения концентрации по границе зерна

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

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

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

Для примера, чтобы видеть порядок величин, возьмем  $\Gamma_2 = 3 \cdot 10^{-9}$  г/моль; такое количество растворенного элемента содержится в 1 см<sup>2</sup> границы трехатомной толщины, когда его концентрация в границе — 3% (атомн.), а молярный объем 10 см<sup>3</sup>;  $T = 1000^\circ$  и  $C = 1\%$  (атомн.). Получим  $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial C}\right)_T = -250$  эрг/см<sup>2</sup> на 1% (атомн.) растворенного элемента в объеме зерна; это измеримо. Измерение даст  $\Gamma_2 - \frac{C\Gamma_1}{1-C}$ , а чтобы определить концентрацию, надо задаться толщиной границы зерна.

## Глава VI

### РОЛЬ ГРАНИЦ ЗЕРНА В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ

Когда температуры достаточно низки, чтобы возврат был несущественным, влияние границ зерна на деформацию заключается в основном в увеличении коэффициента упрочнения. Это имеет место в однофазных поликристаллах и в многофазных сплавах. Изменение предела прочности и удлинения в зависимости от количества и типа имеющихся границ можно понять, учитывая изменение коэффициента упрочнения при неизменном истинном разрушающем напряжении (действующая разрушающая нагрузка, деленная на действительную площадь поперечного сечения в момент разрушения). Характеристики разрушения и сами по себе иногда зависят от свойств границ зерен, но это самостоятельная проблема, которая не связана с простым изменением деформации до разрушения; она рассматривается в гл. XI. Поэтому основная задача — рассмотреть влияние границ зерна на наклеп. Эту проблему можно, вероятно, обсуждать с нескольких точек зрения. Здесь мы представляем ее как два отдельных эффекта. Один — тот факт, что границы зерна препятствуют скольжению; другой — что в каждом зерне поликристалла деформация сложнее, чем в монокристалле. Эти два эффекта обсуждаются отдельно в § 6. 1 и 6. 2. В § 6. 5 рассмотрено, как они сочетаются, определяя диаграммы деформации для различных металлов. В § 6. 3 рассмотрено влияние разориентировки по отдельной границе на ее эффективность, а в § 6. 4 — деформация, доставляемая измерениями локальных удлинений и микротвердости.

Несколько обособленная проблема предела текучести обсуждается в параграфе 6. 6.

При высоких температурах, в области ползучести, вступают в действие новые эффекты, в силу которых прочность в этой области с уменьшением величины зерна часто понижается. Поведение поликристаллов при высоких температурах обсуждается в § 6. 7. Для этих условий влияние границ зерна изучено и объяснено меньше, чем для низких температур.

### 6. 1. Границы зерна как препятствие скольжению

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

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

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

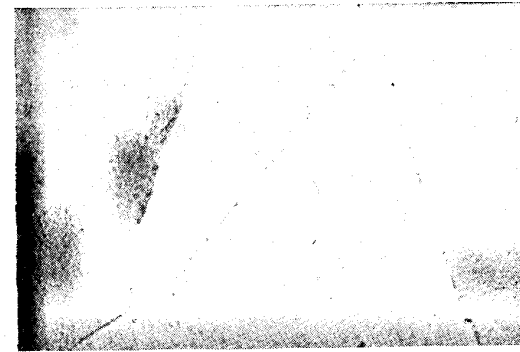


Рис. 6.1. Полосы скольжения, вытравленные вблизи границы зерна.  $\times 1250$  (Мак Лин)

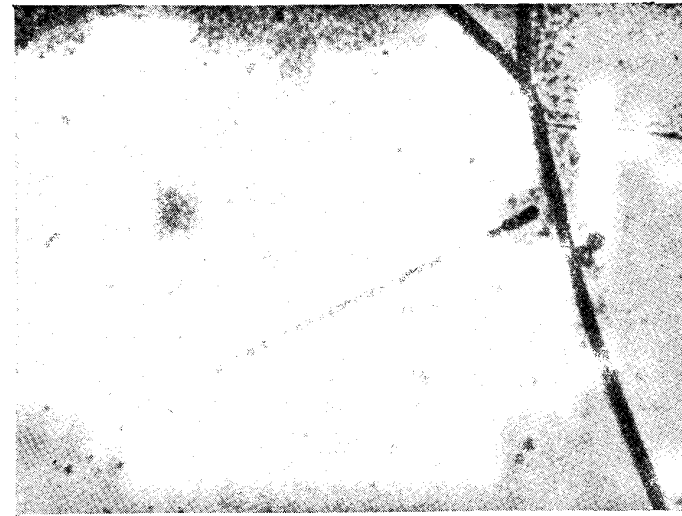


Рис. 6.2. Электронная фотография микроструктуры. Видна линия скольжения вблизи границы. Линия скольжения распадается на ряд точек, каждая из которых представляет, вероятно, одиночную дислокацию (Жаке).

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

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

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

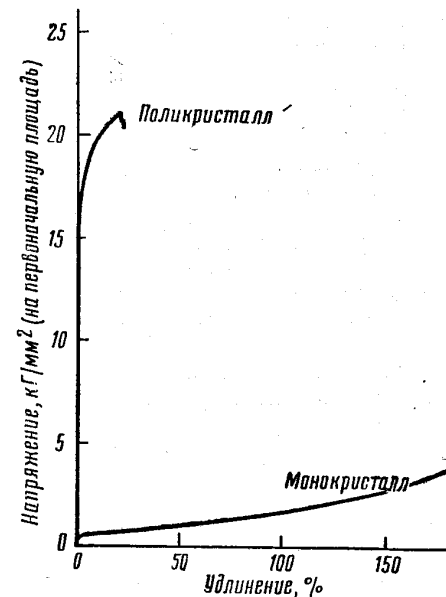


Рис. 6.3. Диаграммы деформации для монокристаллов и поликристаллических образцов магния (Шмид [203])

роны более высокого модуля — притягиваться границей. Этот вывод, интуитивно кажущийся разумным, подтверждается описанными в § 6. 4 измерениями локальных удлинений двухфазных сплавов.

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

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

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

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

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

Множитель равен 4 (вместо 2), потому что обратное напряжение исходит от дислокаций, накопленных по обе стороны источника. В соответствии с уравнением (6. 2) число порожденных источником дислокаций линейно изменяется с диаметром зерна. Когда дислокации скапливаются против границы зерна, величина сдвига должна с приближением к границе уменьшаться. Эшелби, Франк и Набарро [207] рассчитали величину сдвига в функции расстояния от границы. Строго говоря, величина сдвига меняется ступенчато, но если  $\Delta$  — соответствующее значение для

<sup>1</sup> Киньсьемка показывает, что линии скольжения образуются быстро [208, 209].

сглаженной кривой, а  $x$  — расстояние от границы, то

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

(здесь опять источник в центре зерна, а дислокации скапливаются по обе стороны от него). На рис. 6. 4 приведены графики  $\Delta$  в функции  $x$  для напряжений текучести, типичных для железа и алюминия. Нет достаточно полных измерений, чтобы дать для

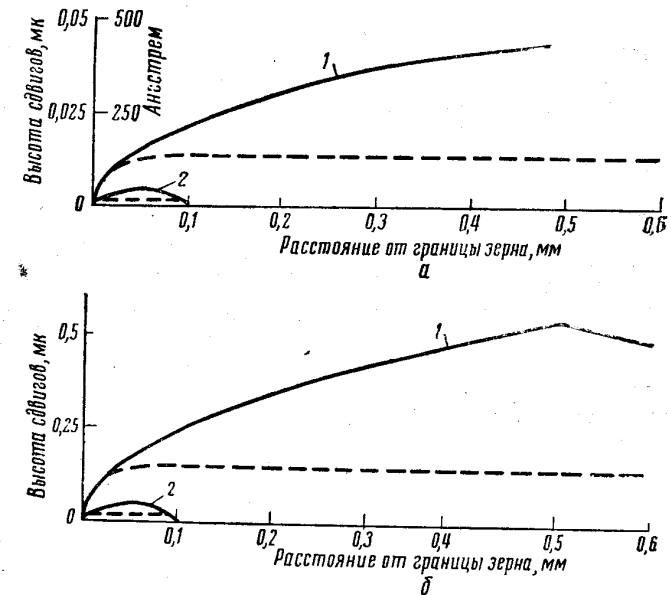


Рис. 6.4. Изменение высоты сдвигов с расстоянием от границы для зерна diam. 1 мм (1) и 0,1 мм (2): а — Al, касательное напряжение 200 Г/мм²; б — Fe, касательное напряжение  $6 \cdot 10^3$  Г/мм²

сравнения экспериментальную кривую, хотя то, что было получено (на алюминии [210]) показывает, что величина сдвига вблизи границы обычно убывает. Качественные наблюдения [211] указывают, однако, что действительные кривые похожи на пунктирные кривые рис. 6. 4<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Вероятные кривые на рис. 6. 4 и уравнения (6. 2) и (6. 3) могут согласоваться, если источник действует до тех пор, пока результирующее (приложенное минус обратное) напряжение в районе источника не упадет до определенной величины  $\sigma_0$ . Тогда источник испускает меньшее число дислока-



## 6. 2. Эффект усложнения деформации

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

Поскольку в индивидуальных кристаллах поликристалла скольжение должно идти в нескольких системах, то с ним связано упрочнение от пересечения сдвигов. Очевидно, оно практически определяет все упрочнение в таких металлах, как алюминий, где барьерное упрочнение слабо. На рис. 6.5 включена также диаграмма для образца поликристаллического алюминия той же чистоты, что монокристаллы Люкке и Ланге (99,98 первый и 99,99% вторые) с зерном около  $0,25 \text{ м.м}^2$ . При всех деформациях напряжение течения поликристалла примерно в пять раз выше,

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

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

и

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

Это ближе к действительной форме.

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

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

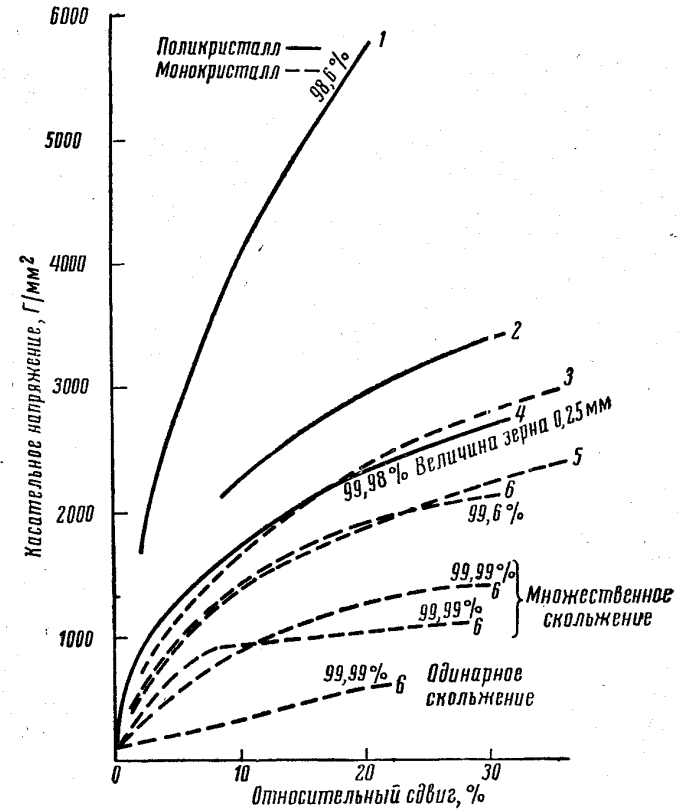


Рис. 6.5. Диаграммы деформации для алюминия:  
1 — Зоммер [217]; 2 и 5 — Тейлор [213]; 3 — Карно и Закс [218]; 4 — данные Национальной физической лаборатории, 1950 г.; 6 — Люкке и Ланге [215]; — поликристалл; - - - монокристалл

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

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

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

Ранние работы с г.ц.к. металлами не выявляли эффекта усложнения. Было найдено, что диаграммы приведенного касательного напряжения в функции деформации сдвига не зависят от ориентации кристалла по отношению к приложенному напряжению. Это должно означать, что действует несколько систем скольжения. Было найдено, также, что диаграммы гораздо круче, чем для легкого скольжения гексагональных металлов<sup>1</sup>. Люкке и Ланге предполагают, что множественное скольжение в этих экспериментах всегда имело место вследствие помех со стороны примесей, которые каким-то образом вызывают множественное скольжение в кристаллах, ориентированных для одинарного скольжения. Они нашли, что в ориентированном для одинарного скольжения монокристалле алюминия чистотой всего 99,6% одинарное и легкое скольжение не имеют места. Их диаграмма приведенного касательного напряжения в функции де-

<sup>1</sup> См. например [226].

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

Перед тем как обсудить в § 6.5, насколько важно упрочнение барьерами и пересечением для различных металлов, в следующем параграфе будет описано, каким образом обстановка у данной границы зависит от разориентировки по ней, а затем описаны измерения локальных удлинений, показывающие, между прочим, как упрочнение пересечением усиливает влияние величины зерна в поликристаллах.

### 6.3. Опыты с бикристаллами и скольжением вблизи границ

Сила барьерного эффекта и эффекта усложнения у данной границы зависит от разориентировки по этой границе. Это отчетливо видно из испытаний на растяжение бикристаллов или если наблюдать, как по-разному полосы скольжения в поликристаллических образцах пересекают различные границы (хотя не всегда ясно, какая доля наблюдаемого результата принадлежит барьерному эффекту, а какая — эффекту усложнения).

Более количественную информацию дают опыты по растяжению бикристаллов. Ставились опыты с такими металлами, как олово, цинк и алюминий. Во всех случаях граница в использованном бикристалле была параллельна растягивающему напряжению. Кавада [232] и Гилмэн [233] работали с цинком. У симметричного бикристалла (в каждом из кристаллов которого плоскости базиса были наклонены под равным углом к границе) диаграмма деформации была идентична диаграмме для монокристалла с той же ориентацией, что у любой половины би-

кристалла. Это было потому, что вышедшие к границе дислокации изменяли относительную ориентацию в точности так же, как если бы две половины бикристалла были отдельными кристаллами и каждая половина могла деформироваться при растяжении как изолированный монокристалл. Кавада показал, что относительный разворот половин бикристалла около оси растяжения делает диаграмму деформации заметно круче. Гилмэн дает только качественные результаты для разных разориентировок, но он нашел, что относительный поворот около оси, нормальной к границе, дает больший эффект, чем повороты, применявшиеся Кавада. Поскольку в гексагональных металлах при неблагоприятной ориентации второго кристалла барьерный эффект велик, он и отвечает, вероятно, за большую часть влияния разориентировки в экспериментах Кавада и Гилмэна. В опытах с оловом и алюминием влияние разориентировки оказалось несколько слабее, чем наблюдавшееся в экспериментах Кавада, и было обусловлено, вероятно, в значительной степени эффектом усложнения, поскольку барьерный эффект в металлах с несколькими системами легкого скольжения мал. Таковы эксперименты Чалмерса [34] на тетрагональном металле — олове (чистотой 99,98%), которые были первыми в рассматриваемой области. В основной серии его опытов граница зерна параллельна оси растяжения и преимущественные направления скольжения  $\{001\}$  в обоих кристаллах перпендикулярны оси напряжения, а угол между этими направлениями менялся от образца к образцу. Чалмерс определял напряжение, необходимое для получения заданной малой деформации, как функцию угла между направлениями скольжения, и нашел, что оно меняется линейно от  $400 \text{ Г/мм}^2$ , когда угол равен нулю (т. е. образец — монокристалл), до  $650 \text{ Г/мм}^2$ , когда угол  $90^\circ$ . В других опытах Чалмерс показал, что наклон границы к оси напряжения (без изменения ориентации кристаллов относительно этой оси) не влияет на напряжение, необходимое для получения заданной малой деформации.

Кларк и Чалмерс [234] использовали алюминий (чистота около 99,99%). Граница была параллельна оси напряжения. Оба кристалла имели общую плоскость  $\{111\}$ , расположенную под углом  $45^\circ$  к оси растяжения. Относительная ориентировка двух половин бикристалла задавалась поворотом каждой из них около нормали к общей плоскости  $\{111\}$ : из положения монокристалла, при котором направление  $\langle 111 \rangle$  было под углом  $45^\circ$  к оси напряжения, одна половинка поворачивалась на  $\frac{\varphi}{2}$  по часовой стрелке, а другая — на  $\frac{\varphi}{2}$  против часовой стрелки. Повороты на  $\varphi=0, 120, 240, 360^\circ$  соответствуют поэтому монокристаллу, а

$\varphi=60, 180, 300^\circ$  — границе, являющейся некогерентной границей двойника. Авторы нашли, что предел текучести возрастает постепенно от  $90 \text{ г/мм}^2$  \* при  $\varphi=0$  до  $130 \text{ г/мм}^2$  \* при  $\varphi=30^\circ$  и остается неизменным при увеличении  $\varphi$  до наибольшей из изученных разориентировок в  $70^\circ$ . Они нашли также, что модуль упрочнения зависит от  $\varphi$  — по крайней мере для первых  $0,5\text{—}1\%$  удлинения, где упрочнение было линейным. Наклон этой части диаграммы деформации с ростом  $\varphi$  линейно увеличивался вплоть до  $\varphi=60^\circ$ , где он был примерно в пять раз круче, чем для монокристалла. Ауст и Чен [235] также использовали бикристаллы алюминия (чистота 99,997%), но в их образцах ориентация двух половин бикристалла по отношению одна к другой и к оси растяжения отличалась от соответствующих ориентационных соотношений в опытах Кларка и Чалмерса: у обеих половин бикристалла ось  $\langle 110 \rangle$  была параллельна напряжению, и разориентировка была эквивалентна относительно повороту  $\theta$  около этой оси. Поскольку  $\langle 110 \rangle$  — ось симметрии второго порядка, разориентировка возрастает вплоть до угла  $\theta=90^\circ$ . Кроме того, угол между наиболее благоприятными плоскостями скольжения также возрастает вплоть до  $\theta=90^\circ$ . С другой стороны, у всех образцов Кларка и Чалмерса плоскость скольжения была общей для обеих половин бикристалла. Тем не менее Ауст и Чен нашли меньшую пропорциональную зависимость разориентировки и напряжения текучести, менявшегося от  $275 \text{ дин/см}^2$  при  $\theta=0^\circ$  до  $380 \text{ дин/см}^2$  при  $\theta=85^\circ$ . Начальный модуль упрочнения при этом изменении  $\theta$  только удваивался. Этот эффект так же меньше, чем у Кларка и Чалмерса.

Ауст и Чен изучали полосы скольжения вблизи границы после удлинения в 2%. При малых  $\theta$  сдвиги были видны главным образом в наиболее благоприятно ориентированной плоскости, и они имели тенденцию продолжаться за границей. При больших же  $\theta$  возрастало количество скольжения во второй системе, особенно вблизи границы. Поведение полос скольжения у границ изучали, кроме того, Огилви [86] на алюминии (чистотой 99,98%) и альфа-латуни, а также Кавада [236] на чистом (99,99%) и техническом алюминии. Оба исследователя нашли, что линии скольжения иногда пересекают границу зерна (под этим понимается, что линии скольжения из смежных кристаллов, хотя они и не параллельны, встречаются в общей точке на границе). Огилви показал, что общую точку встречи на границе можно проследить в ряде последовательных по глубине сечений. Так что в одном кристалле должно иметь место скольжение попеременно в двух плоскостях, но с общим направлением скольжения, как изображено на рис. 6.6 кроме случая, когда общее

\* По-видимому, приведенное касательное напряжение.

для двух кристаллов направление было направлением скольжения, и оно было параллельно границе. Огилви заметил, что пересечение границы сдвигом зависит от ее типа: оно имеет место только у прямых границ, кристаллы по сторонам которых имеют общую ось  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$  или  $\langle 123 \rangle$ <sup>1</sup>. По другим границам пересечения не было,

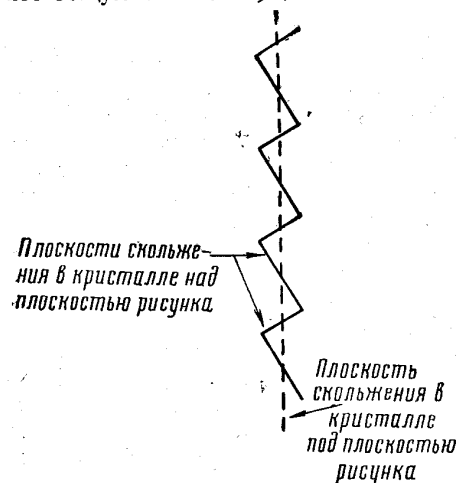


Рис. 6.6. Скольжение в кристалле под плоскостью рисунка вызывает в кристалле над плоскостью рисунка сдвиг попеременно по двум плоскостям с тем же направлением скольжения. Граница зерна лежит в плоскости рисунка.

Тот факт, что множественное скольжение имеет тенденцию заметнее проявляться вблизи границ, означает, что в поликристал-

<sup>1</sup> Чтобы сдвиг пересек границу зерна, отклонения от параллельности общих осей, о которых идет речь, должны быть, как наблюдал Огилви, в пределах двух градусов. Отсюда Огилви рассчитал, что при беспорядочной ориентировке 7,11% объема образца составляют пары кристаллов, благоприятно ориентированные для пересечения границ сдвигом. Наблюдавшаяся частота пересечения границ согласуется с этой цифрой. Поскольку объемная доля равна доле площади сечения (§ 4. 9), а на одно зерно приходится (также в сечении)  $2\frac{1}{2}$  границы, то пересечение сдвигом границ должно иметь место в 7,11:  $2\frac{1}{2} = 2,8\%$  границ — по сравнению с наблюдаемыми 3,57%. В действительности этот наблюдаемый процент возрастает с длительностью отжига: от 0,27% после отжига 1 час до 3,57% после отжига 100 час. Можно, сославшись на гл. III, дать следующее объяснение: направление границы само по себе влияет на возможность ее пересечения, а при длительном отжиге границы разворачиваются в положения с минимумом энергии. Это объяснение согласуется с тем наблюдением, что в местах пересечения границы были прямыми. Это говорит о том, что они лежат в направлении минимальной энергии.

лических образцах упрочнение при деформации пойдет быстрее, если зерно будет достаточно мелким, чтобы множественное скольжение захватывало каждое зерно полностью. В этом случае характер диаграммы деформации обуславливается величиной зерна через эффект усложнения и через барьерный эффект.

#### 6. 4. Локальные удлинения и твердость

Влияние на пластическую деформацию границ двух типов, а именно: границ в чистых однофазных металлах и границ между мягкой и твердой фазами, изучалось путем измерения удлинений на очень малой расчетной длине. Влияние границ третьего типа, по которым есть сильные сегрегации растворенного элемента, изучали измерением микротвердости.

При измерении удлинения обычно обнаруживается, что удлинение сильно разнится в разных частях каждого зерна. На рис. 6.7 приведены некоторые из измеренных Ури и Вэйном [238] локальных удлинений в алюминии (чистота  $>99,99\%$ ). Удлинения (на расчетной длине 0,5 мм) менялись в отношении 10:1. Такой результат подчеркивает весьма сложную природу пластической деформации в поликристаллах. Естественно, что чем больше расчетная длина, тем меньше измеренная вариация. Боас и Харгривс [239], измеряя удлинения на расчетной длине 1 см, нашли вариацию только 3:1. Несомненно, некоторая вариация есть и в монокристалле, но в поликристаллах она усиливается, потому что каждый кристалл в них деформируется так, чтобы у каждой из границ его деформация совпадала с деформацией смежного кристалла (пока нет интеркристаллитных трещин). Одни кристаллы более благоприятно ориентированы для скольжения, чем другие, а изменение ориентации на разных границах разное. Поэтому локальные удлинения должны меняться не только от кристалла к кристаллу, но также и от точки к точке в каждом кристалле.

В окрестностях границы зерна можно выделить два эффекта, которые налагаются на это резкое изменение удлинения по сечению зерна. Они, видимо, не зависят от того действует ли граница как барьер или она усложняет скольжение. Одно явление, которое можно видеть из рис. 6.7, — это то, что у некоторых границ удлинение меньше среднего. Этот эффект был ранее обнаружен Карпентером и Иламом [240] при растяжении бикристаллов алюминия (чистотой 99,6%), в которых граница была приблизительно нормально к оси растяжения. После растяжения место, где была граница, иногда вспучивалось, потому что здесь сечение уменьшалось меньше, чем где-либо. Аналогичный эффект показывают также опыты Миллера [241]. Он приготовлял образец из цинка (чистота 99,99%), одна часть которого была

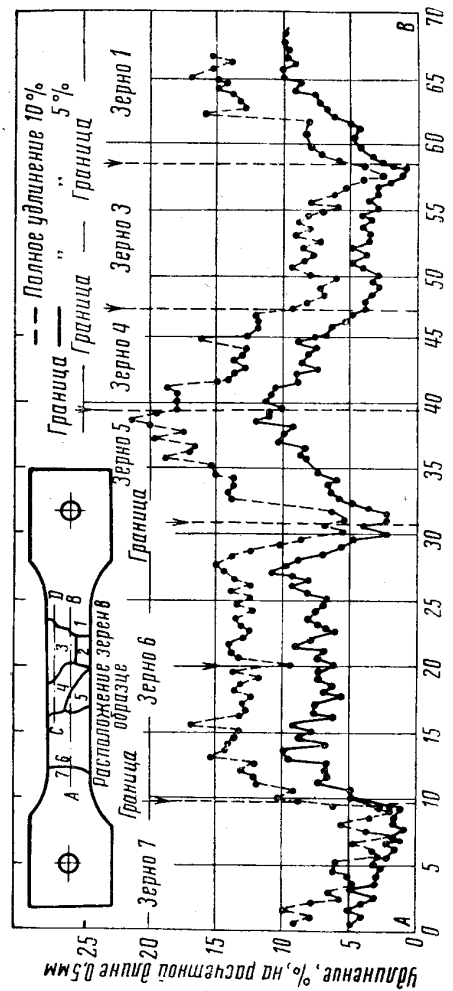


Рис. 6.7. Колебания локальных удлинений в алюминиевом поликристалле (Ури и Вейн)

монокристаллом, а другая — поликристаллом, с почти плоской границей между ними (как на рис. 6.8). Напряжение, растягивавшее монокристалльную часть, неспособно было вызвать растяжение поликристаллической и не смогло также в заметной степени растянуть часть монокристалла, прилегающую к поликристаллу. Это привело к такому результату, как на рис. 6.8, б. На этом рисунке  $FPT$  — недеформированная часть монокристалла, где  $FP$  — плоскость скольжения до поворота. Таким образом, не смогли деформироваться все части монокристалла, плоскости скольжения которых оканчивались на границе. Влияние границы в цинке, видимо, особенно сильно. Карпентер и Илам сообщают,

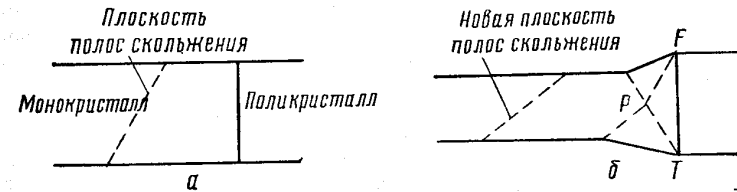


Рис. 6.8.

а — до деформации; б — после деформации

что в их бикристаллах ограничение удлинения было заметно на расстоянии примерно до  $1/2$  см от границы. Следовательно, средняя твердость может зависеть от величины зерна вплоть до больших размеров зерна. Но при увеличении удлинения сложный сдвиг распространяется внутрь, и разница для зерна разной величины уменьшается.

Второе явление: удлинение при переходе через границу не меняется скачком [238—240]. Причину этого можно увидеть, рассматривая две бесконечно тонкие пластины (по одной в каждом кристалле), лежащие на одной и той же площадке границы зерна. Когда образец деформируется, площадь обеих пластинок должна меняться на одну и ту же величину, если только кристаллы не могут скользить один по другому (а последнее возможно только при повышенной температуре). Поэтому, поскольку объемными изменениями, связанными с пластической деформацией, можно пренебречь, они должны одинаково удлиняться в направлении, перпендикулярном к границе.

Оба эти явления могут обуславливать зависимость механических свойств от величины зерна. Причина влияния первого явления ясна: ограничивающее действие распространяется в глубь зерна на некоторое расстояние, и эффект должен зависеть (пропорционально) от размера зерна. Влияние второго можно объяснить следующим образом. Кристаллы, в которых удлинение в

удаленных от границы местах меньше средней величины, вблизи границы обязательно подвергаются дополнительной деформации, и обратно. Середина каждого кристалла вытягивается настолько, чтобы наклеп стал достаточным и зерно могло выдерживать напряжение, приблизительно равное приложенному. Отсюда грубо делается обобщение: в тех кристаллах, где в удаленных от границы местах удлинение меньше среднего, участки вблизи границы будут тверже среднего, и наоборот. Результаты Каргентера и Илама, а также Боаса и Харгривса подтверждают этот вывод. Ряд результатов последних авторов приведен на рис. 6.9. С другой стороны, как находят Калнан и Бернс [242], нет причин, почему бы на ранней стадии деформации середина зерна не деформировалась подобно изолированному монокристаллу той же ориентации и зерна тем свободнее в этом отношении, чем больше их размеры. Поэтому твердость по зерну с величиной зерна будет меняться, примерно как это показано на рис. 6.10. Средняя твердость будет тем выше, чем меньше зерно.<sup>1</sup>

В большинстве этих опытов влияние границы зерна, вероятно, было обусловлено эффектом усложнения. Локальные удлинения изучались также на двойных сплавах, содержащих твердую и мягкую фазу. Здесь важное значение имеет барьерный эффект. Использовались сплавы:  $\alpha$ - $\beta$ -латунь [244], Ag-Mg [245] и Sn-Sb [246]. Результаты можно резюмировать следующим образом.

а. Когда более мягкая фаза непрерывна, большая часть деформации идет в ней. Принцип равенства удлинений по обе стороны границы объясняет быстрое изменение величины удлинения вблизи границы мягкой и твердой составляющих, а также то, что рекристаллизация мягкой фазы начинается далеко от этих границ, а рекристаллизация твердой фазы — около границ. Однако, когда твердая фаза присутствует в малых количествах, рекристаллизация мягкой фазы начинается у этих границ. По-видимому, влияние усложнения деформации перевешивает эффект ограничения удлинения.

б. Когда твердой фазы достаточно, чтобы мягкая фаза не была более непрерывной, обе деформируются в среднем на равную величину, потому что, если металл заметно деформируется, должно иметь место скольжение в твердой фазе, и оно будет передаваться мягкой фазе.

<sup>1</sup> Пелл-Уоллпол [243] показал, что, как и можно было ожидать, влияние соседних зерен не реализуется полностью, пока в сечении несколько зерен. Он испытывал на растяжение олово и его сплавы, подвергая испытаниям образцы разных размеров с разным зерном. Удлинение, представленное в функции числа зерен в сечении, вначале медленно нарастает; если в сечении несколько зерен, то этот рост более крутой. Очевидно, чем больше зерен, тем до более высоких деформаций продолжается наклеп, предотвращая раннее образование шейки.

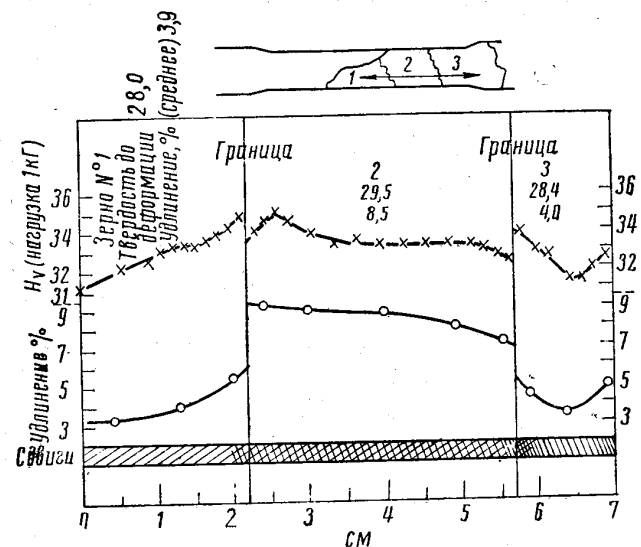


Рис. 6.9. Локальные удлинения и вариации твердости в алюминии (Боас и Харгривс)

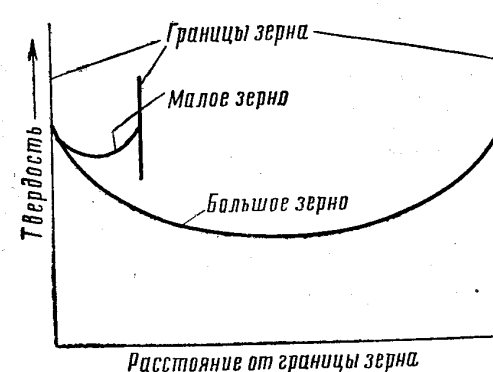


Рис. 6.10. Изменение твердости по длине зерен разных диаметров (схема)

Было выполнено несколько измерений локальной твердости малоуглеродистой стали, где есть сильная сегрегация, вероятно, углерода, азота и кислорода. Льюнгрен [247] определял твердость царапанием и нашел, что при пересечении границ зерна царапины сужаются. Эборолл, Лэкс и Филлипс [248] сопоставляли среднее значение микротвердости, измеренной на нескольких зернах (что давало твердость середины зерна), с твердостью от больших отпечатков, действие которых распространялось на многие зерна. Оба результата для отожженного металла приведены в первой строке табл. 6.1, второй результат значительно выше. Затем они выполнили аналогичные измерения твердости на меди и алюминии, где нет значительной сегрегации, и нашли, что средняя микротвердость была такой же, как макротвердость. Отсюда они заключили, что в железе границы сами по себе являются барьером для сдвигов и ответственные за резкий порог текучести, характерный для этого металла. Острый порог текучести создается также старением после деформации. Подобные же опыты были проделаны после различных деформаций и обработок для старения. В них, как показывают три другие строки табл. 6.1, не выявилось никакого влияния границ. Авторы пришли к заключению, что при деформационном старении развитие порога текучести обусловлено каким-то процессом внутри зерна, и, таким образом, отличается от того, что происходит в отожженном металле.

Таблица 6.1

Сравнение твердости внутри зерна (микротвердость) и средней твердости (по Виккерсу) малоуглеродистой стали

Состояние	Средняя микротвердость (20 разных кристаллов)	$H_v$
Отжиг	73	92
Растяжение на 6%; старение 1,5—4,5 часа при комнатной температуре	116	115
Растяжение на 9,8%, старение 30 час. при комнатной температуре	142	142
Растяжение на 6%, старение 32 часа при 100 °С	126	126

Меллер и Брасе [249] измеряли упругое удлинение на малой (1 мм) расчетной длине в бикристаллах железа. Граница была нормальна к направлению растяжения. В точках, достаточно удаленных от границы, каждый кристалл удлинялся, как монокристалл соответствующей ориентации. Это, если иметь в виду большую упругую анизотропию железа, означает, что вбли-

зи границы было большое и резкое изменение удлинения, в некоторых образцах превышавшее 2:1. Большая часть изменения сосредоточена в узкой области у границы, но обнаружить его при данных размерах использованных образцов можно было еще за 7 мм от границы. Эти опыты сделали особенно ясным, что различие зерен порождает широкие колебания напряжения в поликристалле в процессе упругого растяжения.

## 6. 5. Наклеп в различных поликристаллических металлах

Цель этого параграфа — обсуждение наклепа поликристаллов с точки зрения относительной важности барьерного эффекта и эффекта усложнения в разных металлах. Используется информация, доставляемая диаграммами деформации различных металлов, а также экспериментами, описанными в предыдущих параграфах.

Относительная значимость барьерного эффекта и эффекта усложнения с увеличением деформации может меняться. При малых деформациях можно различать четыре случая:

### а. Чистые металлы со многими системами скольжения

В § 6.2 было выяснено, что начальное упрочнение поликристаллов алюминия идет главным образом благодаря эффекту усложнения. Поскольку барьерный эффект не может быть сильным в чистом металле со многими благоприятными системами скольжения, аналогичный вывод надо сделать для всех таких металлов. Рис. 6.11\* показывает, что соотношение между диаграммами деформации монокристаллов и поликристаллов меди действительно такое же, как между диаграммами для монокристаллов и поликристаллов алюминия. Уменьшение величины зерна вызывает, согласно рис. 6.11, более крутое начальное упрочнение. Из наблюдений скольжения и измерений локальных удлинений, описанных в предыдущем параграфе, становится ясно, что чем меньше зерно, тем большая часть от общего объема находится под влиянием границ.

\* На рис. 6.5, 6.11 и 6.12 на графиках для монокристаллов отложено приведенное касательное напряжение в функции деформации сдвига. Данные для поликристаллов взяты из испытаний на растяжение; откладывалась  $1/2$  растягивающего напряжения в функции удвоенного удлинения. Первое равно максимальному касательному напряжению и несколько превышает поэтому среднее касательное напряжение в действующих плоскостях скольжения. Второе равно макроскопическому относительному сдвигу для малых деформаций, но больше его для больших деформаций. График не дает точного сопоставления с данными для монокристалла, но это лучше, чем непосредственное воспроизведение диаграммы растяжения.

**б. Металлы, в которых имеет место сильная сегрегация (например, железо)**

В них есть сильный барьерный эффект. Прошедшая до преодоления барьера пластическая деформация так мала, что такое состояние проявляется в появлении высокого и острого порога

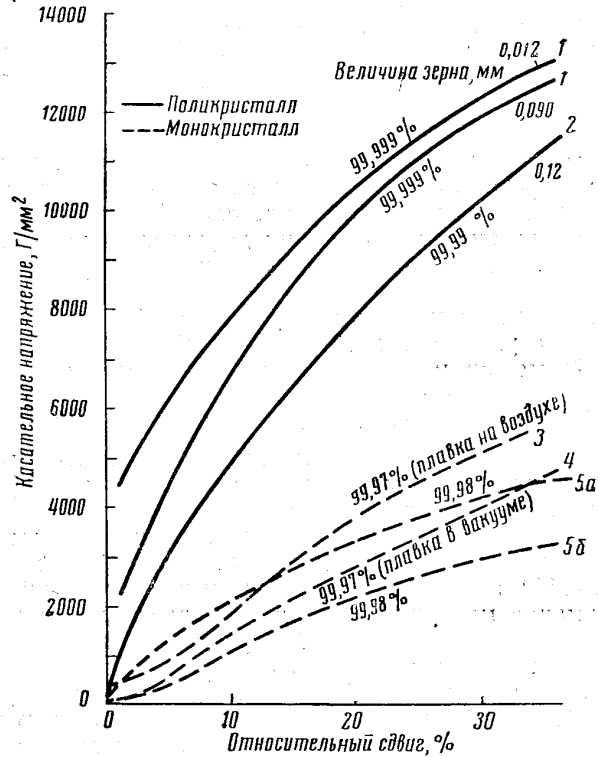


Рис. 6.11. Диаграммы деформации для меди:  
1 — Каррекер и Хиббард [250]; 2 — данные Национальной физической лаборатории, 1952 г.; 3 — Гелер и Закс [251]; 4 — Закс и Вертс [252]; 5 — Рози [216]  
а — множественное скольжение; б — одинарное скольжение;

текучности. Потому они рассматриваются в следующем параграфе.

**в. Металлы типа латуни**

На рис. 6.12 приведены диаграммы деформации образцов моно- и поликристаллической латуни. Сравнение с рис. 6.11 по-

казывает, что у латуни (в монокристаллах и в поликристаллах) предел текучести в несколько раз выше, чем у меди, и чтобы поднять напряжение течения меди до предела текучести латуни, нужен относительный сдвиг в 1—2%. Тогда, если даже все начальное упрочнение крупозернистой меди вызвано эффектом ус-

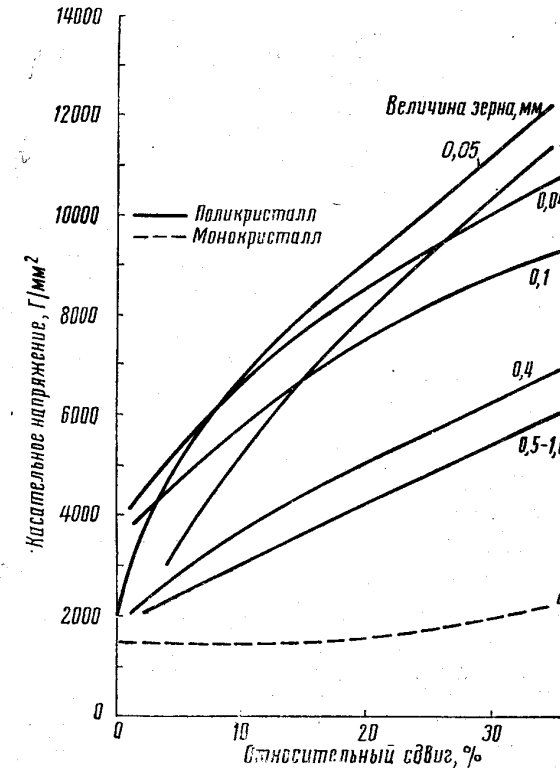


Рис. 6.12. Диаграммы деформации для альфа-латуни.  
Отношение Cu : Zn приблизительно 70 : 30:

1 — данные Национальной физической лаборатории, 1944 г.;  
2 — Зоммер [217]; 3 — Кульман-Вильсдорф и Вильсдорф [206]; 4 — Гелер и Закс [251]

ложнения, в латуни для первого процента деформации (или близко к этому) этот механизм будет давать малое упрочнение. Доказательства в пользу этого дает также рис. 6.13, где отложены твердость меди [253] и латуни [254] в функции величины зерна. С уменьшением размера зерна твердость латуни растет



гораздо круче, чем меди. (На рис. 6.13 приведена также кривая для оловянистой бронзы. Она параллельна кривой для меди. Здесь может быть важным упрочнение от дислокаций, задерживаемых внутри зерна, например скоплениями атомов олова). У монокристаллов латуни напряжение текучести почти так же высоко, как у поликристаллов, но у них вначале нет упрочнения,

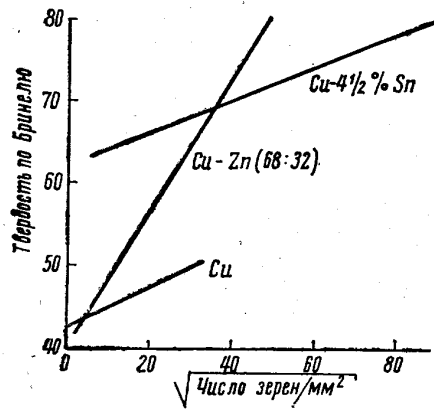


Рис. 6.13. Соотношения между твердостью по Бринеллю и величиной зерна для меди, латуни и бронзы (Ангус и Саммерс). Составы в весовых процентах.

Одной причиной заметного барьерного эффекта в латуни может быть просто то, что из-за высокого приведенного напряжения текучести предел текучести при растяжении от зерна к зерну значительно меняется. К тому же прочность блокировки, отвечающая за высокое приведенное напряжение текучести, меняется, вероятно, от одного источника дислокаций к другому, особенно, если высокий предел текучести объясняется по Фишеру [256]. Он приписывает его существованию некоего локального упорядочения, разрушаемого по плоскости скольжения при сдвиге. Поскольку на это нужна энергия, сдвиг сначала затруднен, но как только локальный порядок нарушен, энергии разупорядочения больше не надо, и скольжение облегчается. Степень локального упорядочения от места к месту может сильно меняться. Если объяснение Фишера правильно, можно ожидать, что многие поликристаллические твердые растворы будут вести себя подобно латуни: в монокристаллах наблюдается легкое скольжение, а в поликристаллах — крутое упрочнение.

## 2. Металлы с твердой второй фазой

Барьерный эффект останавливает сдвиг в мягкой фазе у границы фаз, потому что вторая фаза не течет. Так ведут себя и чистые гексагональные металлы плотной упаковки, потому что неблагоприятно ориентированные кристаллы действуют как твердые. Упрочнение этого рода наиболее эффективно, когда твердая вторая фаза распределена в виде многочисленных малых частиц. Примером служат полученные Карлсенем и Хоникамбом [257] диаграммы деформации монокристаллов алюминия, содержавших частицы  $\text{CuAl}_2$ . Фишер, Харт и Прай [258] сформулировали количественную теорию упрочнения твердыми частицами. Они, следуя Оровану [259], полагают, что дислокации могут огибать включения, причем каждая дислокация оставляет кольцо дислокации вокруг каждой частицы. Упрочнение идет благодаря создаваемому этими кольцами обратному напряжению. Упрочнение достигает максимума, когда вокруг каждой частицы колец достаточно, чтобы создать в частице или в ее окружении напряжение, равное пределу текучести совершенного кристалла, ибо тогда следующая петля вызовет появление новой дислокации противоположного знака, которая и нейтрализует напряжение от этой петли. Они считают, что полное упрочнение достигается за первые несколько процентов деформации.

После значительной деформации пройдет так много сдвигов в разных системах скольжения, что упрочнение во всех кубических однофазных поликристаллах, а возможно также и в металлах класса «г» (см. выше) должно будет идти главным образом благодаря эффекту усложнения. Кроме того, в металлах классов «а» и «в» после большой деформации дислокации противоположных знаков будут сходиться по разные стороны границы зерна, взаимно уничтожая дальнедействующие напряжения от накопленных здесь групп и ослабляя упрочнение от эффекта затруднения скольжения. Диаграммы деформации на рис. 6.5, 6.11 и 6.12 показывают, что поликристаллы тем не менее продолжают упрочняться быстрее, чем даже неблагоприятно ориентированные монокристаллы. Это, наверное, потому, что у монокристалла мало таких ориентаций, когда скольжение должно идти более чем в двух плоскостях, тогда как во многих отдельных кристаллах поликристалла должны проходить большие сдвиги в трех и более плоскостях. Но если рассматривать только поликристаллы, то на поздних стадиях деформации величина зерна не будет больше оказывать значительного влияния (за исключением случая очень крупного зерна [260]), потому что развивающаяся у границ сложная деформация распространяется внутрь, захватывая постепенно каждое зерно целиком (если только они не

очень большие), пока разница между пограничными и внутренними областями не станет незначительной. Диаграммы деформации показывают, что величина зерна оказывает влияние главным образом, на первоначальную деформацию (первые несколько процентов). После этого кривые для зерна разной величины почти параллельны.

Величина зерна не влияет заметно на истинное напряжение разрушения (отношение действующей разрушающей нагрузки к действительной площади поперечного сечения) [250], но предел прочности и равномерное удлинение с уменьшением величины зерна возрастают (по крайней мере в области крупного зерна) [250, 154], потому что чем мельче зерно, тем до большего удлинения металл наклепывается достаточно, чтобы компенсировалось уменьшение сечения. Так и ускорение наклепа любым другим способом, например присутствием выделений, обычно, хотя и повышает предел прочности, но не увеличивает истинного разрушающего напряжения.

Из-за влияния границ зерна ошибочно будет выводиться диаграммы деформации поликристаллических образцов из данных для монокристалла методами, заключающимися, по сути, в усреднении поведения последних по разным ориентациям, без учета изменений в их поведении, вносимых иным окружением. Однако это упущение, вероятно, несущественно, пока рассматриваются загрязненные примесями кубические гранецентрированные металлы. Причина объяснена ранее: для таких металлов диаграммы деформации монокристалла и поликристалла выглядят одинаково. Тогда получается некоторое соответствие [154, 213, 261, 262]. Влияние границ зерна в таких металлах сказывается в приросте напряжения течения на величину, зависящую от размера зерна. Поэтому для них кажется разумным выводиться, как предложил Кохендорфер [26], диаграмму деформации поликристалла из диаграмм для монокристалла, умножая на ориентационный множитель и вводя добавку на величину зерна, не зависящую, как считают в первом приближении, от удлинения.

Другая особенность диаграмм деформации за пределом текучести, на которую, как сообщалось, влияет изменение размера зерна, — это имеющее место в некоторых сплавах ступенчатое скольжение (эффект Портевена — Лешателье), делающее зубчатой диаграмму деформации за пределом текучести. Кавада [263] и Бергезан [264] сообщают, что изменение величины зерна влияет на этот эффект<sup>1</sup>. Другие авторы [165], напротив, нашли его нечувствительным к величине зерна. В общем, полной ясности в этом вопросе нет.

<sup>1</sup> Бергезан нашел, что увеличение зерна в сплаве Al + 4% Cu уменьшает размер зубцов, а в монокристалле этот эффект отсутствует.

## 6. 6. Напряжение текучести поликристаллов

На рис. 6. 14 показаны начальные части диаграмм деформации поликристаллов латуни и меди (шкала деформаций растяжения).

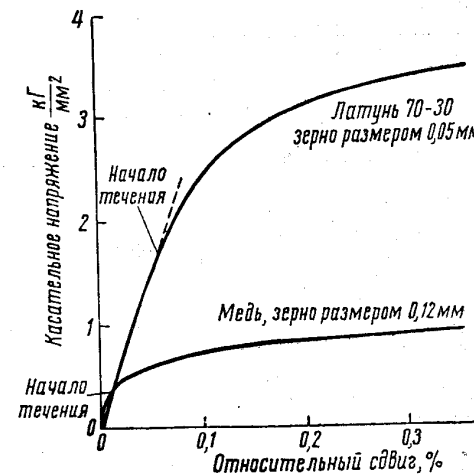


Рис. 6. 14. Начальные участки диаграмм деформации поликристаллической меди и латуни (70 : 30)

нута). Хотя поликристалл вступает в деформацию более постепенно, чем монокристаллы, из рисунка видно, что имеется, тем

Таблица 6. 2

Сравнение напряжений текучести моно- и поликристаллических образцов при комнатной температуре

	Металл							
	Al		Cu			Латунь 70 : 30		
	монокристаллический	поликристаллический	монокристаллическая		поликристаллическая	монокристаллическая	поликристаллическая	
Чистота, приводимая автором, %	99,996	99,99	≈ 99,97	99,98	99,999	> 99,99	0,02*	< 0,02*
Напряжение текучести (касательное), г/мм <sup>2</sup>	104	160	100	94	65	300	1340	1700
Источник	[267]	**	[252]	[216]	[216]	**	[230]	**

\* Содержание примеси, %.

\*\* По данным Национальной физической лаборатории.

не менее, достаточно хорошо выраженная точка отклонения от примерно прямой линии, почти целиком обусловленной упругой деформацией.

Определенные таким образом значения предела текучести для монокристаллов и поликристаллов алюминия, меди и латуни приведены в табл. 6. 2.

Сравнение показывает, что у поликристаллов предел текучести выше, чем у монокристаллов. Эта разница между моно- и поликристаллами, вероятно, истинная, поскольку содержание примесей сопоставимо<sup>1</sup>.

Критическое касательное напряжение для алюминия Таблица 6.

	Год определения					
	1933		1937		1950	
Чистота, указанная автором, % . . . . .	99,5*	99,8*	99,0*	99,0**	99,95**	99,996**
Критическое приведенное касательное напряжение, Г/мм <sup>2</sup> . . . . .	319	210	120	140	60	104
Источник . . . . .	[265]		[266]		[267]	

\* Приготовлен рекристаллизацией.  
\*\* Выращен из расплава.

Разница может быть объяснена или затрудненным началом скольжения или трудностью распространения сдвига вблизи границ зерна и через них. Если первое целиком объясняет высокое напряжение текучести поликристаллов по сравнению с монокристаллами, то разница не обусловлена границами зерна, а является результатом разной обработки при изготовлении образца<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Примеси сильно влияют на предел текучести монокристаллов. Например, два монокристаллических образца меди, диаграммы деформации которых приведены на рис. 6. 12, имели пределы текучести в 100 [252] и 450 Г/мм<sup>2</sup> [251] соответственно. Медь в обоих случаях была чистотой около 99,97%, но в первом случае получалась плавкой в вакууме, а во втором — на воздухе. Чем позднее проводились измерения, тем ниже приводимые значения критического касательного напряжения — несомненно за счет большей чистоты металла, а также более чистой поверхности и тщательной обработки. См. табл. 6. 3.

<sup>2</sup> Важным фактором могут быть размеры сетки дислокаций. По-видимому, если в кристалле нет других серьезных несовершенств, то для продвижения дислокации нужно тем меньшее напряжение, чем крупнее сетка Франка-Рида. Разумно предположить, что сетка тем крупнее, чем больше величина зерна, поскольку крупное зерно получают высокотемпературным отжигом, и это даст также крупную сетку дислокаций (с одной стороны, уменьшается площадь несовершенств по поверхности раздела, с другой — длина линейных дефектов. То и другое — проявления тенденции свести свободную энергию до минимума). Приготовление монокристаллов включает и нагрев до высокой температуры, так что размеры сетки в монокристаллах могут быть большими.

Если же все объясняется вторым фактором, то в большинстве благоприятно ориентированных кристаллов источники начнут действовать при таком же низком напряжении, как и в монокристалле, но испускаемые ими дислокации задерживаются у границ зерна и, прежде чем произойдет сколько-нибудь заметная пластическая деформация, напряжение должно возрасти, чтобы пришли в действие источники в менее благоприятно ориентированных кристаллах. Для латуни это кажется вероятным: отчасти потому, что большинство из первых генерированных дислокаций доходит, как видно, до границ зерна, а отчасти из-за того, что напряжение текучести поликристалла составляет всего 1,25 от напряжения для монокристалла (табл. 6. 2). Однако для алюминия и меди такое объяснение менее правдоподобно, так как, во-первых, трудно представить, чтобы многие из первых дислокаций достигали границ зерна, а во-вторых, отношение максимального предела текучести при растяжении к минимальному для всех возможных ориентаций монокристалла (определяемое множителем приведения  $\cos \chi \cdot \sin \lambda$ ) равно около 2:1, а предел текучести поликристаллов алюминия и меди по табл. 6. 2 в 1,5—3 раза больше, чем монокристалла. Так что, если источники в самом деле начинают действовать при том же приведенном касательном напряжении, что и в монокристаллах, то при наблюдаемом напряжении текучести они должны были начать действовать во многих кристаллах — настолько многих, что производимая ими пластическая деформация должна бы быть заметна раньше. Это наводит на мысль, что у поликристаллов этих металлов истинное напряжение текучести внутренней части зерна выше, чем в монокристаллах.

По своему поведению вблизи предела текучести сплавы с сильной сегрегацией на границах зерна и дислокациях образуют особую группу. В этих сплавах есть порог текучести типа жезла, который выявляется гораздо более резко, чем начало течения в большинстве цветных сплавов. Иногда у них есть резкий спад нагрузки после начала течения (есть верхняя и нижняя точка текучести). Напряжение текучести (верхнее и нижнее, если есть оба) в поликристаллах в 2—4 раза выше, чем в монокристалльных образцах, и последующая диаграмма деформации также выше. На рис. 6. 15 показаны диаграммы деформации моно- и поликристаллических образцов железоуглеродистого сплава [268]\*.

\* Одни авторы [268] не находили резкого начала текучести у монокристаллов сплавов Fe-C и Fe-N, другие его находили [269—271]. До сих пор еще точно не установлено, при каких именно экспериментальных условиях этот эффект появляется в монокристаллах.

Обнаружится ли резкое начало текучести в материале (где оно возможно), зависит от условий испытания. На напряжение резкого порога текучести типа железа заметно влияет температура испытания. С падением температуры оно растет. Предел текучести для рассмотренного ранее более плавного начала текучести не так чувствителен к температуре испытания.

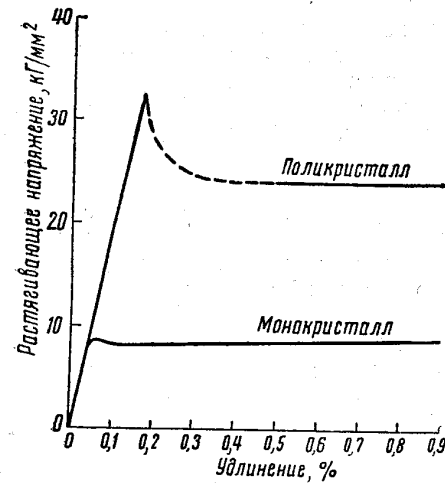


Рис. 6.15. Диаграммы деформации моно- и поликристаллических образцов желеуглеродистого сплава. Шварцбарт и Лоу [268]

этих механизмов в разных температурных интервалах может наблюдаться текучесть разных типов. На рис. 6.16 схематично показано, что резкий порог текучести из-за влияния температурного коэффициента может с повышением температуры испытания уступить место постепенному началу течения. На рис. 6.17 такое поведение демонстрируется серией результатов на шведском железе<sup>1</sup>.

С уменьшением величины зерна напряжение текучести возрастает. Если наблюдаются верхняя и нижняя точки текучести,

<sup>1</sup> Тот же принцип применим и при других механизмах текучести. Так, закалка шведского железа от достаточно высокой температуры (650° С) сохраняет, по-видимому, в растворе достаточно растворенного элемента, чтобы он оказывал сильное сопротивление дислокациям. В результате получается высокое напряжение текучести при диаграмме скругленного типа, которая не так чувствительна к температуре испытания. В данные, показанные на рис. 6.17, включены два результата, полученные на таких образцах.

Рис. 6.16. При разной чувствительности к температуре двух типов деформации при пределе текучести можно, как показано на схеме, при температуре испытания выше  $T_0$  получать скругленную диаграмму текучести, а ниже  $T_0$  — резкое начало текучести, как в железе

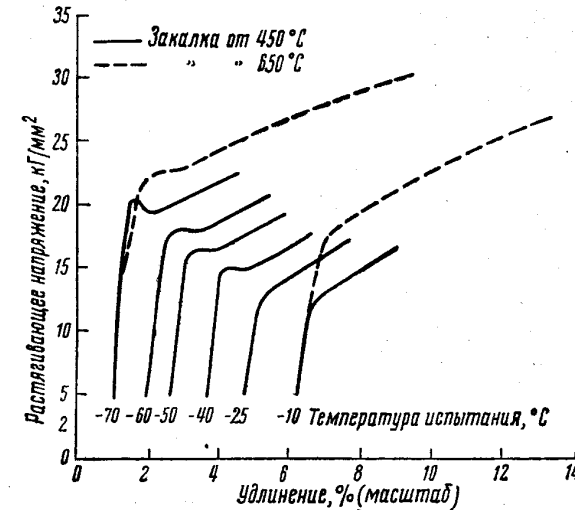
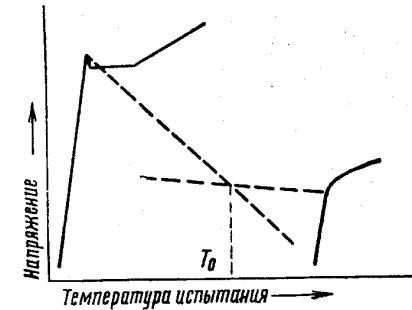


Рис. 6.17. Испытания на растяжение при разных температурах и после разной термической обработки (Мак Лин и Тиллер, не опубликовано)

то обе возрастают. Рис. 6. 18 демонстрирует это для сплава Al-Mg [165]. (Ниже порога текучести диаграммы деформации были мелкозубчатыми, здесь они показаны гладкими). При напряжении текучести образец удлиняется до тех пор, пока не будет достигнута кривая упрочнения. Поскольку эта кривая мало чувствительна к изменениям величины зерна, удлинение на пределе текучести возрастает с ростом напряжения текучести. Предполагается, что железоуглеродистые сплавы ведут себя таким

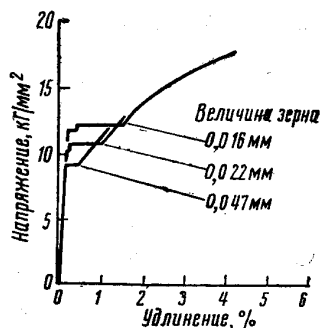


Рис. 6. 18. Влияние величины зерна на напряжение текучести технического сплава Al-3,5% Mg (Филлипс, Свэн и Эборолл)

же образом [272]. У Эдвардса и Пфайля [260] такой результат получался при диаметре зерна меньше  $\sim 0,1$  мм\*.

Точная форма соотношения между напряжением текучести и величиной зерна разными авторами приводится по-разному. Эдвардс и Пфайль [260], Эдвардс, Джонс и Уолтерс [273] и Винлок и Ляйтер [272] нашли для большей части диапазона линейную зависимость при построении в функции  $\frac{1}{\text{размер зерна}}$  (рис. 6. 19), а Петч [274] — линейную зависимость в функции от  $\frac{1}{\sqrt{\text{размер зерна}}}$  (рис. 6. 20). Эдвардс с сотрудниками проводил

свои испытания при малой скорости деформации, Петч — при нормальной. Однако, судя по Винлоку и Ляйтеру, изучавшим ряд скоростей, мало вероятно, чтобы разные результаты были вызваны разницей в скорости испытания. Эдвардс с сотрудниками, так же, как Винлок и Ляйтер, проводили свои испытания при

\* Филлипс с сотрудниками [165] обнаружил, что напряжение резкого порога текучести, получаемого после деформации и старения, не зависит от величины зерна. По этой и другим причинам, с его точки зрения, есть два механизма резкого начала текучести: один в недеформированном металле, он принадлежит к зернограничным явлениям; другой, имеющий место после деформации и старения, связан с явлениями внутри зерна. Это мнение подкрепляется измерениями твердости, приведенными в табл. 6. 1. В данном параграфе рассматривается только первый механизм.

комнатной температуре, тогда как Петч работал при  $-196^\circ$  С. Это может быть причиной разницы в результатах, хотя неясно, чем это объясняется.

Петч, обсуждая это соотношение, полагал, что течение наступает, когда достигается критическое напряжение (независимое от величины зерна) перед скоплением дислокаций, оказы-

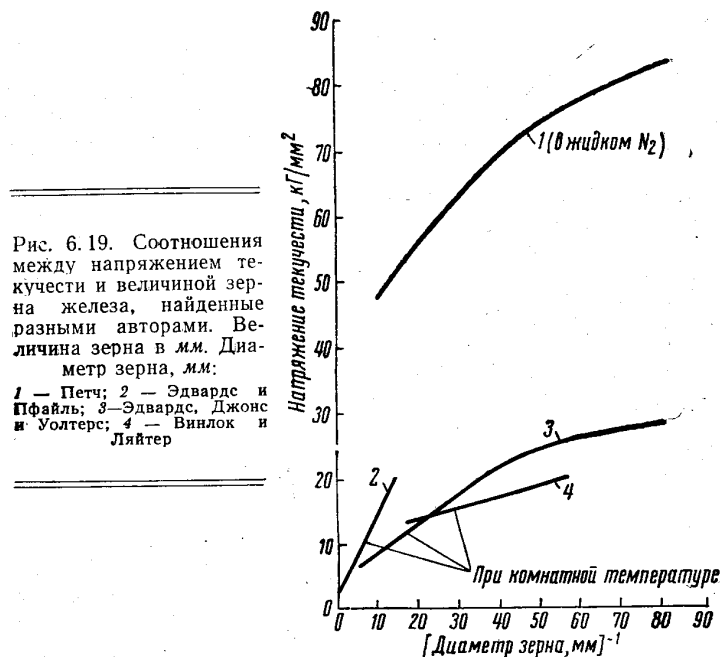


Рис. 6. 19. Соотношения между напряжением текучести и величиной зерна железа, найденные разными авторами. Величина зерна в мм. Диаметр зерна, мм:

вающих давление на границу зерна. Отсюда, если использовать результат Эшелби, Франка и Набарро (уравнение 6. 1), следует, что

$$n \sigma' = \frac{\pi \sigma_0^2 (1 - \nu) d}{2Gb} = \sigma_0, \quad [(6.5)]$$

где  $n$  — число дислокаций в скоплении,  $\sigma'$  — эффективное приложенное напряжение и  $\sigma_0$  — критическое напряжение. Экстраполяция кривой Петча (верхняя на рис. 6. 20) к  $\frac{1}{d} = 0$  показывает, что и здесь еще для текучести нужно приложенное напряжение, отличное от нуля. Поэтому Петч полагает, что приложенное напряжение  $\sigma$  должно превзойти среднее внутреннее напряжение  $\sigma_i$ ,

так что  $\sigma' = \sigma - \sigma_i$ . Подстановка в уравнение (6. 5) и преобразование дает (в том виде, как он нашел)

$$\sigma = \sigma_i + \sqrt{\frac{2Gb\sigma_0}{\pi d(1-\nu)}} \quad (6.6)$$

Однако, если источники генерируют дислокации только до тех

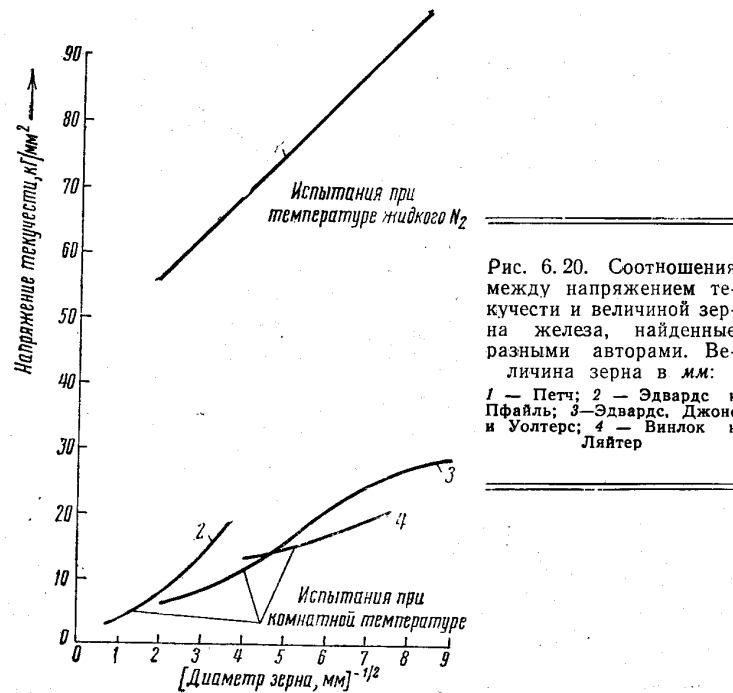


Рис. 6. 20. Соотношения между напряжением текучести и величиной зерна железа, найденные разными авторами. Величина зерна в мм: 1 — Петч; 2 — Эдвардс и Пфайль; 3 — Эдвардс, Джонс и Уолтерс; 4 — Винлок и Ляйтер

пор, пока действующее на них напряжение не упадет до  $\sigma_i$ , то уравнение (6. 6) превращается в

$$\sigma^2 - \sigma_i^2 = \frac{2Gb\sigma_0}{\pi d(1-\nu)}, \quad (6.7)$$

что дает соотношение, до некоторой степени подобное кривой Эдвардса, Джонса и Уолтерса, показанной на рис. 6. 19. Таким образом, оба соотношения могут быть при соответствующем выборе допущений объяснены на базе той идеи, что граница зерна есть барьер, прорываемый при критическом давлении. Недостаток заключается в том, что объяснение, очевидно, относится именно к верхней точке текучести, тогда как измерялась, по крайней мере

в некоторых случаях, нижняя точка. К величине  $n$  в уравнении (6. 5) мы еще вернемся.

Было предложено много механизмов для резкого порога текучести. Здесь рассматриваются только два, появившиеся недавно и основанные на идее, что резкое начало текучести можно приписать растворенным элементам, дающим сильные сегрегации.

а. В одной теории, выдвинутой Коттреллом [275], предполагается, что напряжение текучести — это такое напряжение, которое вызывает прорыв дислокаций, задержанных у границы. (Объяснение Петчем влияния величины зерна в этом отношении аналогично). В теорию Коттрелла включается, таким образом, барьерный эффект на границах зерна. Нужное для прорыва через границу напряжение рассчитывается в этой теории на упрощенной модели границы. Чтобы сделать задачу математически удобной, границу рассматривают как одиночный ряд краевых дислокаций. Задача сводится к расчету напряжения, нужного, чтобы вырвать из этого ряда одну дислокацию. Надо преодолеть две удерживающие силы: 1) притяжение всех других дислокаций и 2) силу блокировки Коттрелла. Они складываются, поскольку обе — существенно близкодействующие силы, и преодолеть их надо одновременно. Тем фактом, что эти силы близкодействующие, объясняется, как теперь видно, наблюдаемая заметная температурная зависимость. Расчет основан на допущении, что деформации упругие. Чтобы это допущение сохранялось, напряжение можно рассчитывать только для границ с малым углом. Для

границы с углом  $2,2^\circ$  (дислокации в границе отстоят на  $100 \text{ \AA}$ ) составляющая напряжения от 1) равна  $3500 \text{ Г/мм}^2$  и увеличивается обратно квадрату шага дислокаций. Составляющая напряжения для границы с большим углом должна поэтому быть большей, и чтобы вырвать дислокацию из этой границы необходимо будет значительно более высокое напряжение, чем для того, чтобы оторвать изолированную дислокацию от ее атмосферы. Если допустить, что дислокацию можно вырвать и из обычной границы зерна с беспорядочным сопряжением, то можно предположить, что, во-первых, внутри зерна дислокации свободны от атмосфер и прижаты к границе; а во-вторых, когда это давление на них достаточно велико, дислокации отрываются от границы и начинается катастрофическое течение, описанное ниже (см. б). Этим отмечается наблюдаемый порог текучести. Учитывая, что небольшая пластическая деформация наблюдается до порога текучести, заключили, что сначала двигаются только немногие дислокации. Для качественного объяснения влияния величины зерна на напряжение текучести указывают (как и в объяснении Петча), что чем крупнее зерно, тем больше дислокаций направит к границе данное напряжение и, следовательно, тем меньше приложен-

ное напряжение, при котором дислокации можно вырвать из границы. Влияние величины зерна на удлинение при пределе текучести можно тогда объяснить тем, что образец вытягивается, пока не будет достигнута основная диаграмма с упрочнением (как на рис. 6. 18).

Альтернативный способ преодоления зернограничного барьера подсказывается двумя обстоятельствами: 1) наблюдали, что касательное напряжение приводит в движение границу с малым

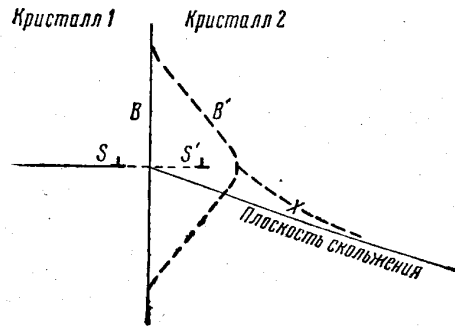


Рис. 6. 21. Скольжение, вызванное в кристалле 2 границей  $B$ , движущейся к  $B'$

углом (см. гл. VII), откуда, естественно, вытекает, что смещенная граница создает касательное напряжение; 2) высказывалась идея [276], что давление дислокаций может заставить границу мигрировать. Так, если на рис. 6. 21 давление сможет сдвинуть границу с большим углом от  $B$  к  $B'$ , в кристалле 2 возникнет касательное напряжение. Когда оно станет достаточно большим, в кристалле 2 от источника, такого как  $X$ , начнется скольжение. Если на границе есть сегрегация растворенных атомов, то сдвинуть границу с места труднее, чем продолжать ее движение (точно так же, как при отрыве дислокации от ряда удерживающих ее атомов [178]).

6. Вторая теория, Холдена [277], допускает, что дислокация, освободившаяся от своей атмосферы первой, сталкивается с другой дислокацией и освобождает ее, и так далее, так что наступит «катастрофическое течение». Здесь два основных условия. Первое: у приближающихся дислокаций должно быть достаточно энергии, чтобы освободить закрепленную (Холден показывает, что это вероятно, поскольку достигаются скорости, приближающиеся к скорости звука<sup>1</sup>); второе условие состоит в том, что «катастрофическое течение» требует очень быстрого размноже-

<sup>1</sup> Это точно не известно. См. примечание в главе XI.

ния активных дислокаций, результатом чего будут достаточно частые эффективные столкновения, в которых проходящая дислокация движется так близко к параллельной ей неподвижной дислокации, что освобождает ее. Холден рассчитал, что при плотности дислокаций, обычно принимаемой в качестве типичной для отожженных образцов ( $10^8$  дислокаций на  $1 \text{ см}^2$ ), между столкновениями в среднем проходит расстояние в  $1 \text{ м.м.}$  Отсюда он заключил, что столкновения слишком редки, чтобы создавать порог текучести в монокристаллах. Если границы считать скоплениями дислокаций, то в поликристаллах средний пробег не больше величины зерна. Чем мельче зерно, тем чаще столкновения и тем больше результирующее «катастрофическое течение». Таким образом объясняют влияние величины зерна на удлинение на площадке текучести. Однако эта теория не объясняет влияния величины зерна на напряжение текучести или разницу между напряжениями текучести моно- и поликристаллических образцов. Не объясняет она также и барьерного эффекта по границам зерна.

В этих теориях постулируется, что некоторые источники начинают действовать раньше других. Это надо объяснить. Поскольку теории должны быть применимы к почти упруго изотропным сплавам, например Al-Mg, то непохоже, что вариации напряжений в разных зернах железа, которая судя по измерениям Меллера и Брасе (§ 6. 4) вероятна, вызвана упругой анизотропией железа. Вариации приведенного касательного напряжения невелики, и потому также непохоже, чтобы они были главной причиной. Таким образом, остаются вариации в прочности блокировки разных источников скольжения, происходящие, вероятно, от термодинамических причин. Прочность наилучшей блокировки, очевидно, велика, поэтому изменения в блокировке могут дать широкий диапазон напряжений текучести для разных источников. Некоторые эксперименты Вриланда, Вуда и Кларка [278], видимо, показывают, что у очень немногих источников напряжения текучести в самом деле ниже, чем у остальных. Когда поликристаллическая малоуглеродистая сталь очень быстро нагружалась, а затем выдерживалась под нагрузкой, то, кроме упругого, было малое неупругое удлинение, возраставшее со временем. Если приложенное напряжение было не слишком большим, это неупругое удлинение асимптотически приближалось к предельной величине, как показывают нижние кривые рис. 6. 22, но когда напряжение (растягивающее) превышало  $28 \text{ кг/мм}^2$ , неупругая деформация была много больше. Это критическое напряжение было, конечно, в области верхней точки текучести. Верхняя точка текучести при статических испытаниях была  $29,5 \text{ кг/мм}^2$ , а нижняя —  $20,5 \text{ кг/мм}^2$ . Вриланд с сотрудниками относит неупругую деформацию за счет освобождения немногих благоприятно ориентированных дислокаций, которые впослед-

ствии были «задержаны препятствиями, такими, как границы зерна». Мимоходом можно заметить, что этим подразумевается наличие барьерного эффекта на границах. Если в этом эксперименте действительно измерена деформация, вызванная дислокациями, прошедшими к границе, то он показывает, что крайне малое число их может двигаться ниже верхнего напряжения текучести. Из рис. 6. 22 типичная деформация  $10^{-5}$ . Диаметр зер-

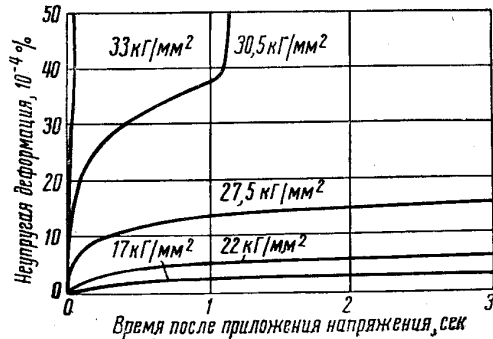


Рис. 6. 22. Зависимость неупругой (т. е. дополнительной к упругой) деформации от времени для разных напряжений, когда напряжение прикладывается очень быстро и затем поддерживается постоянным (Вриланд, Вуд и Кларк [278])

на должен был быть около  $10^{-3}$  см, так что если  $\rho$  — плотность движущихся дислокаций на  $см^2$ , а  $b$  — вектор Бургерса, то  $\rho b \cdot 10^{-3} \approx 10^{-5}$  или  $\rho \approx 4 \cdot 10^{-5}$ . Поскольку здесь  $\approx 10^6$  зерен/ $см^2$ , на одно зерно приходится в среднем одна действующая дислокация. Возможно, однако, что они распределены не совсем равномерно.

Если правильны уравнения (6.5) и (6.6), связывающие напряжение текучести с величиной зерна, то источники, работающие ниже наблюдаемого предела текучести, должны генерировать одну-две тысячи дислокаций каждый<sup>1</sup> (таким образом есть

<sup>1</sup> Из рис. 6. 20  $\sigma_i = 21$  кг/мм<sup>2</sup> (касательное), тогда как  $\sqrt{\frac{2Gb\sigma_0}{\pi d(1-\nu)}} = \frac{3}{\sqrt{d}}$  кг/мм<sup>2</sup> (касательное) =  $\frac{3 \cdot 10^8}{\sqrt{d}}$  дин/см<sup>2</sup>. При  $G = 8,6 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $b = 2,52 \cdot 10^{-8}$  см,  $\nu = 0,3$  последнее соотношение дает  $\sigma_0 = 4,6 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>. Подстановка этого значения  $\sigma_0$  в уравнение (6.5) при 50 зернах на 1 мм и  $\sigma' = \sigma - \sigma_i = 21$  кг/мм<sup>2</sup> (касательное) =  $2,1 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup> дает  $n \approx 2000$ , что соответствует сдвигу на 5000 Å.

один действующий источник приблизительно на каждую тысячу зерен), в то время как критическое напряжение  $\sigma_0$  в несколько раз больше модуля упругости. Хотя эти значения кажутся высокими, описанная в гл. XI теория хрупкого разрушения, основанная на той же идее, что большое число дислокаций накапливается у барьера и создает вокруг себя большие напряжения, требует подобных же величин и дает хорошее соответствие с экспериментом. К сожалению, нет прямых измерений величины отдельных сдвигов, когда начинается течение или разрушение, чтобы сравнить их с теорией. Надо добавить, что в уравнении (6.5) критическое напряжение  $\sigma_0$  есть напряжение, действующее на ведущую дислокацию (т. е. созданную первой) в скоплении. Поскольку соответствующая сила распределяется на площадь границы, действительное напряжение на границе много меньше величины  $\sigma_0$ . Это положение разъясняется расчетами Стро, приводящими к уравнению (11.1) и обсуждаемыми в главе XI.

При механизме (б) напряжение текучести определяется локальным напряжением, нужным для действия источника дислокаций, в то время как для механизма (а) оно определяется локальным напряжением, нужным чтобы прорвать границу зерна. Возможно сделать выбор между ними, воспользовавшись разницей в скоростях сегрегации на дислокациях и границах (§ 5.7). Филлипс, Свэйи и Эборолл [165] показали, что скорость сегрегации в сплаве Al+3% (вес.) Mg говорит в пользу механизма (а). Они нашли, что у образцов, закаленных от температур более высоких, чем 400°С, порога текучести нет. Это говорит о рассасывании сегрегаций магния. При старении закаленного сплава порог текучести постепенно восстанавливается. При 100° он восстанавливается в интервале 4—100 час. Используем уравнение (5.9) для определения времени полунасыщения границы зерна:

$$t = \frac{9a^2d^2}{64D}$$

Положив  $\alpha = 10$  (поскольку концентрация Mg равна 3%),  $d = 8 \cdot 10^{-8}$  см и  $D = 0,58 \exp\left(\frac{-30-100}{RT}\right)$  [175], получим время полунасыщения при 100°С, равное 17 час. Число растворенных атомов  $n_t$ , собирающихся на единицу длины дислокации по прошествии времени  $t$ , из уравнения (5.12) равно

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

Положим  $A = 1,8 \cdot 10^{-21}$  дин/см<sup>2</sup>. (Величина  $A$  пропорциональна энергии связи между растворенным атомом и дислокацией, составляющей для Mg в Al около 1400 кал/моль (см. § 5.4). Энер-



гия связи в  $23000 \text{ кал/моль}$  дает  $A = 3 \cdot 10^{-20} \text{ дин/см}^2$  [51], так что энергия связи в  $1400 \text{ кал/моль}$  даст  $A = 1,8 \cdot 10^{-21} \text{ дин/см}^2$ . Время полунасыщения при  $100^\circ \text{C}$  получается равным 1,3 часа. Эти результаты говорят в пользу того, что механизм текучести в этом сплаве связан с прорывом границы зерна по механизму (а).

Резкий порог текучести, как у железа, бывает редко, хотя сегрегация должна идти во многих сплавах. Причина этого, вероятно, в том, что для получения порога текучести такого типа соответствующее ему напряжение текучести должно быть выше напряжения, нужного для продвижения дислокаций через зерна. В противном случае пластическая деформация не пойдет, пока не будет достигнуто это последнее напряжение, и механизм резкого начала текучести останется скрытым. Сплавы с сильной сегрегацией — это также сплавы с малой растворимостью в твердом состоянии. Вероятно, во многих случаях предел растворимости в твердом состоянии достигается раньше, чем легирующий элемент будет растворен в таком количестве, которое сделает резкое начало текучести достаточно сильным, чтобы его можно было наблюдать.

### 6. 7. Влияние величины зерна на сопротивление ползучести

Широко распространено мнение [11, 279—284], что в простых материалах (т. е. в чистых металлах и твердых растворах) сопротивление ползучести уменьшается с уменьшением величины зерна. Это, вероятно, только часть истины, ибо два исследования [285, 286], проведенные на металле с широким диапазоном размеров зерна, показали, что при больших размерах зерна сопротивление ползучести в этих исследованиях убывает с увеличением размера; существовала оптимальная величина зерна, соответствующая максимуму сопротивления ползучести.

На рис. 6. 23 приводятся некоторые результаты, полученные в одном из этих исследований [286] для монель-металла, являющегося твердым раствором. То, что в большинстве экспериментов находили только уменьшение сопротивления ползучести с измельчением зерна, объясняется, по-видимому, тем, что обычный диапазон размеров зерна лежит, как правило, слева от минимума.

Когда зерно не слишком крупное, так что его уменьшение понижает сопротивление ползучести, в твердых растворах его влияние так же заметно, как и в чистых металлах. На рис. 6. 24 показаны результаты испытаний на ползучесть алюминия и его бинарных сплавов с медью, магнием и цинком. Относительное расположение кривых для крупного и мелкого зерна во всех трех случаях одинаково, хотя влияние легирующих элементов на скорость ползучести противоположно: медь и магний во много раз

уменьшают скорость ползучести алюминия, тогда как цинк увеличивает ее почти в два раза<sup>1</sup>. У всех трех сплавов не только ползучесть крупнозернистых образцов была более медленной, но и разрушение дольше не наступало, хотя удлинение при разрушении крупнозернистого образца было иногда больше, а иногда и меньше, чем у мелкозернистого.

Удовлетворительного объяснения влияния величины зерна еще нет. Иногда увеличение скорости ползучести с уменьшением величины зерна предлагают объяснять, исходя из простого суммирования удлинений, обусловленных деформацией кристалла и границами зерна: при ползучести зерна скользят по границам одно по другому и, если это скольжение идет в таком направлении, что приложенное напряжение снимается, то образец удлиняется. Если площадь границ зерна возрастает, а все остальное не меняется, то скорость ползучести также возрастет. Это объяснение, однако, усложняется тем, что прирост часто слишком большой, чтобы объяснять его таким образом. Кажется неправдоподобным, например, что границы зерна могут когда-нибудь дать гораздо больше половины полного удлинения. Но тогда измельчением зерна можно поднять скорость ползучести не больше, чем примерно в  $1\frac{1}{2}$  раза. Найденный же прирост гораздо больше. Особенно большое увеличение скорости нашел Маккьюн с сотрудниками [287]: в 1000 раз при изменении величины зерна в 15 раз. Далее, измерения показали, что вклад границ зерна в деформацию образца крупнозернистого алюминия составлял одну пятидесятую от полной деформации [288], а при зерне, в десять раз меньшем, — около одной шестой от полной деформации. Тогда участие границ зерна должно увеличить скорость ползучести примерно в 1,13 раза, в то время как в действи-

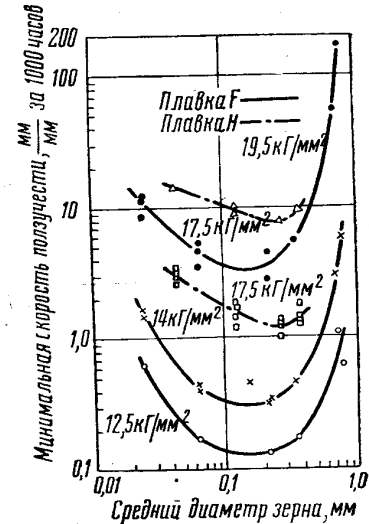


Рис. 6. 23. Изменение при  $595^\circ$  минимальной скорости ползучести монель-металла с величиной зерна (Шагинян и Лейн)

<sup>1</sup> Кривые рис. 6. 24 для чистого алюминия и сплавов Al-Zn относятся к испытаниям при  $200^\circ \text{C}$ , а Al-Cu и Al-Mg при  $250^\circ \text{C}$ . Сплав Al-Cu при  $250^\circ \text{C}$  несколько менее прочен, чем чистый алюминий при  $200^\circ \text{C}$ , но при  $200^\circ \text{C}$  он много прочнее.

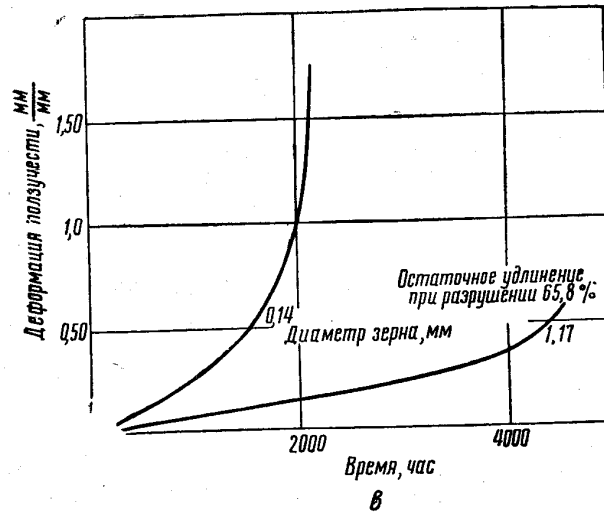
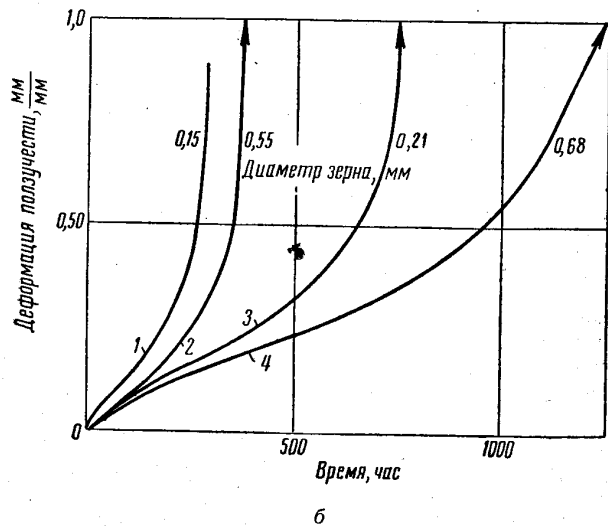
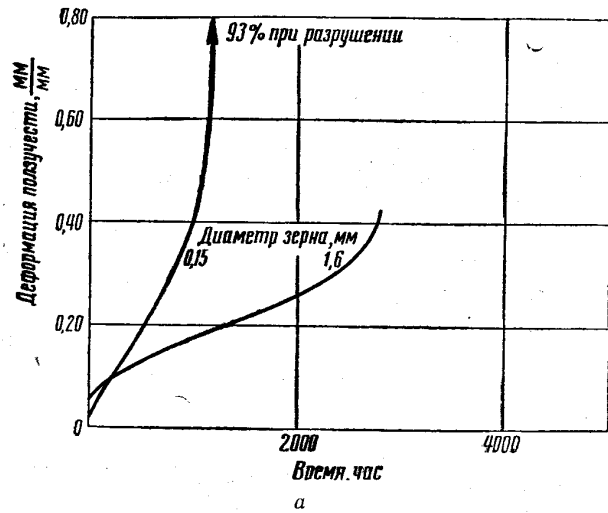


Рис. 6.24. Влияние величины зерна на скорость ползучести сплавов на алюминиевой основе (Ридли и Мак Лин, неопубликованная работа):  
 а — чистый алюминий, испытания при  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $0,8\text{ кг/мм}^2$ ; б — сплавы алюминия; 1, 2 —  $0,20\%$  (атомн.)  $\text{Cu}$ , испытания при  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $0,8\text{ кг/мм}^2$ ; 3, 4 —  $3,94\%$  (атомн.)  $\text{Zn}$ , испытания при  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $0,8\text{ кг/мм}^2$ ; 2 —  $115\%$  при разрушении за 453 часа; 3 —  $108\%$  при разрушении за 748 час.; 4 —  $117\%$  при разрушении за 1341 час.; в — сплав алюминия с  $3,25\%$  (атомн.)  $\text{Mg}$ , испытания при  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $0,8\text{ кг/мм}^2$

тельности увеличение было вдвое. Измерения показывают, что практически скорость ползучести увеличивалась большей частью благодаря тому, что в мелкозернистом металле быстрее шли и деформация зерна, и проскальзывание по границам. Альтернативная возможность: величина зерна влияет на скорость ползучести косвенно. Например, для получения зерна разной величины нужны различные режимы термической обработки, и они могут создать также различия по внутренней структуре зерна — такие как разница в плотности и размещении дислокаций.

С другой стороны, быстрое удлинение в начале ползучести тем больше, чем крупнее зерно, и это может влиять на скорость последующей ползучести. Можно вполне удовлетворительно объяснить также влияние величины зерна на скорость ползучести из того факта, что при любых испытаниях на ползучесть расстояние, на которое кристаллы проскальзывают друг по другу по границам, составляет неизменную долю от удлинения (§ 10. 5).

Упомянувшееся выше уменьшение сопротивления ползучести от добавки цинка в алюминий имеет место, если в алюминии и в сплаве Al-Zn зерно одинакового размера. Легирующий элемент может также уменьшать сопротивление ползучести, измельчая зерно. Примером такого влияния служат сплавы свинец-таллий [289]. При данном режиме отжига таллий уменьшает величину зерна свинца, а также и сопротивление ползучести. Но если режим отжига подбирается с учетом содержания легирующего элемента, чтобы получить зерно той же величины, то сопротивление ползучести не меняется.

## Глава VII

### ГРАНИЦЫ БЛОКОВ

#### 7. 1. Дислокационное строение границ блоков

У монокристаллов и индивидуальных кристаллов поликристаллических образцов часто обнаруживается тонкая структура, образуемая блоками (10—100 мк в поперечнике), слегка разориентированными друг относительно друга. Границы между ними будем называть границами блоков. Многие наблюдения, приводимые в следующем параграфе, свидетельствуют в пользу того, что границы блоков состоят из рядов дислокаций. Но самое убедительное доказательство наверно в том, что при малых разориентировках каждую границу блока можно соответствующим реактивом выявить в виде ряда точек травления и число точек травления на единицу длины границы блока согласуется с формулой для числа дислокаций на единицу длины границы. Фогельс с сотрудниками [290] измерил разориентировку по трем границам блоков в монокристаллах германия. Они полагали каждую границу блока состоящей из одного ряда краевых дислокаций, параллельных направлению  $\langle 100 \rangle$  на том основании, что точки травления можно было выявить на грани, нормальной к этому направлению, но не на грани, параллельной ему, а разориентировка была эквивалентна повороту около рассматриваемой оси  $\langle 100 \rangle$ . Поскольку граница блока располагалась близко к плоскости  $\{110\}$ , авторы полагали, что она симметричная. Тогда они смогли для расстояния между дислокациями воспользоваться простым уравнением (2. 4) и нашли, что расстояние между дислокациями, которое дало бы измеренную разориентировку, было равно расстоянию между точками травления вдоль границы блока. Отсюда возможно заключить, что каждая точка травления образуется в месте выхода дислокации на поверхность. Амелинкс [291] на обнаженной сколом поверхности каменной соли определял расстояние между точками травления вдоль асимметричных границ блоков. Он не измерял разориентировку, а использовал тот объясненный в гл. II факт, что плотность дислокаций  $\rho'$  в асимметричной чисто наклонной границе, составляющей угол  $\phi$  с симметричной, зависит от  $\phi$ .

Эта зависимость [43]:

$$\rho' = \rho (\sin \varphi + \cos \varphi), \quad (7.1)$$

где  $\rho$  — плотность в симметричной границе с тем же наклоном. Амелинкс измерял  $\varphi$  и нашел, что изменение плотности точек травления вдоль границы блока, меняющей направление, соответствует уравнению (7.1). Далее, когда встречаются три асимметричные границы, обозначенные номерами 1, 2 и 3,

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\rho_i}{\sin \varphi_i + \cos \varphi_i} = 0, \quad (7.2)$$

ибо алгебраическая сумма разориентировок по трем границам равна нулю. Амелинкс подтвердил, что плотности точек травления по трем границам, сходящимся в одной точке, удовлетворяют уравнению (7.2). Наблюдения Амелинкса не доказывают, что каждая точка травления соответствует одиночной дислокации. Они показывают только, что каждая точка травления соответствует устойчивому числу дислокаций. Наиболее вероятно, однако, что это число — обычно единица, потому, в частности, что обе поверхности скола травятся идентично.

Положение, что точки травления образуются в месте выхода дислокаций, подтверждается тем, что они образуются также вдоль полос скольжения. Амелинкс наблюдал, что точки травления образуются вдоль полос скольжения в каменной соли независимо от того, были ли выходящие дислокации краевыми или винтовыми. Он обнаружил также беспорядочно распределенные точки травления. Они так же, как и точки травления вдоль полос скольжения и границ блоков, точно воспроизводились на обеих поверхностях скола. Это, видимо, говорит о том, что они представляют истинные детали строения металла. По-видимому, такие точки образуются в местах выхода беспорядочно распределенных дислокаций.

## 7. 2. Влияние чистоты на травимость границ блоков

Травимость границ блоков зависит от чистоты образца и его термической обработки. Хотя далее в книге мы не обращаемся более к этой зависимости, она очень важна практически, и, если ее не учитывать, можно придти к ошибочным выводам.

Выявлять границы блоков тем легче, чем больше в них примесей. Так, в чистом алюминии они вытравливаются медленнее, чем в загрязненном [292], а границы блоков в альфа-железе (известные часто как жилки) некоторыми реактивами нельзя выявить после сильной рафинирующей обработки [293]\*. Медленное охлаждение от высокой температуры облегчает травление границ блоков тем, вероятно, что позволяет примесям собраться на них. Норскотт [294] обнаружил в нескольких металлах границы блоков после медленного охлаждения, но не после быстрого. Вийон и Маршан [295] подтвердили существование такого эффекта для алюминия. Обычно приводят наблюдения Лякомба и Бергезана [296], в опытах которых на алюминиевом сплаве, пересыщенном цинком, границы блоков особенно легко выявлялись после старения. Возможно, что когда по границам блоков действительно происходит выделение, их можно выявить и не прибегая к реактивам для вытравливания точек; ни Норскотт, ни Лякомб и Бергезан такими реактивами не пользовались. Амелинкс нашел, что по границам блоков точки травления были больше, чем в полосах скольжения, и предположил, что предшествовавшая термическая обработка позволила примесям собраться на границах.

Заслуживают упоминания особые эффекты, имеющие место в алюминии. Вийон и Маршан [295] в медленно охлажденном алюминии наблюдали, что каждая граница блока и граница зерна окаймляется зоной, не содержащей точек травления. Представляется, что выделение вдоль границ обедняет примесями прилегающую область, а это значит, что точки травления образуются только на дислокациях, содержащих примеси. Зоны сужаются, когда образцы закалывают от непрерывно возрастающей температуры, и при определенной температуре закалки исчезают совсем. Поскольку для разных образцов эта температура зависела от содержания в них железа (она была на 50—100° выше температуры растворения железа); видимо, примесью, о которой идет речь, может быть железо. Когда нетравящаяся зона исчезает, ряды точек травления не образуются больше вдоль каждой границы блока. Тем не менее, беспорядочно распределенные точки травления еще возникают. Это наводит на мысль, что изолированные дислокации притягивают примеси сильнее, чем дислокации в границе блока. После медленного охлаждения вновь появляются и ряды точек травления, и нетравящиеся зоны вдоль каждой границы блока и зерна.

\* Некоторые реактивы выявляют границы блоков в альфа-железе в виде гребней, другие — как ряды точек. Гребни, очевидно, получаются при реактивах, чувствительных к сегрегациям углерода и азота, а ряды точек — при реактивах, чувствительных к выделению оксидов.

### 7. 3. Образование границ блоков при затвердевании, наклепе, отжиге, ползучести и фазовых превращениях

В гл. II указывалось, что краевые дислокации образуют устойчивую систему, когда они лежат одна над другой в плоскости, перпендикулярной плоскостям скольжения, а винтовые дислокации дают устойчивую систему, когда образуют сетку пересекающихся дислокаций. Дислокации втягивают друг друга в эти ряды [297]. Поэтому каким бы путем ни были созданы дислокации в твердом теле, они склонны собираться в ряды. Поскольку ряд вызывает изменение ориентации, возникает тенденция к делению кристалла на блоки. Ниже рассматриваются различные виды обработки, при которых это происходит.

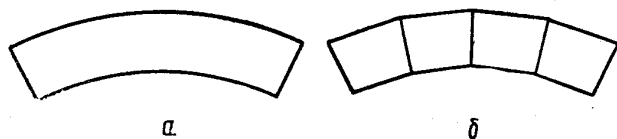


Рис. 7.1.

Впервые этот процесс наблюдали Дженкинс и Меллор [298], которые назвали его «субкристаллизацией», позднее Крюссар [299], называвший его «рекристаллизацией на месте», а еще позднее Кан [300], который дал название «полигонизация». Некоторое время явление оставалось непонятным, но простые опыты Кана помогли уяснить его. Кан изгибал монокристаллы цинка около оси, нормальной к направлению скольжения, и наблюдал, что при отжиге форма кристалла меняется от округлой к многоугольной, как показано на рис. 7.1, а и б: первоначально плавный изгиб был сосредоточен в нескольких резких поворотах (отсюда и название «полигонизация»). Граница блока у каждого резкого поворота была перпендикулярна плоскости скольжения. Теория дислокаций к этому времени была достаточно развита, чтобы выдвинуть дислокационное объяснение [301], и можно было видеть, что более ранние наблюдения — это более сложные примеры того же процесса. Слово «полигонизация» потеряло свое первоначальное геометрическое значение и применяется теперь к процессам собирания дислокаций в устойчивые системы.

Тонкая структура часто наблюдается в монокристаллах, выращенных из расплава (наследственная структура). Разориентировка меняется от долей градуса до нескольких градусов. Терсуниан и Чалмерс [302] исследовали влияние условий роста монокристаллов и нашли, например, что разориентировка по границам блоков тем больше, чем медленнее рост. Они полагают, что наследственная структура получается потому, что из-за некото-

рого превышения объема жидкости по сравнению с твердым телом у поверхности раздела твердой и жидкой фаз собирается слой вакансий; противоположные поверхности его смыкаются, оставляя кольцо дислокации. Образовавшиеся таким образом дислокации под влиянием теплового возбуждения переходят с места на место, и когда несколько из них случайно займут соответствующие положения одни относительно других, они положат начало границе блока, которая сможет притягивать другие дислокации.

С помощью рентгеновского микропучка [303] и микроскопически [304—306] прямо доказано, что субзеренная структура существует в холодноклепанном алюминии. Таким образом, для алюминия подтвердилось раннее предположение Вуда [307] о том, что обычная картина диффузного рассеяния рентгеновых лучей от холодноклепанного материала вызвана образованием меньших кристаллитов. Но в меди, никеле и железе явной субзеренной структуры не было найдено [308]. Это дает возможность предположить, что в алюминии полигонизация легче. В алюминии есть, видимо, блоки внутри блоков, ибо сообщается о двух диапазонах размеров: около 2 мк [303, 304, 306] и около 20 мк [306, 305]. Отжиг слегка наклепанного металла развивает субзеренную структуру, если ее не было, и делает более совершенной уже имевшуюся (под этим понимается, что рентгеновские отражения становятся более резкими, границы блоков под микроскопом более индивидуализированными и сплошными, а внутренность блоков травится слабее). Первое явление наблюдали в железе [309, 310] и  $\alpha$ -латуни [311], а позднее — в алюминии [306, 312, 299, 292]; Жаке [311] провел детальное металлографическое изучение изменений  $\alpha$ -латуни. Он наблюдал, что после легкого наклепа точки травления перед отжигом образуются по полосам скольжения, а после отжига — по границам блоков (сперва с некоторыми пробелами), а также и вообще по всей площади каждого блока. В алюминии и железе блоки по форме почти кубические, а в латуни выглядят как стопка листов. Типичные структуры приведены на рис. 7.2 и 7.3. Разориентировка по границам блоков меняется от нескольких минут [313, 314] до нескольких градусов, а в алюминии блоки можно иногда ясно различать сравнительно нечувствительным методом в поляризованном свете [305, 306]. С повышением температуры отжига блоки вырастают и становятся еще совершеннее; в экспериментах Жаке внутри блоков точек травления появлялось меньше, а границы блоков становились более непрерывными. Было найдено, что приложении напряжения при отжиге очень сильно ускоряет полигонизацию [316], тогда как примеси, как наблюдалось, снижают скорость процесса [292] (оба наблюдения сделаны на алюминии).

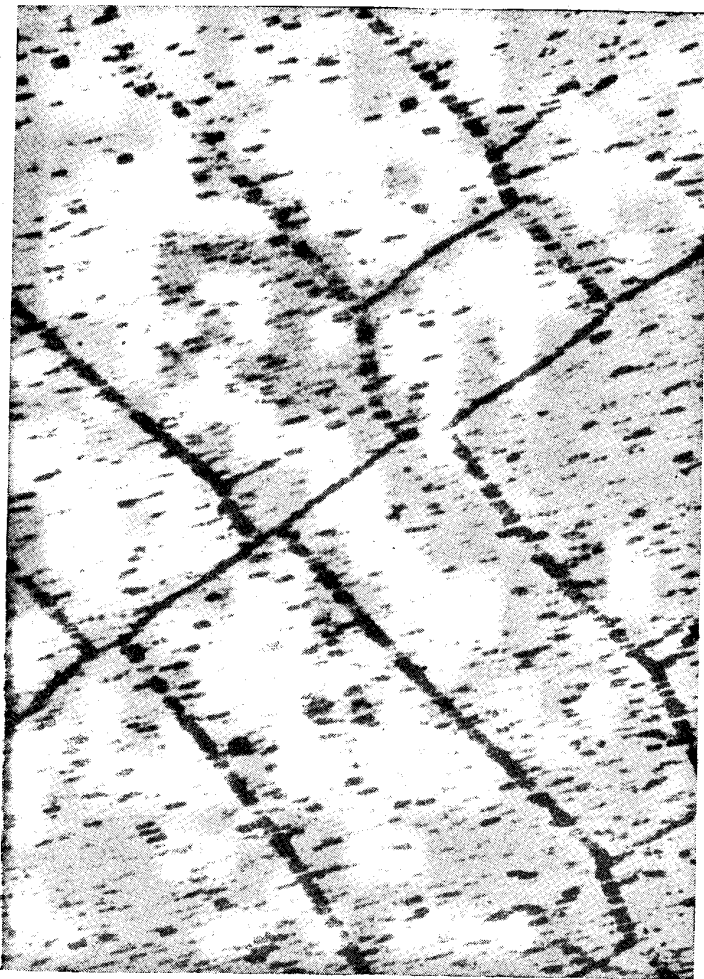


Рис. 7. 2. Субграницы в алюминии  $\times 150$  Лакомб и Божар [315]

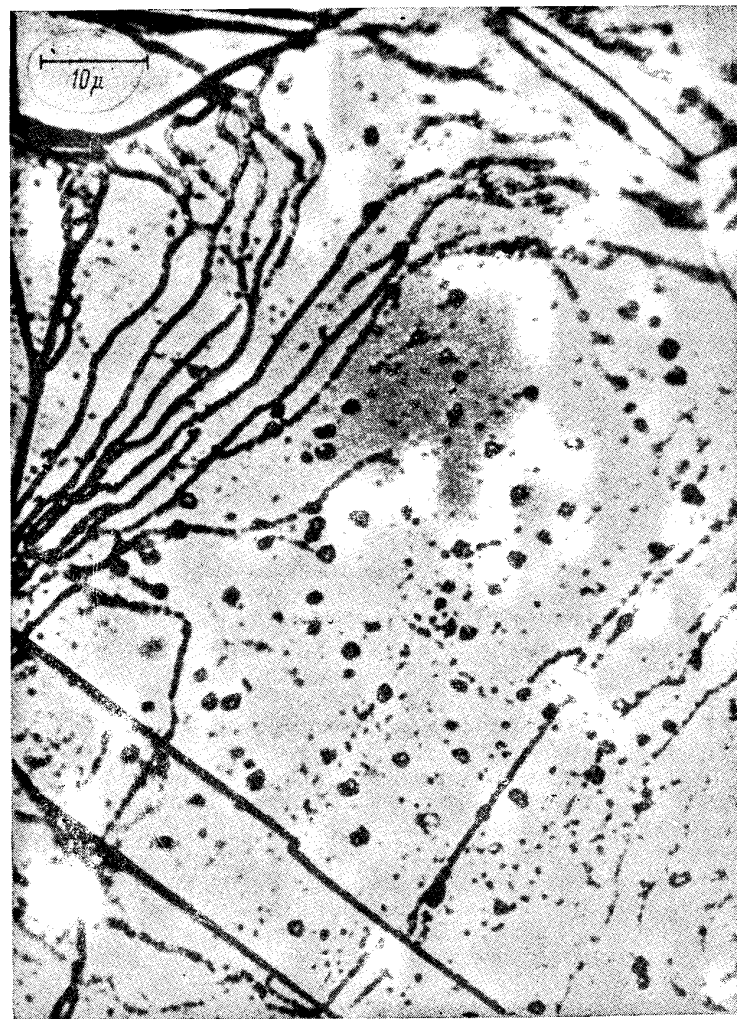


Рис. 7. 3. Границы блоков в альфа-латуни (Жакс).  $\times 700$

Когда начальная деформация достаточно мала, в конце концов, как видно, достигается устойчивое состояние полигонизации, препятствующее рекристаллизации. В процессе отжига при 630° алюминия, предшествующая деформация которого была вызвана только закалкой от 630° С в воде, получилась крупно-блочная структура; дальнейший отжиг при 630° не меняет ее (судя по неизменности рентгенограмм). Так же не меняется и полученная отжигом при 850°С после растяжения на 4% субзеренная структура железа, даже

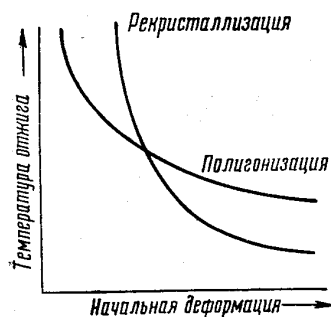


Рис. 7. 4.

если этот отжиг продолжается до нескольких суток (также судя по рентгенограммам). Однако, когда начальная деформация достаточно велика, рекристаллизация происходит одновременно с полигонизацией [299, 317]. Новые кристаллы можно различать под микроскопом, потому что поверхность их более гладкая, а ориентация сильно отличается от окружающей матрицы [318, 306]<sup>1</sup>. Тот факт, что они успешно поглощают полигонизованную матрицу, показывает, что их границы гораздо подвижнее, чем границы блоков, вероятно, потому, что разориентировка по ним больше (см. гл. IX). Когда начальная деформация большая, первой идет рекристаллизация, и никакой полигонизации нет [299, 317]. Поэтому соотношение между полигонизацией, рекристаллизацией и температурой отжига, вероятно, такое, как показано на рис. 7. 4.

При горячей обработке и при ползучести деформация и отжиг протекают одновременно, и полигонизация имеет место при более низкой температуре, чем когда отжиг идет вслед за деформацией (при условии, что скорость деформации мала — как при ползучести). Например, отчетливая блочная структура развивается в процессе ползучести алюминия при 200°, но в алюминии, отжигаемом после холодного наклепа, она появляется не ниже ~400°. Это согласуется с упоминавшимся выше ускорением полигонизации под напряжением. Одно из объяснений [51] состоит в том, что деформация при повышенной температуре создает зубцы дислокаций, содействующие выстраиванию дислокаций. Кстати, в меди полигонизация медленнее, чем в алюминии [319].

<sup>1</sup> Это не говорит ни за, ни против теории, по которой зародыши рекристаллизации берут начало из полигонизованных блоков, но указывает, что если это верно, то такими полигонизованными блоками будут те, которые по ориентации сильно отличаются от своих соседей.

потому, наверное, что энергия зубца в меди выше, чем в алюминии [320], и оттого в меди зубцов меньше. Изменение условий влияет также и на скорость полигонизации при отжиге: примеси вообще, как установлено [321-323], замедляют полигонизацию. Размер блоков (при данной скорости деформации) растет с температурой, пока блоки не становятся равными по величине основным зернам и тогда границы блоков не образуются [324].

Три факта служат прямым доказательством тому, что блочная структура при ползучести образуется благодаря полигонизации, т. е. собиранию дислокаций в ряды:

а. Показано, что разориентировка по границам блоков в алюминии [325] и цинке [326] приблизительно эквивалентна повороту около нормали к направлению скольжения, когда преобладает одна система скольжения. Это поворот, предсказываемый для одиночного ряда краевых дислокаций.

б. Блоки почти свободны от искажений, в то время как границы блоков эффективно поглощают дислокации. Следовательно, каждая движущаяся дислокация проходит в среднем путь приблизительно в один диаметр блока. Можно показать [327, 328], что из такого допущения следует приближенное соотношение: удлинение образца равно средней разориентировке по границам блоков (в радианах). Это соотношение подтвердилось на алюминии [327, 328] и некоторых алюминиевых сплавах [323]. Тогда после удлинения образца на несколько десятков процентов возможна разориентировка в десятки градусов. Она может быть много больше, чем разориентировка после отдельного холодного наклепа и отжига. Причина, вероятно, в том, что приложенное напряжение помогает «рассортировывать» дислокации противоположных знаков, предотвращая взаимное уничтожение пар разноименных дислокаций, имеющее место в последнем процессе. Из-за столь большой разориентировки энергия образованной при ползучести границы блока составляет существенную часть энергии основной границы. Когда граница блока встречается с границей зерна, она оттягивает последнюю, образуя зубец. Этим объясняется зубчатая форма основных зерен, которую они могут приобретать при ползучести после большой деформации.

в. Если процесс ползучести продолжается, созданные им границы блоков могут мигрировать. При продолжении ползучести после переполитровки цинкового образца там, где граница блока мигрировала, дислокации в границе блока двигались вдоль плоскости скольжения, образуя на поверхности скольжения ступеньку (см. рис. 7.5 [326]).

Если границы блоков образуются не путем полигонизации, эти три наблюдения не находят простого объяснения.

Полигонизация наблюдалась также при испытании на усталость алюминия [329] и алюминиевых сплавов [330] при комнат-

ной температуре. Вероятно, при усталости пересечение дислокаций создает множество вакансий, ускоряющих восхождение дислокаций настолько, чтобы за короткое время при комнатной температуре прошла полигонизация.

Границы блоков могут образоваться при фазовом превращении при охлаждении. Давно известны узоры из жилок в железе после гамма → альфа-превращения при охлаждении. В последнее время наблюдали [331] субзеренную структуру в уране после бета → альфа превращения при охлаждении. После рекристал-

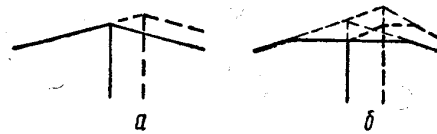


Рис. 7.5. Миграция границы блока:  
а — на полированной; б — на переполитрованной поверхности (по Кану, Виру и Беллу).

лизация ниже температуры превращения узор из жилок не наблюдается, поэтому его связывают с процессом превращения. На него влияет деформация, так как сетка жилок становится мельче, если железо немного деформировать ниже  $A_3$  [332]. Сетка может быть поэтому вызвана деформацией от объемных изменений при превращении. В этом случае ее создает, в сущности, горячая деформация. Альтернативная теория: аустенит превращается в феррит со строго определенным числом различных ориентировок поэтому некоторые смежные зародыши феррита случайно имеют одинаковую ориентацию и при встрече сливаются [333]. Случайности роста приводят, по-видимому, к легкой разориентировке, которая должна сосредоточиться в соответствующем ряду дислокаций. Хотя вероятность встречи нескольких ферритных зародышей с одинаковой ориентацией мала, поскольку есть ряд возможных ориентировок, тем не менее наблюдение микроструктуры дает некоторые доводы в пользу такого механизма [333]. Блоки в железе тем крупнее, чем медленнее охлаждение в интервале превращений. Это одинаково хорошо могут объяснить обе теории.

Некоторые из этих наблюдений показывают, что чем дольше отжиг, тем совершеннее блоки. Они также тем крупнее, чем выше температура. Первое положение понять легче, чем второе. Оно объясняется следующим образом. Наиболее устойчиво такое размещение дислокаций, когда они расположены в плоскости границы блока наиболее правильным из возможных способов. Система стремится к такому состоянию. Поэтому должно идти восхождение краевых дислокаций из плоскостей скольжения к окончательным положениям. Поскольку восхождение зависит от диффузии, окончательная структура достигается быстрее, если температура выше. Начальная, промежуточная и конечная стадии изображены на рис. 7.6. На промежуточной стадии б

в одной плоскости скольжения показано много дислокаций. Оберли [334] наблюдал расположение точек травления, похожее на схему б. На этой стадии границы блоков не будут резкими, и они деформируют блоки на заметную глубину от границы. Рентгеновские отражения от блоков будут тогда размыты, потому, в частности, что в границах блоков остается еще, вероятно, много случайных дислокаций. Поскольку дислокации движутся к равновесным положениям, показанным схемой а, границы блоков и

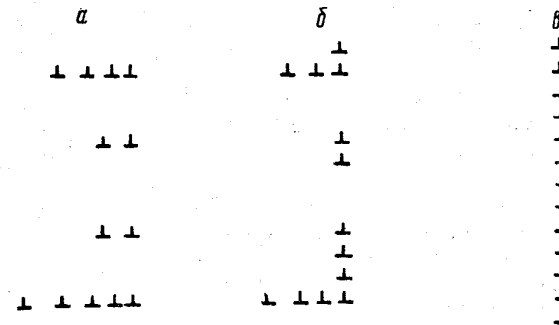


Рис. 7.6. Стадии полигонизации:  
а — начальная, б — промежуточная, в — конечная

рентгеновские отражения становятся резче. При ползучести, например, видно развитие сгибов или складок на поверхности образца в отчетливые границы блоков, по которым есть резкий перегиб [335].

Каким образом блоки растут с повышением температуры, специально не объяснялось, хотя, по-видимому, это аналогично росту зерна, а движущая сила, вероятно, свободная энергия границ блоков. Если границы блоков образуются прямо в процессе деформации (как при ползучести), то возможно, что чем выше температура, тем больше дислокаций (учитывая тепловое возбуждение) должно собраться вместе, чтобы стать зародышем границы блока. Тогда вероятность образования, а с ней и число образующихся границ блоков будет тем ниже, чем выше температура.

#### 7. 4. Движение границ блоков под напряжением

Миграцию наклонной границы легко проследить, поскольку с ней обязательно перемещается и резкий перегиб на поверхности образца (как например, на рис. 7.5). Поведение симметричных наклонных границ особенно интересно потому, что они состоят только из одного ряда краевых дислокаций, и потому



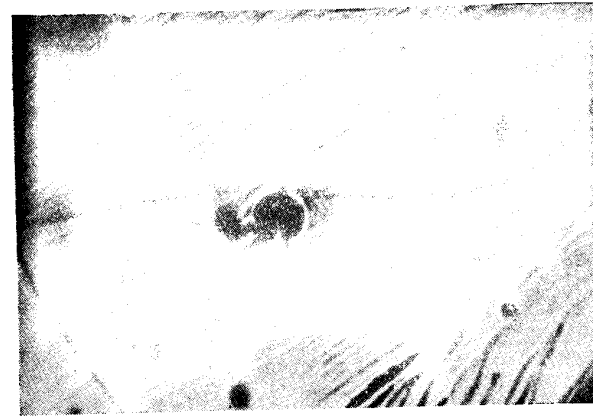
дают возможность наблюдать поведение краевых дислокаций наиболее прямым из известных к настоящему времени способов. Их поведение изучалось на цинке. У цинка только одна плоскость легкого скольжения и потому в нем нетрудно создать наклонную границу из одинаковых дислокаций, чтобы можно было управлять ею в экспериментах. Полученные результаты полностью подтверждают предположение, что наклонные границы состоят из дислокаций. Можно резюмировать следующим образом.

а. Знак дислокаций на границе можно установить по тому, вогнутый ли или выпуклый перегиб поверхности. Найдено, что границы двигаются в направлении, предсказанном по знаку дислокаций и направлению напряжения [336], и когда знак напряжения меняется, движение идет в обратную сторону. Такое препятствие, как отпечаток твердости, задерживает границу близко от себя, но не дальше [337] (как показано на рис. 7.7 а и б). Если отпечатки твердости сделаны при достаточно малой нагрузке, граница проходит через них.

б. Две границы блока, сблизившись, сливаются, образуя одну границу. Это происходит потому, что под действием приложенного напряжения границы с меньшими углами догоняют границы с большими углами [338]. Наклон на полученной в результате слияния границе был алгебраической суммой наклонов по двум исходным границам. При перемене знака напряжения составная граница расщепляется на две первоначальных составляющих, если обе содержали дислокации одного знака, но не разделяется, когда они были противоположных знаков (потому, видимо, что произошло взаимное уничтожение). Такое поведение, имеющее место даже при  $-196^{\circ}\text{C}$ , указывает на то, что некоторые из дислокаций, составляющих границу, лежат в общих плоскостях. Кроме того, если вызвать скольжение по одну сторону от границы и ввести этим в нее дислокации соответствующего знака, угол наклона увеличится; наклонная граница является эффективным поглотителем для дислокаций одного знака и типа с теми, которые она содержит [339, 340].

в. При вдавливании конического наконечника в плоскость базиса кристалла цинка получается окаймляющий шестиугольник с отпечатком в центре. Он определяется шестью наклонными границами, соответствующими шести направлениям скольжения, лежащим у цинка в плоскости основания [337]. При нагружении наконечника все шесть границ перемещаются от центра.

г. При комнатной температуре и при  $-196^{\circ}\text{C}$ , когда граница движется, наклон по ней уменьшается, а напряжение, нужное для продолжения движения, увеличивается. Это наводит на мысль, что дислокации застревают на препятствиях и образуют упругую связь между препятствием и границей. Этим объяс-



а



б

Рис. 7.7. Движение границы с малым углом под действием напряжения, видимое на плоскости скола цинка (Холден, частное сообщение):

а — граница (черная линия), приближающаяся к деформированной области (отпечатку твердости); б — граница, задержанная деформированной областью и вынужденная огибать ее

няется, почему двигать границу в обратном направлении может меньшее напряжение, чем то, которое продолжает двигать ее вперед [337]. Однако при  $300-400^\circ$  угол наклона остается постоянным, и граница продолжает двигаться при постоянном напряжении. Это означает, что границы отрываются от препятствий с помощью теплового возбуждения. Процесс отрыва и есть, по-видимому, тот процесс, который определяет скорость движения. При комнатной температуре граница движется рывками,

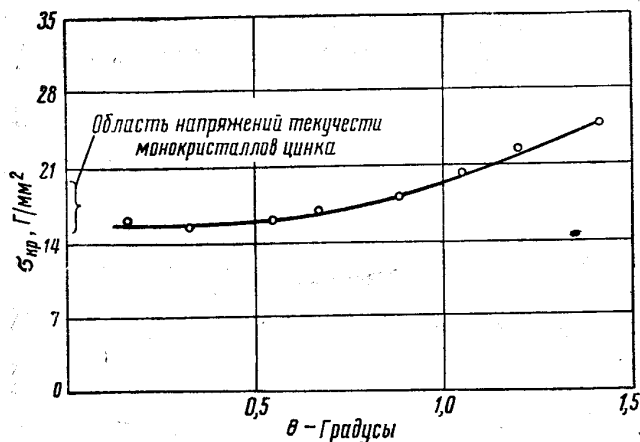


Рис. 7.8. Минимальное напряжение, необходимое для движения дислокационной границы, возрастает с увеличением угла на границе  $\theta$ . Температура  $25^\circ$  (Эдвардс, Уошберн и Паркер)

что соответствует скачкообразному удлинению монокристаллов цинка при комнатной температуре [338].

д. Нужное для движения границы напряжение увеличивается с увеличением наклона по ней. Серия результатов показана на рис. 7.8 [341].

Образующиеся при ползучести сложные границы блоков также мигрируют под напряжением. Такая миграция, очевидно, нуждается в тепловом возбуждении, ибо она идет только при повышенной температуре. Ее можно заметить только при относительно больших разориентировках — примерно в  $10^\circ$  и более [342], и даже тогда она идет гораздо медленнее, чем миграция простых наклонных границ, а также много медленнее миграции границ с большим углом. Таким образом, быстро движутся, очевидно, только простые наклонные границы, дислокации в которых могут двигаться подобно изолированным, без диффузии. Как только вводятся другие ряды дислокации, движение очень

сильно задерживается. Для границ с большим углом движение вновь облегчается при повышенной температуре потому, вероятно, что открытое строение таких границ облегчает диффузию (см. гл. IX).

Не сообщалось ни о каком проскальзывании<sup>1</sup> вдоль простых наклонных границ. Некоторое проскальзывание имеет место вдоль сложных границ блоков, созданных ползучестью, но оно много медленнее, чем по границам с большим углом [342, 343].

### 7. 5. Влияние границ блоков на механические свойства

Существование тонкой структуры поднимает кривую напряжение — деформация монокристалльных [344, 341] и поликристаллических [318, 345, 346] образцов, хотя в последних, вероятно,

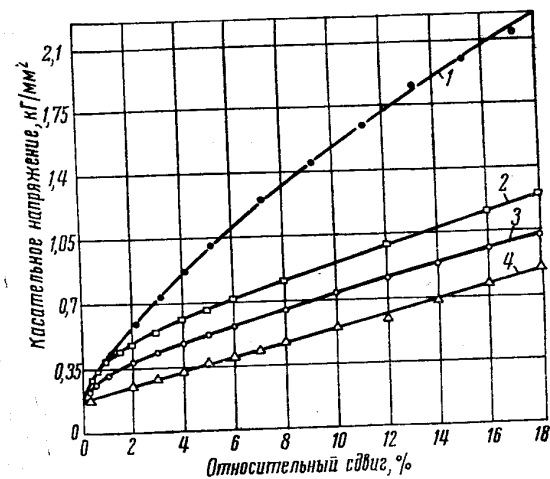


Рис. 7.9. Диаграммы деформации монокристаллов меди с границами блоков и без них и поликристалла меди (Эдвардс, Уошберн и Паркер): 1 — поликристалл; 2 — сильно полигонизованный кристалл; 3 — кристалл с границами с малым углом; 4 — почти совершенный кристалл

только границы блоков с большой разориентировкой могут дать заметный эффект. В тех и других образцах сам по себе этот эффект проявляется большей частью в начале деформации (первые несколько процентов). Рис. 7.9 показывает несколько диаграмм

<sup>1</sup> В переводе для скольжения по границам принят термин «проскальзывание» (sliding). Прим. ред.