

деформации, полученных на монокристаллах меди с границами блоков и без них. Приведена также диаграмма образца поликристаллической меди. Границы блоков действуют, вероятно, как препятствия для других дислокаций, и не могут далеко двигаться сами, когда их концы связаны в единую сетку. Но как только другим дислокациям под действием приложенного напряжения удается прорваться через них, границы блоков перестают оказывать значительное влияние. Есть некоторые доказательства [318], что границы блоков повышают сопротивление ползучести. Влияние субзереной структуры на сопротивление ползучести противоположно поэтому влиянию измельчения зерна, которое не снижает сопротивление ползучести в рассматриваемом диапазоне размеров зерна.

### 7. 6. Структура Смяловского

На выращенных из расплава монокристаллах иногда из-за наличия примесей вытравливается сетка. Доказательством, что за рисунок травления ответственны примеси, являются следующие факты:

- 1) рельефность рисунка зависит от содержания примесей;
- 2) он остается после наклена и рекристаллизации [347];
- 3) есть соответствие между микроструктурой и авторадиограммами кристаллов свинца с добавкой радиоактивной сурьмы [348];
- 4) сетку можно с разной скоростью вытравливать из остального образца [349]. Сетка очерчивает стержни или пластины с продольной осью, параллельной направлению роста.

Паттик и Кинг [350] и Раттер и Чалмерс [348] изучали растущую грань монокристалла, выливая жидкий металл, когда рост еще не окончился, и нашли, что эта грань сморщена. Это навело Раттера и Чалмерса на следующее объяснение субзеренной структуры. При затвердевании примеси, даже если они присутствуют в очень малом количестве, скапливаются перед продвигающейся, вперед по поверхности раздела. В результате слой жидкости, соприкасающийся с растущей гранью, получается переохлажденным [351]. Такое положение изображается рисунком 7.10, где кривая *B* показывает температуру замерзания, соответствующую изменению состава по длине образца в данный момент, а кривая *A* — действительный перепад температуры вдоль образца.

В показанных на рис. 7.10 условиях плоский фронт роста неустойчив, потому что малые участки возле него могут затвердеть вплоть до границы области переохлаждения в жидкости. Такие острые выступы будут отжимать примеси в стороны, понижая этим температуру замерзания в смежных точках фронта роста и

задерживая там затвердевание, в то время как сами они могут расти дальше. Поэтому выступы устойчивы. После полного затвердевания путь таких выступов будет заметен в твердом образце как трубка или пластина (в зависимости от формы выступа) чистого материала, окруженного загрязненным. Это объясняет наблюдалась субзеренную структуру.

Поскольку диаграмма рис. 7.10 использована Норскоттом [352] для объяснения полосчатой структуры, перпендикулярной

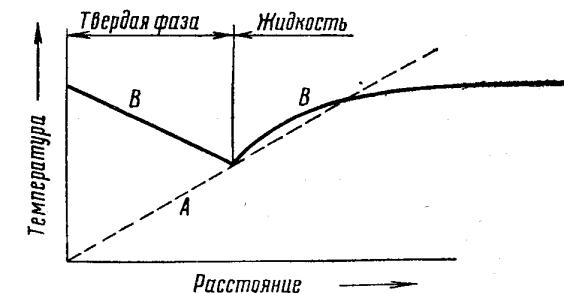


Рис. 7. 10. *A* — действительная температура образца; *B* — температура замерзания образца

направлению роста, целесообразно, может быть, указать существенную разницу между его объяснением и только что изложенным. В объяснении Норскотта новые кристаллы зарождаются в переохлажденной жидкости впереди растущей грани, а примеси запутываются между новыми и первоначально возникающими кристаллами.

Неясно, совпадает ли всегда примесная субзеренная структура с «наследственными» границами блоков, по которым имеется радиориентировка (когда присутствует и то и другое)? Халм [349] показал, что в цинке, по крайней мере частично, примесная субзеренная структура и ориентационные изменения совпадают. Он предположил, что рождавшиеся при затвердевании дислокации захватывались в этих положениях уже присутствовавшими примесями. Поскольку примеси притягивают краевые дислокации сильнее, чем винтовые, этот механизм объясняет, почему наследственные границы обычно, как замечено, состоят из краевых дислокаций.

### 7. 7. Фигуры глубокого травления

Давно известно, что глубокое травление часто дает ячеистую микроструктуру. Эти структуры изучались под электронным микроскопом [353—355]. Нельзя сказать уверенно, что ячейки пред-

ставляют структурные особенности металла, а не обусловлены состоянием поверхности или самим процессом травления. Еще нет опытов, которые могли бы разрешить этот вопрос (продемонстрировав, например, что на данной площадке образца структура воспроизводится при последовательных травлениях). Если принять, что ячейки — это блоки, слегка разориентированные одни относительно других, возникает затруднение, которое заключается в том, что нужная плотность дислокаций довольно высока. Границы ячеек выглядят непрерывными при увеличении  $\times 25\,000$  [355]. Отсюда видно, что если это действительно границы, разделяющие области с несколько разной ориентировкой, то расстояние между дислокациями в них будет не более  $200 \text{ \AA}$ . Поскольку ячейки имеют около  $1/4 \text{ мк}$  в поперечнике, плотность дислокаций не ниже, чем  $6 \cdot 10^{10} \text{ на } 1 \text{ см}^2$ . Это выше, чем принято вообще для отожженного материала.

## Глава VIII

### ДИФФУЗИЯ ВДОЛЬ ГРАНИЦ ЗЕРНА

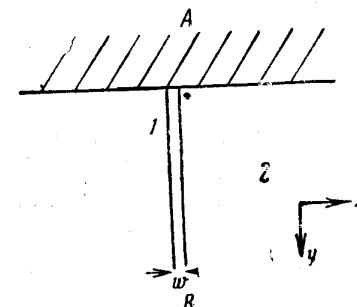
#### 8. 1. Глубина проникновения вдоль границ зерна

Эксперименты, изложенные в следующем параграфе, показывают, что скорость диффузии вдоль границ зерна может быть на несколько порядков выше, чем для диффузии сквозь решетку. Тем не менее, диффундирующее вещество обычно не проникает вдоль границ зерна много глубже, чем через решетку. Причина этого в том, что когда диффундирующее вещество прошло глубже вдоль границы, оно будет диффундировать в стороны, в еще чистые кристаллы, прилегающие к границе. Таким образом, граница может питать по обе стороны от себя слой кристаллов, гораздо больший ее собственной крайне малой ширины.

Для правильного истолкования большинства относящихся сюда опытов по диффузии необходимо вполне строгое рассмотрение задачи. Решения дали Фишер [356] и Виппл [357]. Строгая постановка рассмотренной этими авторами задачи представляется рис. 8.1. Вещество  $A$  диффундирует в вещество  $B$ , граница зерна в котором представлена разделяющей зерна 1 и 2 пластиной высокой диффузионной проницаемости с шириной  $w$ . Концентрация  $A$  у поверхности раздела  $A/B$  остается постоянной и равной единице. Предполагается, что равновесная концентрация диффундирующего вещества в границе зерна такая же, как и в зернах. Фишер начинает с соотношения: скорость увеличения во времени граничной концентрации  $C'$  в любой точке  $y$  вдоль границы будет:

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} + \frac{2D}{w} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (8.1)$$

Рис. 8.1. Диффузионная задача, рассмотренная Фишером и Випплом



Здесь, как показано на рис. 8. I,  $y$  — расстояние от поверхности раздела  $A/B$  по нормали к ней,  $x$  — расстояние от границы параллельно поверхности раздела,  $D'$  и  $D$  — коэффициенты диффузии по границе зерна и в решетке. Первый член в правой части представляет действие потока вдоль границы, а второй — действие боковых потоков в зерне. Допускалось, что концентрация в кристалле от прямой диффузии через решетку пренебрежимо мала, так что боковые потоки строго перпендикулярны границе. Как показали численные решения уравнения (8. I), скорость роста  $C'$  быстро убывает. Это подсказывает аналитическое решение задачи: приемлемо допустить, что концентрация в кристаллах за счет диффузии из границы зерна такая, какая получилась бы при постоянной граничной концентрации  $M = M(y)$ . Если так, то концентрация в точке  $(x, y)$  одного из кристаллов будет<sup>1</sup>

$$C = M(y) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (8.2)$$

Поскольку численные решения показали, что большую часть времени  $\frac{\partial C'}{\partial t}$  в границе зерна много меньше, чем  $(\frac{\partial C}{\partial t})_{\text{макс}}$  в кристалле, Фишер допускает, что функция  $M(y)$  приблизительно такая, для которой  $\frac{\partial C'}{\partial t} = 0$  в границе зерна равно нулю.

Подстановка  $\frac{\partial C'}{\partial t} = 0$  в уравнение (8. I) дает

$$M(y) = \exp \left[ - \frac{y\sqrt{2}}{V^w (\pi Dt)^{1/4} \sqrt{\frac{D'}{D}}} \right],$$

так что окончательно приближенное решение для концентрации  $C$  в точке  $(x, y)$  любого из кристаллов будет

$$C = \exp \left[ - \frac{y\sqrt{2}}{V^w (\pi Dt)^{1/4} \sqrt{\frac{D'}{D}}} \right] \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (8.3)$$

Количество материала, проникшего в слой между  $y$  и  $y + \delta y$ , будет

$$s = \int_y^{y+\delta y} \int_{-\infty}^{+\infty} C dx dy \sim \frac{\sqrt{Dt}}{w} M(y) \delta y. \quad (8.4)$$

<sup>1</sup>  $\operatorname{erfc} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-\alpha^2} d\alpha$ . (Прим. перев.)

Поэтому график  $\ln s$  в функции  $y$  должен быть прямой линией с наклоном, пропорциональным показателю степени. Наклон можно определить экспериментально. Зная коэффициент диффузии через решетку  $D$ , можно рассчитать  $wD'$ ; задаваясь шириной границы зерна  $w$ , — определить  $D'$ .

Метод Виппла более строгий и учитывает диффузию через зерно. Он исходит из уравнения (8. I) для диффузии в границе и соотношения  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$  для диффузии в зернах. Виппл делает одно допущение о виде решения. Окончательное решение, даже и в приводимой им упрощенной форме, довольно сложно:

$$C = \operatorname{erfc} \eta + \frac{\eta}{V^{\pi}} \int_0^{\pi} \exp \left( -\frac{\eta^2 \tau^2}{4} \right) \operatorname{erfc} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\tau^2 \beta} - \frac{1}{\beta} + \xi \right) d\tau, \quad (8.5)$$

где

$$\xi = \frac{x - \frac{w}{2}}{\sqrt{Dt}}; \quad \eta = \frac{y}{\sqrt{Dt}}; \quad \beta = \left( \frac{D'}{D} - 1 \right) \frac{w}{2\sqrt{Dt}}.$$

Первый член представляет собственно диффузию через кристалл.

Уравнение (8.5) точно, когда  $\frac{D'}{D} \gg \eta$ .

Решения (8. 3) и (8. 5) различны по виду, но Тарнбаллом и Гофманом [358] показано, что в типичном случае оба дают сходные численные результаты. Интегрируя (8.5), чтобы вывести уравнение, аналогичное уравнению (8.4), они показали, что из (8. 5) также вытекает почти линейная зависимость  $\ln s$  от  $y$ , а выведенное из нее значение  $D'$  в типичном случае было в 3,4 раза больше, чем полученное из аналогичного графика, основанного на решении Фишера.

Чтобы избежать связанных с этим методом сложных вычислений, Леклер [359] предложил выводить  $D'$  из угла  $\theta$ , под которым концентрационный контур пересекает границу зерна. Угол  $\theta$  показан на рис. 8. 2. Он<sup>1</sup> равен  $\left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=0}$ . Дифференцирование уравнения (8. 3), чтобы получить  $\frac{dy}{dx}$ , подстановка  $x = 0$  и преобразование дает

$$\frac{D'}{D} = \frac{2\sqrt{\pi Dt} \operatorname{tg}^2 \theta}{w}. \quad (8.6)$$

Если  $\theta$  можно измерить, выявив травлением, например зону диффузии в сечении, и если  $D$  известно, уравнение (8. 6) дает про-

<sup>1</sup> Строго говоря, его тангенс. (Прим. перев.)

стой способ определения  $D'$ . Более строгое решение (8.5) не приводит к такому простому соотношению. Однако Виппл рассчитал соотношение между параметром

$$\beta = \left( \frac{D'}{D} - 1 \right) \frac{w}{2\sqrt{Dt}}$$

и  $\theta$ , которое приводится на рис. 8.3.

Когда использовано уравнение (8.5), это соотношение зависит от выбора концентрационного контура. Рис. 8.3 рассчитан для контура, вдоль которого  $C = 0,6$ . Рис. 8.4. показывает выведенную из уравнения (8.5) зависимость для отношения пути, пройденного диффузией вдоль границы зерна, к глубине прямой диффузии в зерне. Чтобы проникновение от граничной диффузии было вдвое глубже, чем по зерну, при времени диффузии порядка 100 час.  $\frac{D'}{D}$  должно быть около  $10^5$ . Этим иллюстрируется сделанное в начале параграфа замечание: чтобы проникновение вдоль границ зерна шло существенно глубже, чем через зерна, нужно очень высокое отношение диффузионной проницаемости границ зерна к проницаемости зерна.

Высокая диффузионная проницаемость границ зерна, по-видимому, результат их открытой структуры. Поскольку структура вдоль ребер зерен должна быть еще более открытой, их диффузионная проницаемость, вероятно, еще выше. Но так как вещество рассеивается в зерна во всех направлениях, дополнительное проникновение вдоль ребер зерна будет заметно только при крайне высоком отношении проницаемостей.

## 8. 2. Измерения граничной диффузии

Самодиффузия вдоль границ зерна измерялась в серебре [360], цинке [361] и кадмии [362]. Во всех трех экспериментах на одну сторону образца — диска наносился слой, содержащий радиоактивный изотоп. После диффузии определяли радиоактивности последовательно стачиваемых тонких слоев, чтобы определить количество  $s$  вещества, проникшего на разную глубину. Было найдено, что при высоких температурах  $\ln s$  меняет-

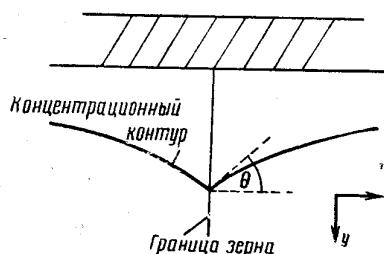


Рис. 8.2.

зависимость для отношения пути, пройденного диффузией вдоль границы зерна, к глубине прямой диффузии в зерне. Чтобы проникновение от граничной диффузии было вдвое глубже, чем по зерну, при времени диффузии порядка 100 час.  $\frac{D'}{D}$  должно быть около  $10^5$ . Этим иллюстрируется сделанное в начале параграфа замечание: чтобы проникновение вдоль границ зерна шло существенно глубже, чем через зерна, нужно очень высокое отношение диффузионной проницаемости границ зерна к проницаемости зерна.

Высокая диффузионная проницаемость границ зерна, по-видимому, результат их открытой структуры. Поскольку структура вдоль ребер зерен должна быть еще более открытой, их диффузионная проницаемость, вероятно, еще выше. Но так как вещество рассеивается в зерна во всех направлениях, дополнительное проникновение вдоль ребер зерна будет заметно только при крайне высоком отношении проницаемостей.

## 8. 2. Измерения граничной диффузии

Самодиффузия вдоль границ зерна измерялась в серебре [360], цинке [361] и кадмии [362]. Во всех трех экспериментах на одну сторону образца — диска наносился слой, содержащий радиоактивный изотоп. После диффузии определяли радиоактивности последовательно стачиваемых тонких слоев, чтобы определить количество  $s$  вещества, проникшего на разную глубину. Было найдено, что при высоких температурах  $\ln s$  меняет-

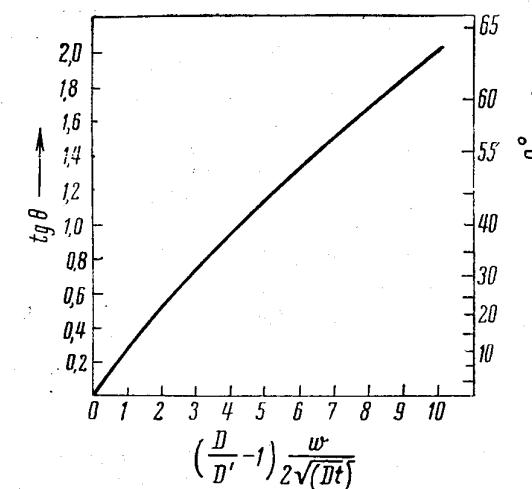


Рис. 8.3. Соотношение между  $\beta = \left( \frac{D'}{D} - 1 \right) \frac{w}{2\sqrt{Dt}}$  и  $\theta$  (рис. 8.2) для концентрационного контура, на котором  $C = 0,6$  (Виппл)

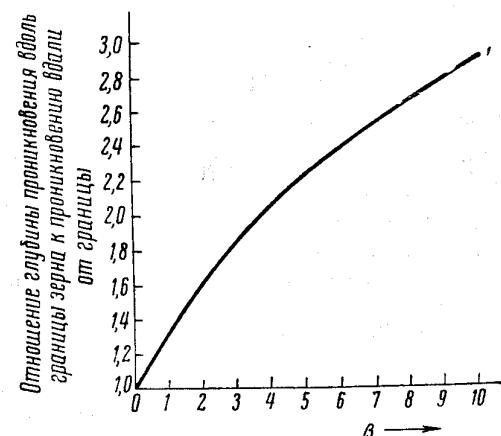


Рис. 8.4. Соотношение между  $\beta$  и отношением глубины проникновения вдоль границы зерна к глубине проникновения в зерне, т. е. так далеко от границы, чтобы исключить ее влияние (Виппл)

ся линейно с квадратом глубины — это теоретическое соотношение для объемной диффузии. Но для более низких температур найдено линейное изменение  $\ln s$  с глубиной. В соответствии с уравнением (8.4) такое соотношение ожидается, когда переносом через зерна можно пренебречь по сравнению с переносом вдоль границ зерна. Для определения диффузионной проницаемости границ зерна  $D'$  использовали уравнение (8.4). Измерения выполняли при разных температурах, окончательный результат,  $\text{см}^2/\text{сек}$ :

$$D'_{\text{Ag}} = 0,09e^{-\frac{21500}{RT}} ; D'_{\text{Zn}} = 0,14e^{-\frac{14300}{RT}} ; D'_{\text{Cd}} = 0,7e^{-\frac{13000}{RT}},$$

если принять толщину границы зерна в три атомных диаметра<sup>1</sup>. Для сравнения даны цифры для диффузии через зерно,  $\text{см}^2/\text{сек}$ :

$$D_{\text{Ag}} = 0,72e^{-\frac{45000}{RT}} \quad [363]$$

$$D_{\text{Zn}} = 0,13e^{-\frac{21800}{RT}} \quad \text{параллельно оси } c, \quad [364]$$

$$D_{\text{Zn}} = 0,58e^{-\frac{24300}{RT}} \quad \text{перпендикулярно оси } c, \quad [364]$$

$$D_{\text{Cd}} = 0,05e^{-\frac{18200}{RT}} \quad \text{параллельно оси } c, \quad [362]$$

$$D_{\text{Cd}} = 0,10e^{-\frac{19100}{RT}} \quad \text{перпендикулярно оси } c \quad [362]$$

Энергия активации диффузии по границе зерна у каждого металла значительно ниже, чем для диффузии сквозь зерно. Их отношения равны 0,45 (Ag); 0,6 (Zn) и 0,7 (Cd). Важное следствие заключается в том, что чем ниже температура, тем относительно важнее граничная диффузия. Ниже определенной темпе-

<sup>1</sup> Авторы считали, что толщина границы равна двум атомным диаметрам, и поэтому дают предэкспоненциальный множитель в полтора раза большее, чем приводимый здесь. Чтобы ширина границы зерна согласовывалась с принятой в остальной части этой книги, для всех приводимых в этом параграфе значений диффузионной проницаемости для границы зерна принималась ширина в три атомных диаметра, а для дислокаций — поперечное сечение в виде квадрата со стороной в три атомных диаметра. В первоисточниках приняты разные размеры; приведенные здесь значения диффузионной проницаемости соответствующим образом пересчитаны.

туры она будет преобладающей формой переноса и станет преобладающей, когда

$$\frac{D'}{D} > \frac{\text{диаметр зерна}}{\text{ширина границы зерна}},$$

что составляет примерно  $10^5$  для зерна в 0,1 мм. Поэтому критическая температура для серебра — около  $750^\circ$  (или четырех пятых абсолютной температуры плавления), для цинка  $80^\circ$  (около половины абсолютной температуры плавления) и для кадмия  $20^\circ$  (тоже около половины абсолютной температуры

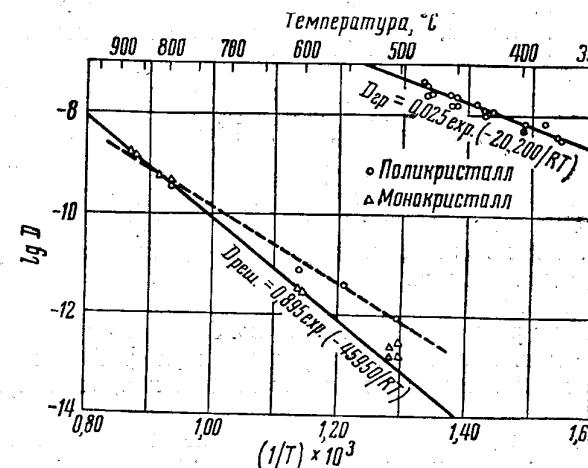


Рис. 8.5. Соотношение между логарифмом коэффициента диффузии и  $\frac{1}{T}$  для серебра (Леклер)

плавления). Переход к переносу границами зерна, как к преобладающей форме, не резкий. Есть температурный интервал, в котором значителен перенос и через зерно, и по границам. На рис. 8.5 показаны все результаты для самодиффузии в серебре (представлен логарифм коэффициента диффузии в функции обратной величины абсолютной температуры)<sup>1</sup>. При высокой температуре кривые для монокристаллов и поликристаллов совпадают, но ниже  $800^\circ$  диффузия в поликристаллах быстрее. Наилучшее совпадение с прямой линией дает промежуточное значение энергии активации в 26100 кал/моль. При низких температурах преобладает перенос границами зерна, и анализ измерений дает прямую в правой части рис. 8.5.

<sup>1</sup> Задимствовано у Леклера [365].

Количественные данные о диффузии второго элемента вдоль границ зерна имеются для тория в вольфраме [366, 367] и для цинка в меди [368]. Торий, дифундируя к свободной поверхности вольфрама, сильно увеличивает электронную эмиссию при повышенной температуре, очевидно, очень быстро распространяясь по поверхности. Измеряя электронную эмиссию, можно вычислить скорость поступления тория к поверхности эмиттера. Найдено, что при не слишком высокой температуре она зависит от величины зерна. Соответствующий расчет дает диффузионную проницаемость границ зерна. Эксперименты при температурах, достаточно высоких, чтобы диффузия через зерно была господствующей формой переноса, дают диффузионную проницаемость зерна. Для тория в вольфраме найдено

$$D' = \frac{90000}{RT}, \quad D = 1,0e$$

Отношение энергий активации равно 0,75. Критическая температура, ниже которой преобладает граничная диффузия, равна  $1450^\circ$ , что около половины абсолютной температуры плавления вольфрама. Фланаган и Смолуховский [368] использовали уравнение Фишера для анализа своих результатов по диффузии цинка в меди и нашли энергию активации диффузии цинка вдоль границ зерна меди равной 24 500 кал/моль. Это 0,47 от энергии активации диффузии цинка через зерно меди [369]. Таким образом, в обоих этих сплавах имеет место то же явление, что и при самодиффузии.

Есть и другие, менее систематические доказательства, что диффузия вдоль границ зерна быстрее, чем внутри зерна. В опыте Фенсхэма [370] одна поверхность (у нескольких образцов олова) была покрыта (гальванически) радиоактивным оловом. Когда в них прошла диффузия при  $223^\circ$ , он снял с противоположной стороны авторадиограммы. На месте границ зерна на авторадиограмме было более сильное почернение. Значит, диффузия шла здесь больше по границам зерна, чем сквозь зерно. Барнс [371] нашел, что никель проникает в медь по границам зерна глубже, чем сквозь зерна. По значению угла между выявленной травлением линией и границей Леклер [359] для диффузии при  $1000^\circ$  рассчитал, используя уравнение (8. 6), что  $\frac{D'}{D} = 8 \cdot 10^5$ . Смолуховский с сотрудниками [372, 373] измерял глубину проникновения цинка и серебра вдоль границ зерна в меди при температурах между  $550$  и  $725^\circ$  С. Тарнбалл и Гофман [358] проанализировали результаты и показали, что  $\frac{D'}{D} \approx 10^5$ . Слифкин с со-трудниками [363] нашел, что диффузия в поликристаллах серебра при высоких температурах следует закону объемного перено-

са ( $\ln s$  линейно меняется с квадратом глубины), а при низких температурах — закону граничного переноса ( $\ln s$  линейно меняется с глубиной). Они рассчитали энергию активации для граничной диффузии равной 23 500 кал/моль. Райнс и Уэллс [374] наблюдали, что при нагреве до  $215^\circ$  образцов цинка с тонким медным покрытием цвет меди исчезает, по-видимому, потому, что медь дифундирует в цинк. Медный цвет удерживается на монокристалле в шесть раз дольше, чем на поликристалле. Гринаф [375] нашел, что проволочки поликристаллического серебра при температуре точки плавления ползут примерно вдвадцать раз быстрее, чем монокристалльные. Он полагает, что при такой высокой температуре ползучесть обусловлена самодиффузией, а границы зерна, так же как и свободные поверхности, действуют как источники и поглотители диффузионных токов. Он нашел, что действительные скорости согласуются с рассчитанными [376] из этого допущения. Дальнейшим подтверждением этого допущения было то, что когда на одной стороне проволоки границ зерен больше, чем на другой, то та сторона, где их больше, вытягивается сильнее, так что проволока искривляется. Поскольку границы зерна вряд ли могут поглотить много вакансий или внедренных атомов, действовать как источники и поглотители они могут только если диффузия вдоль них к свободной поверхности или к краевой дислокации будет более быстрой, чем объемная диффузия.

С другой стороны, иногда не обнаруживали никакого влияния величины зерна на диффузию [377, 378]. Вероятно, температура в этих экспериментах была слишком высока, чтобы эффект можно было наблюдать.

Если соотношение между диффузией вдоль ребер зерна и вдоль границ зерна такое же, как между диффузией вдоль границ зерна и по зерну, то при достаточно низких температурах диффузия вдоль ребер зерна должна стать преобладающей формой переноса. Некоторые доводы в пользу этой идеи дали Шайль и Шессль [379], изучавшие диффузию жидкого висмута в медь. На сделанных после диффузии срезах висмут сконцентрирован по углам зерна, если диффузия проводилась ниже  $\sim 850^\circ$ , но распространялся по граням зерна, если она шла при более высокой температуре.

Обратимся теперь к влиянию разориентировки на скорость граничной диффузии. Наиболее точны данные Тарнбалла и Гофмана [58]; они дают данные о строении границ. Эти авторы измеряли скорость диффузии вдоль границ в бикристаллах серебра, содержащих симметричную наклонную границу с разориентировкой относительно общей оси  $<100>$  в пределах  $9\text{--}28^\circ$ . Для всех границ температурный коэффициент был одинаковым в пределах точности эксперимента. Диффузионная прони-

даемость с разориентировкой  $\theta$  изменялась как  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ . Плотность дислокаций в границе (если считать ее состоящей из дислокаций) также меняется с  $\theta$  как  $\sin \theta$ . Поэтому все результаты согласуются с представлением, что границы состоят из дислокаций, а каждая дислокация действует как трубка, вдоль которой идет быстрая диффузия, причем соседние дислокации на нее не влияют. Энергия активации была найдена равной 19 700 кал/моль — такая же (в пределах точности эксперимента), как и для границ зерна общего положения. Если считать дислокацию трубкой квадратного сечения со стороной в три атомных диаметра, то диффузионная проницаемость будет<sup>1</sup>:

$$D_{\text{дисл}} = 0,03e^{-\frac{19700}{RT}} \text{ см}^2/\text{сек},$$

что при 400° С практически равно приведенному выше для границы общего положения в серебре.

Это тождество диффузионной проницаемости дислокаций и произвольной границы зерна для серебра было подтверждено Гендриксоном и Мэхлином [380]. Эти авторы, изгиная монокристалл серебра по известному радиусу, вводили в него дислокации, число которых можно рассчитать. Они нашли диффузионную проницаемость дислокаций при 450° С равной  $3,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$  (принимая поперечное сечение в три атомных диаметра). Эксперимент на поликристалле дал диффузионную проницаемость границы зерна общего положения равную  $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$  (границы принимались трехатомной толщины). Действительные значения диффузионной проницаемости здесь примерно в десять раз выше, чем получающиеся для той же температуры из соотношения Гофмана и Тарнбала. Одна причина этого может быть в том, что Гендриксон и Мэхлин вместо метода сечения слоя с расчетом по Фишеру пользовались методикой, эквивалентной методике Лэнгмюра, но с заменой электронной эмиссии на радиоактивную. Они наносили радиоактивное серебро на одну сторону своих образцов и спределяли количество перенесенного вещества, измеряя радиоактивность с противоположной стороны. Допускалось, что все излучение было от вещества, проникающего через дислокации или границы зерна и растекающегося по противоположной поверхности достаточно быстро, чтобы не забивать питающие каналы. Они подтвердили это допущение, показав, что излучение от сечения, сделанного вблизи покрытой стороны, было меньше, чем от

<sup>1</sup> Сопоставление с  $D$  для объемной диффузии показывает, что при 500° С  $10^8$  дислокаций/ $\text{см}^2$  обеспечивают такой же перенос, как обычная объемная диффузия в серебре.

обратной стороны образца<sup>1</sup>. Далее эксперимент дает следующий качественный довод в пользу дислокационной модели: скорость диффузии вдоль наклонной границы зависит от ориентировки границы по отношению к ориентации кристалла [358]; скорость может быть также разной в различных направлениях вдоль данной границы [373]. Диффузия должна быть наиболее быстрой в направлении дислокации. Экспериментальные результаты, однако, еще не анализировали с точки зрения дислокационного строения<sup>2</sup>.

Возможно, однако, что найденное для серебра весьма хорошее соответствие дислокационной модели было случайным. Тарнбалл и Гофман [358] из данных Ахтера и Смолуховского [372] рассчитали, что при диффузии серебра вдоль границ зерна в меди отношение коэффициентов диффузии для разориентировок в 45 и 18° было в их экспериментах равно 35, что много выше отношения, предсказываемого дислокационной моделью.

Можно ожидать, что на граничную диффузию влияют примеси, особенно если они собираются по границе при температуре измерения, но решающего экспериментального доказательства до сих пор нет. Гофман и Тарнбалл [360] нашли, что в серебре чистотой 99,999% скорость диффузии была в два-три раза больше, чем в серебре чистотой 99,97%. В то же время Вайда [361] нашел несущественную разницу между цинком чистотой 99,999 и 99,99%.

<sup>1</sup> Должны быть и другие причины расхождения, так как Слиффин с сотрудниками [363], пользуясь методом сечения слоя и расчетом по Фишеру, получили для диффузионной проницаемости границ зерна в серебре при 450° С значение  $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ , принимая квадратное поперечное сечение со стороной в три атомных диаметра. Это приблизительно в десять раз меньше значения, выведенного из соотношения Гофмана и Тарнбала.

<sup>2</sup> Аналогичный эффект для поверхностной диффузии по серебру найден Вайнгардом [381]. На гранях, параллельных {110}, диффузия в направлениях  $<110>$  быстрее, чем в  $<100>$ . Вайнгард указывает, что в г. ц. к. металле грань {110} должна состоять из канавок, параллельных  $<110>$ , и можно ожидать, что вдоль канавок атомы движутся быстрее, чем поперек. Для граней же {100} и {111}, которые должны быть плоскими, диффузия представляется изотропной.

<sup>3</sup> Приводившееся выше  $D'$  для границ зерна в серебре относится к более чистому металлу.

## Глава IX

### МИГРАЦИЯ ГРАНИЦ ЗЕРНА<sup>1</sup>

#### 9.1. Направление и движущая сила миграции

Единственная движущая сила миграции границ зерен в отожженных металлах — это свободная энергия границ. Тогда движущая сила пропорциональна  $\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ , где  $R_1$  и  $R_2$  радиусы кривизны в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Мигрирующая граница, если смотреть на нее в сечении, движется обычно к видимому центру кривизны. Если она движется в противоположном направлении, то это означает, что в перпендикулярном к сечению направлении кривизна, по-видимому, больше и противоположна той, что видна в сечении.

В наклепанном металле свободная энергия границы не имеет существенного значения. На это указывают следующие факты: зародыши рекристаллизации, будучи малыми, обязательно имеют несколько выпуклых сторон, которые мигрируют поэтому от своих центров кривизны; когда же степень наклена слишком мала, чтобы вызвать рекристаллизацию, то первоначальные границы зерна могут, тем не менее, мигрировать при нагреве от своих центров кривизны, как наблюдали Карпентер и Илам [388] на сплаве Sb-Sn и Крюссар [389], а также Бек и Сперри [390] на алюминии. Рентгенографическое и микроскопическое исследования показывают, что пройденный мигрирующими границами объем освобождается от деформаций, а калориметрические измерения показывают, что большая часть накопленной при наклете энергии высвобождается при рекристаллизации [78]. Эти факты свидетельствуют о том, что в наклепанных металлах движущей силой миграции является накопленная в процессе деформации энергия; поэтому скорость миграции тем больше, чем выше степень наклена [391—393] (рис. 9.1). Движущая сила миграции, связанная с накопленной при наклете энергией, должна быть много больше, чем движущая сила, опреде-

<sup>1</sup> Обсуждаемые в этой главе вопросы рассмотрены частично в работах [382—387].

ляемая свободной энергией границ, и это объясняет относительную независимость процесса от граничной свободной энергии, а также экспериментально наблюдаемые много большие скорости миграции в наклепанных металлах.

Имеющуюся для осуществления миграции энергию, в расчете на атом, входящий в границу, для отожженных и наклепанных металлов можно оценить соответственно следующим образом:

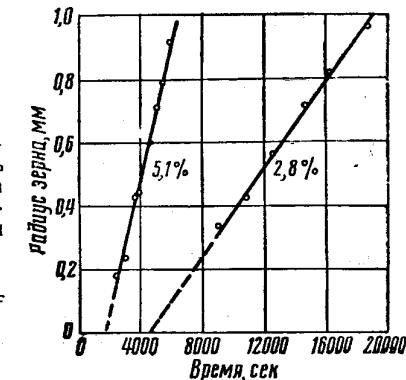


Рис. 9.1. Влияние степени наклена (удлинение в %) на скорость роста зерна алюминия (чистота 99,99%) при 350°. Радиус наибольшего зерна в функции времени нагрева (Андерсон и Мел)

a. *Отожженные металлы.* Представим зерно сферой радиуса  $R$ . Движущая сила миграции будет  $\frac{2\lambda}{R}$  дин/см<sup>2</sup>, где  $\lambda$  — свободная энергия границы зерна. Отсюда, при переходе одного атома высвобождается энергия

$$\Delta F = \frac{2\lambda b^3}{R}. \quad (9.1)$$

Численные значения  $\Delta F$  даны в табл. 9. 1.

b. *Наклепанные металлы.* Имеющиеся экспериментальные данные [78, 394—397] относятся к полной накопленной при наклете энергии, которая превышает накопленную свободную энергию, вероятно, меньше чем вдвое. Теоретически не следует, что вся доступная для использования свободная энергия должна осуществлять миграцию границ; действительно похоже, что не вся она используется таким образом (см. § 9. 3). Но чтобы объяснить отношение скоростей миграции в наклепанном и отожженном металле, которое может иногда достигать 1000 : 1, допускаем, что существенная часть накопленной свободной энергии содействует миграции. Полная накопленная энергия равна примерно 7 кал/моль ( $5 \cdot 10^{-16}$  эрг/атом). Поэтому, если считать, что для миграции используется вся высвобождающаяся при рекристаллизации энергия, получим  $\Delta F = 5 \cdot 10^{-16}$  эрг/атом.

Численные значения  $\Delta F$  для отожженного и наклепанного металла сведены в табл. 9, 1.

Таблица 9. 1

*Свободная энергия, эрг/атом (приближенно), имеющаяся в наличии для осуществления миграции границы зерна (принята свободная энергия границы зерна 500 эрг/см<sup>2</sup>, накопленная при наклете энергия 7 кал/моль)*

Радиус кривизны границы, см	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
Свободная энергия границы	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$
Накопленная при наклете				
свободная энергия . . . . .	$5 \cdot 10^{-16}$			
$kT$ при 1000 °К (для сравнения) . . . . .				$1,38 \cdot 10^{-13}$ эрг

Движущая сила в наклепанном металле примерно в 100 раз больше, чем в отожженном, где движущая сила определяется свободной энергией границ при нормальной величине зерна. Это объясняет, почему миграция в наклепанных металлах на зависит ощутимым образом от кривизны границы: только при кривизне радиусом  $\sim 10^{-4}$  см свободная энергия на атом становится сравнимой со свободной энергией, накопленной при наклете. Это позволяет оценить нижний предел величины зародыша рекристаллизации. Поскольку такие зародыши должны расти в направлении от своих центров кривизны, у них должен быть диаметр около  $10^{-4}$  см или более, и тогда они смогут расти даже и в наклепанной матрице.

Обычно скорость миграции в наклепанных металлах постоянна и не зависит от времени, однако Сузуки [398] нашел, что в очень слабо наклепанном алюминии (удлинение  $1\frac{1}{4}\%$ ) она убывает со временем. Сузуки связывает это с одновременным протеканием возврата, снижающего степень наклела.

## 9. 2. Влияние типа границы на подвижность

Подвижность границы, т. е. скорость ее миграции при данной величине  $\Delta F$ , зависит от разности ориентаций кристаллов по обе стороны границы и от направления границы. В отожженных металлах от разориентировки по границе и направления границы зависит также движущая сила миграции, поскольку от этих двух факторов зависит свободная энергия границы. Чтобы исключить влияние этих факторов на собственно подвижность, т. е. на скорость миграции при постоянной движущей силе, лучше изучать наклепанные металлы, где движущая сила от разориентировки и направления границы не зависит.

Было выполнено несколько соответствующих экспериментов, в которых движущая сила не зависела от этих факторов. Корнфельд и Рыбалко [399] изучали рекристаллизацию наклепанного монокристалла алюминия (чистота 99,5%). Скорость роста новых зерен в деформированную матрицу колебалась в пределах 20 : 1, даже когда зерна были много больше «длины волны» каких-либо нарушений однородности ориентировки, которые, возможно, существуют в матрице. Границы, отделявшие растущие зерна от матрицы, были почти параллельны одни другим (и почти параллельны {111} в деформированной матрице). Поэтому единственная переменная, за счет которой можно отнести наблюдаемую разницу в скоростях, — это разность ориентаций между новым зерном и матрицей. Лякомб и Бергезан [400] наблюдали в рекристаллизованном алюминии маленькие сферические деформированные зерна, целиком заключенные в большие недеформированные зерна такой же или почти двойниковой ориентации. Накопленная энергия и кривизна границ благоприятствовали поглощению такого «охваченного» зерна, однако оно не поглощалось. Поэтому они заключили, что у границ с малым углом или границ, близких к двойниковым, подвижность значительно меньше, чем у границ с большим углом. Бек, Сперри и Ху [401] наносили короткие царапины на образцы деформированного алюминия с очень крупным зерном, так что каждая царапина проходила по одному зерну, и нагревали их до такой температуры, что рекристаллизация проходила только в сильно наклепанных участках вокруг царапин, но не проходила в остальных местах образца. Тогда новые зерна (с самыми разными ориентациями) прорастали в деформированную матрицу, имеющую одну ориентацию, и росли с разными скоростями. Разность ориентаций между наиболее быстро растущим зерном и матрицей была определена для девятнадцати рекристаллизованных зерен, найденных в шести деформированных зернах матрицы. Она была приблизительно эквивалентна повороту на  $40^\circ$  ( $\pm 5^\circ$ ) около оси  $<111>$  матрицы.

Влияние разности ориентаций наблюдалось также при росте зерна в полностью отожженном металле. Ратенау [402] применил термоионный эмиссионный микроскоп, чтобы проследить миграцию при росте зерна в сплаве Ni-Fe. Он наблюдал значительное движение некогерентной границы двойника, в то время как прилегающая когерентная граница заметно не двигалась. Боулс и Боас [403] и Берке [404] нашли, что разность ориентаций, обеспечивающая максимальную скорость миграции при росте зерна в меди, эквивалентна повороту на  $30^\circ$  около оси  $<111>$ . Поскольку изменение скорости миграции в связи с разориентировкой значительно более заметно, чем соответствующее изменение свободной энергии границ зерна, по крайней

мере часть экспериментально наблюдаемых эффектов можно приписать непосредственной зависимости подвижности от разориентировки.

Направление границы также влияет на подвижность. Иногда отдельные кристаллы, целиком заключенные в матрицу вполне однородной ориентации, растут в одних кристаллографических направлениях гораздо быстрее, чем в других [405, 406, 383, 384]. Границы растущего зерна иногда почти параллельны определенным кристаллографическим плоскостям в нем. Это означает, что для данной разности ориентаций эти границы — наиболее медленно мигрирующие. В алюминии такие границы параллельны плоскостям {111} [399, 401], а в хлористом натрии — {100} [391]. Согласно наблюдениям, сделанным для алюминия чистотой 99,5% [405], меди [383] и хлористого натрия [391], с повышением температуры анизотропия роста ослабляется.

Чтобы объяснить зависимость скорости миграции границы зерна от разности ориентаций и направления границы, предполагается [401, 386], что контролирующим механизмом служит диффузия вдоль границы, которая существенно зависит от этих факторов. Кажется, нет других свойств, которые так же сильно зависели бы от разности ориентаций и направления границы.

### 9.3. Механизм миграции

Рассмотрение атомного механизма миграции границ зерна также приводит к выводу, что диффузия вдоль границ зерна определяет механизм процесса. Здесь нужно отметить три особенности:

1. Наиболее вероятно, что места, из которых атомы покидают зерно, — это края недостроенных плоскостей (на рис. 9.2 такие края обозначены буквой X). Наиболее подходящие места для присоединения их к соседнему зерну — это такие же места в этом зерне. Такие места не всегда могут быть напротив друг друга, поэтому должно быть перемещение атомов вдоль границы.

2. Различные кристаллографические плоскости имеют разные атомные плотности. Атомные плотности в параллельных границе плоскостях двух кристаллов будут в общем случае разными. Поэтому, когда граница поглощает часть прилегающей к ней плоскости из кристалла с менее плотной упаковкой, в приграничной плоскости поглощенных атомов будет больше, чем возникло вакансий в прилегающем кристалле. После того как граница войдет в этот кристалл до глубины в несколько межплоскостных расстояний, эта диспропорция точно скомпенсируется за счет большего межплоскостного расстояния, ибо объемные плотности обоих кристаллов равны. Но временный избыток

атомов или вакансий, когда захвачены только одна-две плоскости, приводит, вероятно, к диффузии вдоль границы к положениям с низкой энергией, например к пересекающим границу краевым дислокациям.

3. Если контролирующий процесс — граничная диффузия, то легко представить атомный механизм, по которому наклеп может увеличивать скорость миграции. Одно из следствий наклена — образование вакансий (собираемых, вероятно, в гнезда)<sup>1</sup>. Влияние наклена на скорость миграции, может быть, заключается главным образом в том, что вакансии, захваченные мигрирующей границей из гнезд, разрывают границы и тем ускоряют диффузию (если только граница не избавляется от них, например, отложив их на краевой дислокации, соприкасающейся с ней).

Наклеп создает также винтовые дислокации. Они притягивают границу, по которой возможно проскальзывание [205]. Сила притяжения примерно равна силе, с которой действовала бы дислокация противоположного знака, являющаяся зеркальным отражением первой относительно границы. Эта сила может быть весьма высока, например в 100 раз больше, чем движущая сила от натяжения границ зерна<sup>2</sup>. Благодаря тому, что винтовая дислокация не может легко перемещаться к границе, ее присутствие должно ускорять миграцию. Поскольку в наклепанном металле общее взаимодействие дислокаций пре-

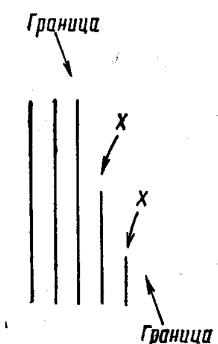


Рис. 9.2. Края недостроенных плоскостей (X) — наиболее подходящие места, из которых атомы покидают зерно

<sup>1</sup> Экспериментальные факты показывают, что одиночные вакансии, которые считаются непосредственным результатом наклена, исчезают при очень низкой температуре (см., например [407]). Однако из рентгенографических наблюдений [408—410] следует, что остаются многочисленные группы вакансий диаметром в несколько атомов, вероятно, потому, что индивидуальные вакансии собираются вместе. Но эти положения желательно подкрепить другими экспериментальными доказательствами.

<sup>2</sup> Когда винтовая дислокация удалена от границы на 100 атомных диаметров, на единицу длины ее действует сила, приблизительно равная  $\frac{Gb}{490\pi}$ , где  $G$  — модуль сдвига, а  $b$  — атомный диаметр.

Допустим, что реакция границы распределена по области шириной 100  $b$ . Тогда эта область притягивается напряжением  $\frac{G}{4 \cdot 10^4 \pi}$ , или около 3 ·

$10^6$  дин/см<sup>2</sup>. Для сравнения можно дать такой пример: поверхностное натяжение в 500 дин/см при радиусе кривизны  $10^{-2}$  см дает движущую к центру кривизны силу в  $5 \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup>.

пятствует их движению, винтовые дислокации должны в целом ускорять миграцию<sup>1</sup>. Созданные наклепом краевые дислокации, не оканчивающиеся на границе, видимо, препятствуют миграции, поскольку между краевыми дислокациями и границами действует отталкивающая сила. Этим, по-видимому, объясняются случаи, когда увеличение наклена (путем изгиба в обратную сторону) мешает миграции [411]<sup>2</sup>.

#### 9. 4. Влияние примесей

Многие факты качественно свидетельствуют о том, что примеси препятствуют миграции границ зерна, но прямых сведений об этом явлении мало. Мюллер [391] исследовал влияние добавок хлористого стронция на скорость миграции границ в поликристаллическом хлористом натрии и нашел, что скорость миграции не только меньше, но и убывает во времени, падая практически до нуля, вместо того, чтобы оставаться во времени постоянной, как в наклепанных материалах.

На температурную зависимость скорости миграции добавки не влияли. Монтариоль с сотрудниками [413] нашел, что после сильного наклена очень чистого алюминия (рафинированного зонным плавлением) при комнатной температуре менее чем за 3 часа проходит рекристаллизация и вырастает крупное зерно. Чтобы получить такой быстрый рост зерна в менее чистом алюминии (например, 99,99%), его надо нагреть значительно выше комнатной температуры. Метцгер и Интретер [196] нашли, что

<sup>1</sup> Допустим, что винтовая дислокация лежит вблизи ребра зерна, параллельно одной из встречающихся по этому ребру граней кристалла и перпендикулярно другой грани. Тогда, если дислокация двигается к параллельной грани, в перпендикулярной грани образуется уступ, подобный спиральной ступеньке, которая, как считают, ускоряет рост кристалла [412]. Этот процесс будет наращивать винтовую дислокацию в кристалл, прымкающий к концу винта, и является потому процессом, посредством которого при рекристаллизации могут создаваться дислокации.

Образовавшийся уступ может способствовать миграции границы в деформированный металл (по такому же механизму, как идет рост кристалла), вряд ли в недеформированный, поскольку это связано с ростом от центра кривизны нового участка границы.

<sup>2</sup> Однако вдоль границы может иметь место быстрая диффузия из участка над дислокацией (т. е. лежащего против избыточной полуплоскости, связанной с краевой дислокацией) к участку под дислокацией. Этим будет исключаться отталкивание между краевой дислокацией и границей. Кроме того, поскольку вдоль краевых дислокаций идет быстрая диффузия (см. гл. VIII), как только граница пришла в соприкосновение с дислокацией последняя может быть быстро уничтожена диффузией. Граница определенно находится в контакте также и с другими дислокациями, и это делает возможным сравнительно быстрый взаимообмен атомами и вакансиями по всей длине каждой из дислокаций, который идет в направлении взаимного уничтожения дислокаций.

при неизменном режиме отжига полученный размер зерна алюминия уменьшается с увеличением содержания железа.

Сдерживающее влияние нерастворимых примесей обусловливается, вероятно, поверхностным натяжением, как это показано на рис. 9. 3. Для простоты принято, что разделяющая зерна граница встречается со сферическим включением под прямым углом; это позволяет считать одинаковыми свободные энергии

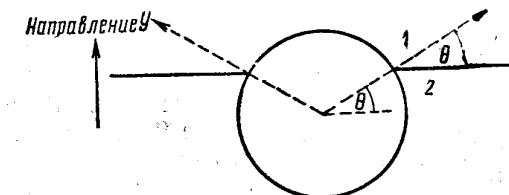


Рис. 9. 3. Сферическое включение, задерживающее миграцию границы (на схеме миграция идет вверх)

поверхностей раздела включения с кристаллом 1 и с кристаллом 2. На границу действует сила, проекция которой на ось *y* будет:

$$B = \pi r \lambda \sin 2\theta, \quad (9.2)$$

где  $\theta$  — угол, показанный на рис. 9. 3. Максимум имеет место при  $\theta = 45^\circ$ , когда  $B = \pi r \lambda$ . Если границу двигает вперед сила больше этой, граница оторвется от включения<sup>1</sup>.

Величиной притяжения между включениями и границами определяется предельная величина зерна, которую можно достичь отжигом (при условии, что форма и размеры включений при этом совершенно не меняются [414]). Если  $f$  — объемная доля беспорядочно распределенных включений (и все они радиуса  $r$ ), то  $1 \text{ см}^2$  границы пересекают  $\frac{3f}{2\pi r^2}$  включений, а общая

<sup>1</sup> Если свободные энергии поверхностей раздела включения с кристаллом 1 и с кристаллом 2 различны, в уравнение (9.2) войдет еще второй член. Пусть эти свободные энергии  $I_1$  и  $I_2$ . Когда граница продвигается вперед на  $\delta y$ , кольцевой участок поверхности включения высотой  $\delta y$  меняет свою свободную энергию с  $I_2$  на  $I_1$ . Площадь этого кольца  $2\pi r \delta y$ , а изменение свободной энергии  $2\pi r \delta y (I_1 - I_2)$ . Созданная этим эффектом сила в направлении *y* будет, следовательно,  $2\pi r (I_1 - I_2)$ , и она суммируется с правой частью уравнения (9.2). В предельном случае, когда  $I_2$  мало и им можно пренебречь, а  $I_1$  величина того же порядка, что и  $\lambda$ ,  $B$ , по-видимому, удваивается. Это возможно в случае образования видманштедтовых выделений (которые, конечно, не будут сферическими). Обратный случай, когда  $I_1$  мало и им можно пренебречь, а  $I_2$  большая величина, является весьма редким, поскольку для этого нужно, чтобы у кристалла 1 была почти точно та же ориентация, что и у кристалла 2, в котором возникло включение.

сила, которую граница должна преодолеть, чтобы начать мигрировать, равна  $\frac{3fB}{2\pi r^2}$ . Движущая сила, обусловленная кривизной границ зерна, будет  $\frac{2\lambda}{R}$  (зерно для простоты считаем шаром радиуса  $R$ ), а максимальное значение  $B$  по уравнению 9. 2 равно  $\pi r \lambda$ . Тогда предельная кривизна

$$R = \frac{4r}{3f}. \quad (9.3)$$

Поскольку  $R$  — функция диаметра зерна (часто  $R$  приблизительно равно диаметру зерна), уравнение 9.3 дает предельную величину зерна  $d$ . При  $f = 0,01\%$  и  $r = 10^{-4}$  см предельный размер будет 1,3 см; при  $r = 10^{-6}$  и том же значении  $f$  этот размер будет 0,013 см. Таким образом, крупные включения, вероятно, не существенны, но мелкие включения ограничивают величину зерна (как, наверное, это имеет место в «мелкозернистых» стальях).

**Тепловое возбуждение не делает** свободной систему из зерен, связанных частицами примесей, поскольку диаметры частиц больше, чем примерно десять межатомных расстояний<sup>1</sup>. Поэтому должен быть определенный верхний предел величины зерна. Но когда зерна малы по сравнению с этим пределом, примеси не должны сильно влиять, поскольку движущая сила роста тогда много больше сдерживающей силы. Однако эксперименты указывают, что примеси могут создавать своего рода «сопротивление трения», которое замедляет миграцию при любых размерах зерна.

<sup>1</sup> Пусть сила, движущая границу вперед, образует некоторый угол  $\theta$  (рис. 9.3), меньший  $45^\circ$ , скажем  $\left(\frac{\pi}{4} - \varphi\right)$ . Тогда, чтобы оторвать границу от одного включения, тепловое возбуждение должно увести границу настолько далеко вперед, чтобы движущая сила превзошла поверхностное натяжение, привязывающее границу к включению. Это осуществляется, когда  $\theta = \frac{\pi}{4} + \varphi$ . Тепловое возбуждение должно доставить свободную энергию, соответствующую новой площади границы и равную

$$\Delta F = \pi r^2 \lambda \left[ \cos^2 \left( \frac{\pi}{4} - \varphi \right) - \cos^2 \left( \frac{\pi}{4} + \varphi \right) \right] = \pi r^2 \lambda \sin 2\varphi. \quad (9.4)$$

Если  $\sin 2\varphi = 0,1$  и  $\lambda = 500$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\frac{\Delta F}{kT} = 1,14 \cdot 10^3$  для  $r = 10^{-6}$  см и 11,4 для  $r = 10^{-7}$  см. Следовательно, если частицы стабильны, тепловое возбуждение может эффективно содействовать освобождению границ только в случаях, когда диаметр частиц не намного больше десяти атомных диаметров.

Бек [416] установил, что в чистом и в загрязненном материале рост зерна во времени, по-видимому, следует разным законам (см. параграф 9.5). Различие свидетельствует об общем снижении скорости миграции в загрязненном материале.

Берке [415] нашел, что время, нужное для достижения зерна определенной величины при отжиге наклепанной альфа-латуни, уменьшается примерно в 20 раз, если перед наклепом металл отжигался при высокой температуре. Он полагает, что высокотемпературный отжиг приводит к коагуляции частиц примесей, и тогда, согласно уравнению (9.3), их влияние не будет иметь места, пока зерно не достигнет больших размеров. Этот опыт натолкнул Берке на мысль, что создается видимость «силы трения», когда включения коагулируют в процессе роста зерна,

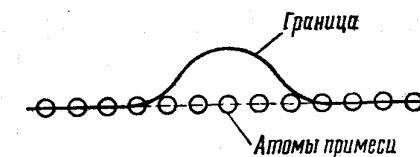


Рис. 9.4.

позволяя тем самым зерну непрерывно увеличиваться. Выделение новых частиц в процессе миграции может влиять так же, как это предполагается для дислокаций при объяснении эффекта Портевена-Лешателье [417], а именно: если миграция границы периодически приостанавливается, то по этой границе может иметь место выделение частиц, способствующее устойчивости границы против дальнейшей миграции.

Было найдено, что местное плавление по границам зерна останавливает миграцию [415]. Это, видимо, связано с тем, что расплавленные участки действуют подобно включениям: они относительно неподвижны, поскольку миграция поверхности раздела жидкой и твердой фаз нарушает местное равновесие между фазами, и требуется дополнительная энергия активации.

Влияние растворимых примесей на миграцию границы сходно, вероятно, с их влиянием на движение дислокаций [51]. Когда при данной температуре атомы растворенных примесей образуют сегрегации по границе, они должны препятствовать миграции, если их диффузия протекает медленнее, чем миграция границы. Это сдерживающее влияние будет не сильным, ибо, согласно уравнению (9.4), тепловое возбуждение может освободить небольшой участок границы от слоя атомов примеси (как показано на рис. 9.4). Тогда граница в целом сможет двигаться вперед за счет граничной диффузии. Атомы примесей мигри-

рут вдоль границы к выгнувшемуся участку, освобождая прилежащие участки границы, которые могут тогда двигаться вперед, и т. д.<sup>1</sup>.

### 9. 5. Сравнение теоретической и экспериментальной скорости миграции

По Коулу, Фелтхэму и Джильяму [420] теоретическая оценка скорости миграции в зависимости от движущей силы для отожженных металлов состоит в следующем. Перенос каждого атома от данного зерна к соседнему связан с продвижением границы в этом месте вперед на расстояние  $b$ . Для осуществления миграции имеется свободная энергия на атом  $\Delta F$ , и она уменьшает энергию активации миграции в одном направлении с  $Q$  до  $Q - \Delta F$ , а в другом — увеличивает ее до  $Q + \Delta F$ . Пусть частота атомных переходов будет  $v$  (в соответствии с представлениями, изложенными выше, перенос одного атома связан более чем с одним атомным переходом, но здесь мы этим пренебрегаем). Тогда скорость миграции

$$v = v b \left( e^{-\frac{Q - \Delta F}{kT}} - e^{-\frac{Q + \Delta F}{kT}} \right).$$

Поскольку  $F \ll kT$  (см. табл. 9. 1), то приближенно

$$v = \frac{2v b \Delta F}{kT} e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (9.5)$$

где  $Q$  теперь энергия активации зернограницевой диффузии, рассчитанная на моль. Согласно сказанному в § 9.3, наклеп не задерживает обратную миграцию. В этом случае множитель 2 отпадает, и

$$v = \frac{v b \Delta F}{kT} e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (9.6)$$

Если использовать значения  $\Delta F$  из табл. 9. 1, частотный множитель  $\frac{(2) \cdot b \Delta F}{kT}$  при 1000° К в отожженных металлах будет

5,7 см/сек, а в наклепанных  $10^3$  см/сек. Значение  $Q$  — то же, что для граничной диффузии, должно быть относительно малым. Например, для зернограницевой диффузии в серебре  $Q$  составляет 20 000 кал/моль (гл. VIII).

<sup>1</sup> Иногда эффекты, обусловленные, по всей видимости, равновесной сегрегацией по границам зерна, при рекристаллизации выявляются скорее, чем при нагреве отожженного материала [153, 418, 419]. Это, по-видимому, оттого, что мигрирующая граница собирает атомы растворенных элементов быстрее, чем они могут поставляться диффузией.

Экспериментальные значения частотного множителя и энергии активации для миграции границ зерна приведены в таблице 9. 2; эта таблица взята у Берке и Тарнбалла [386] (с некоторыми добавлениями и пересчетом). Почти все значения много выше, чем ожидались по теоретическим расчетам.

Один из способов объяснить это расхождение — предположить, что в каждом элементарном акте миграции участвует группа атомов [39, 421, 422]. Это увеличит частотный множитель и энергию активации. Наиболее определено теория такого типа сформулирована Моттом. Он предполагает, что группа из  $n$  атомов одного кристалла «плавится» и затем вновь кристаллизуется на другом кристалле. Эта теория описана в гл. II и дает (см. уравнение 2. 2):

$$v = \frac{2v b}{kT} n \Delta F e^{-\frac{Q}{RT_{пл}}} - \frac{Q}{RT}, \quad (9.7)$$

где  $T_{пл}$  — температура плавления в °К, а  $n$  определяется так, чтобы  $nL$  ( $L$  — скрытая теплота плавления на моль) было равно наблюдаемой энергии активации  $Q$ . Для согласования этого уравнения с представлениями о том, что скорость процесса контролируется диффузией по границе зерна, «плавящаяся» группа атомов должна участвовать и в диффузии<sup>1</sup>.

Однако, наблюдающиеся высокие значения энергии активации могут быть связаны с влиянием примесей. Пусть на рис. 9. 5, где логарифм скорости миграции отложен как функция от  $\frac{1}{T}$ , сплошная линия определяет зависимость для чистого металла.

<sup>1</sup> Если диффузия одиночных атомов по границам зерна и диффузия группами — разные процессы и физически возможны оба, преобладать будет более быстрый. Это означает, что наиболее вероятно преобладание группового процесса при высоких температурах и одиночного движения — при низких. Сравнение уравнений (9.6) и (9.7) показывает, что коллективный процесс быстрее при температурах выше  $T'$ , величина которой определяется из соотношения

$$\frac{T'}{T_{пл}} > 1 - \frac{Q_2}{Q_3}, \quad (9.8)$$

где  $Q_2$  и  $Q_3$  — энергии активации для уравнений (9.6) (процесс одиночных переходов) и (9.7) (процесс коллективных переходов) соответственно; член с  $n$  достаточно мал (менее 1/10 от левой части), так что им можно пренебречь. Тогда наблюдаемая энергия активации должна возрастать с температурой; такая тенденция действительно иногда наблюдается [415]. Кроме того, в работе Мюллера на хлористом натрии наблюдалось резкое увеличение  $Q$  с температурой, а скорость роста определялась уравнением

$$v = Ae^{-\frac{Q_1}{RT}} + Be^{-\frac{Q_2}{RT}}. \quad (9.9)$$

Таблица 9.2  
Экспериментально измеренные величины  $A$  и  $Q$  для уравнения скорости миграции  $v = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$

Материал	Интервал температур, °C	Деформация (относительное сужение) %	$A$ , см/сек	$Q$ , ккал/моль	Источник
<i>Первичная рекристаллизация</i>					
Al (вероятно 99,5%) . . . . .	425—540	4	$4,5 \cdot 10^7$	34,0	[423]
Al 99,99% . . . . .	310—370	{ 5,1 15 2,8 }	{ $1,5 \cdot 10^{16}$ $1,5 \cdot 10^{14}$ $2,6 \cdot 10^{16}$ }	{ 59,0 55,0 61,5 }	[392]
«Двумерная» рекристаллизация . . . . .	360—425	{ 20 4,4 6,5 }	{ $1 \cdot 10^{14}$ $3 \cdot 10^{18}$ $1 \cdot 10^{18}$ }	{ 51,5 72 65 }	[393]
Al 99,65% . . . . .	360—425	1000 Г/мм <sup>2</sup>	$9 \cdot 10^{11}$	59	[424]
Каменная соль . . . . .	650—770	4000 Г/мм <sup>2</sup>	$4,2 \cdot 10^8$	32	[424]
	400—520	4000 Г/мм <sup>2</sup>	$1 \cdot 10^3$	14,5	
	320—400	4000 Г/мм <sup>2</sup>	$2 \cdot 10^{10}$	43,8	
Cu . . . . .	300—360	{ 10 12 14 }	{ $5 \cdot 10^9$ $5 \cdot 10^7$ — }	{ 39,6 34,2 44,0 }	[425]
Cu . . . . .	25—125	99	—	[426]	
Cu „бескислородная, высокой проводимости“ . . . . .	200—250	99,7	—	29,9	[427]
Cu (спектрально чистая) . . . . .	40—140	98	—	22,4	[428]
Кремнистое Fe . . . . .	740—800	7	$1,7 \cdot 10^{11}$	73,0	[429]
Ni—Fe . . . . .	500—600	98	—	56,5	[429]
W . . . . .	1627—1927	Тянутая проволока	$1,75 \cdot 10^8$	110	[430]
<i>Рост зерна</i>					
$\alpha$ -латунь (технической чистоты) . . . . .	450—700	$5,31 \cdot 10^5$	60	[431]	
$\alpha$ -латунь (высокой чистоты) . . . . .	450—850	$R$	40	[415]	
$\alpha$ -Fe . . . . .	—	$0,3$	110	[432]	
$\gamma$ -Fe . . . . .	840—970	$R$	30	[420]	
<i>Вторичная рекристаллизация</i>					
Ag . . . . .	433—533	$2 \cdot 10^3$	28,0	[433]	
Cu „бескислородная высокой проводимости“ . . . . .	900—1000	$10^{11}$	73	[434]	
Cu (спектрально чистая) . . . . .	{ 500—520 580—600 }	{ $10^{23}$ $2,5 \cdot 10^5$ }	{ 95 29,4 }	[435]	

Если при низких температурах существуют частицы выделений, растворяющиеся при высоких температурах, получаем пунктирную кривую. Когда же частицы выделений появляются в промежуточном интервале температур и вновь растворяются при высоких температурах, измеренные значения будут укладываться на кривую, показанную точками. Определения скорости миграции, проводимые обычно в довольно узком интервале температур, могут дать неверные значения энергии активации и частотного множителя. На самом же деле скорости миграции, приводимые разными авторами, различаются меньше, чем можно было ожидать по приведенным значениям энергии активации и частотного множителя. На рис. 9.6 приведены, например, соотношения между скоростью миграции и температурой, найденные для наклепанного алюминия тремя группами авторов. В каждом из исследований сделаны измерения при температуре около 400° С, и при этой температуре скорости миграции укладываются в интервал шириной 3 : 1. В то же время найденные в этих работах значения энергии активации и частотного множителя меняются в диапазоне 2 : 1 и  $10^{12} : 1$  соответственно. Берке [415] нашел энергию активации роста зерна в технической латуни 70/30, равную 60000 кал/моль, а в той же латуни, но высокой чистоты  $Q = 40000$  кал/моль. Эти результаты подтверждают мнение, что приводимые значения частотного множителя и энергии активации могут быть ошибочно завышены. Высокую кажущуюся энергию активации можно получить также в результате обработки экспериментов по изучению роста зерна — в зависимости от того, как интерпретировать полученные данные. Пусть радиус кривизны границ равен диаметру зерна  $d$ . Тогда скорость увеличения размеров зерна

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \frac{A}{d} e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (9.10)$$

Постоянная  $A$  связана с частотным множителем

$$\frac{2\pi b}{kT} \cdot \frac{2\lambda b^3}{R}$$

[получен подстановкой  $\Delta F$  из (9.1) в уравнение (9.5)] через коэффициент, зависящий от соотношения пути миграции и приращения величины зерна; коэффициент должен быть примерно равен единице. Интегрирование (9.10) дает

$$d = \sqrt{2A} \cdot \sqrt{t \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}} \quad (9.11)$$

Это теоретическое уравнение связывает величину зерна и время; обработка экспериментальных данных дает подобный результат:

$$d = \alpha t^m e^{-\frac{H}{RT}} \quad (9.12)$$

Приводимые значения  $m$  меняются от 0,056 [415] до 0,60 [436], в то время как теоретическое значение в уравнении (9.11)  $m = 0,5$ . Факты показывают, что  $m \approx \frac{1}{2}$ , когда препятствия для миграции слабы или отсутствуют. Значение  $m = \frac{1}{2}$  было найдено также для роста ячеек в мыльной пене [437], которая в данном случае является идеализированной моделью металла, не имеющего помех для миграции границ. Те немногие случаи, когда  $m$  для металлов несколько превышает  $\frac{1}{2}$ , можно приписать, вероятно, какому-то эффекту, подобному растворению включений при росте зерен. Поэтому мы полагаем, что для чистых металлов  $m = \frac{1}{2}$ , а при наличии включений  $m$  может быть меньше  $\frac{1}{2}$ . Когда  $m < \frac{1}{2}$ ,  $\frac{dd}{dt}$  в уравнении (9.10) убывает быстрее, чем  $\frac{1}{d}$ . Это значит, что  $A$  убывает с увеличением  $d$  (если полагать  $Q$  постоянным). Величина  $Q$ , рассчитанная по измерениям роста зерна, зависит либо от времени, либо от диаметра зерна — смотря по тому, с чем связывать уменьшение  $A$ . Если это уменьшение связывать со временем, то, считая  $A = \frac{B}{t^n}$ , получим вместо уравнения (9.11)

$$d = \sqrt{\frac{2B}{1-n} e^{-\frac{Q}{2RT}}} t^{\frac{1-n}{2}} \quad (9.13)$$

Если устанавливать связь с диаметром зерна, то подстановка  $A = \frac{B}{d^n}$  дает

$$d = \left[ (n+2)B \right]^{\frac{1}{n+2}} \left[ t \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \right]^{\frac{1}{n+2}} \quad (9.14)$$

Энергию активации определяют (из данных о росте зерна), измеряя время  $t_1$  и  $t_2$ , нужное для достижения заданной величины зерна при разных температурах. Полученная таким образом величина есть экспериментальное значение  $H$  в уравнении (9.12). Допускается, что имеет место уравнение типа (9.14), где показательная функция и время возводятся в одну и ту же степень: поэтому  $\ln \frac{t_1}{t_2}$  пропорционален  $Q$ , так что и  $H = Q$ . Если, однако, пользоваться уравнением (9.13), то  $\ln \frac{t_1}{t_2}$  пропорционален  $\frac{Q}{1-n}$  и  $H = \frac{Q}{1-n} = \frac{Q}{2m}$ .

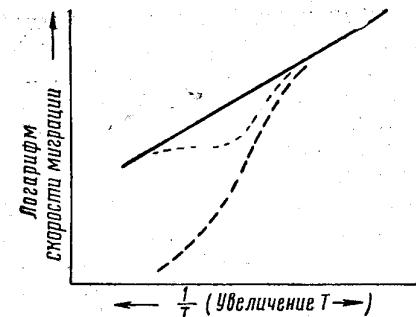


Рис. 9.5. Влияние выделений на скорость миграции

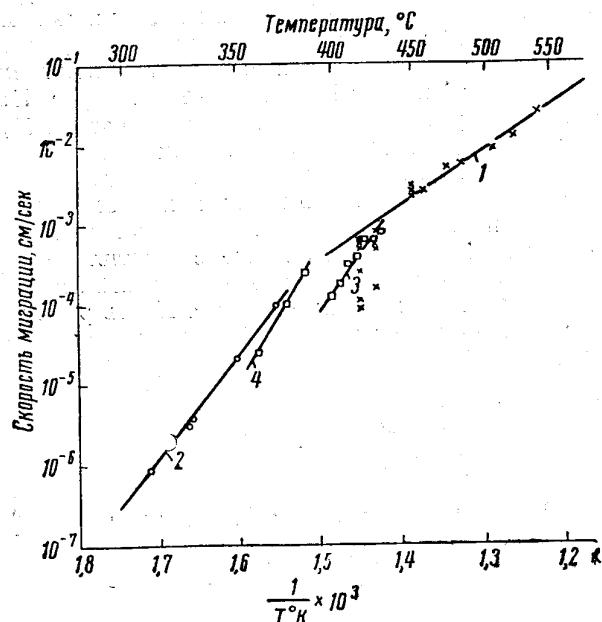


Рис. 9.6. Сопоставление результатов для скорости миграции, полученных различными авторами на наклепанном алюминии:

1—Корнфельд и Павлов, 1937 г.,  $\delta = 4\%$ ; 2—Андерсон и Мел, 1945 г.,  $\delta = 5,1\%$ ; 3—Эйххоф и Люкке, 1952 г.,  $\delta = 4,4\%$ ; 4—Эйххоф и Люкке,  $\delta = 6,4\%$

Отсюда, если физический процесс соответствует уравнению (9.13), использование уравнения (9.14) дает значение  $H$  в  $\frac{1}{2m}$  раз больше действительной величины. Например, при  $m = 1/10$  рассчитанная таким образом активация будет  $5Q^1$ . Пересчет этим способом опубликованных данных дает обычно порядок величины энергии активации, ожидаемый для диффузии по границам зерна. Например, Миллер [438], проводя эксперименты с промышленными сталью, получал значения  $H$  от 90000 до 140000 кал/моль. Пересчет его результатов таким методом дает значения от 15000 до 39000 кал/моль, что хорошо согласуется с найденным Коулом, Фелтхэмом и Джильямом [420] для эвтектоидной углеродистой стали значением 30000 кал/моль (в их экспериментах в начальной стадии роста зерна  $t$  было равно  $1/2$ ).

Тарнбалл [439] показал, что обычно получаемые энергии активации достаточно компенсируются высокими частотными множителями, чтобы можно было принять более низкое значение энергии активации — такого порядка, как ожидается для зерно-энергии миграции границы зерна.

Таблица 9.3

Сравнение измеренных скоростей миграции границ зерна с теоретически рассчитанными

Металл	Температура °C	Наблюданная скорость см/сек	Рассчитанная скорость см/сек		Источник
			a	b	
Al (первичная рекристаллизация)	400	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	40	[423]
	400	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,4	[392]
	400	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	[393]
Al (вторичная рекристаллизация)	500	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	1,37	[433]
	900	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	[434]
Fe γ (рост зерна)	900	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	[420]

ции, действительно измеренные и рассчитанные для тех же условий с использованием (a) теории одиночных переходов (уравнение

<sup>1</sup> На такое влияние  $m$ , не равного  $\frac{1}{2}$ , было указано П. Фелтхэмом в частном сообщении.

(9.5) и (9.6) и (b) теории группового процесса (уравнение 9.7) [440].

Теория одиночных переходов часто дает скорости миграции одного порядка с экспериментальными значениями. Это наводит на мысль, что в изученном диапазоне температур она в основном правильна. Теория группового процесса (уравнение 9.7) обычно дает значения гораздо большие экспериментальных.

## 9. 6. Рекристаллизация

### а. ПЕРВИЧНАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Первичная рекристаллизация определяется как рекристаллизация из наклепанного состояния. Общепринято считать, что она происходит путем образования зародышей новых зерен и их последующего роста. Иногда считают [424, 422], что это один и тот же процесс (на том основании, что для обоих процессов была найдена одинаковая энергия активации) и единственное различие между ними в том, что зарождение — это рост до наименьшего микроскопически обнаружимого размера зародыша, а рост — это рост свыше этого размера. Экспериментально измеряемое время образования зародышей обязательно включает время, затраченное на рост до обнаружимых размеров. Однако прямолинейная экстраполяция кривой роста в функции времени из области видимых зародышей к нулевому размеру отсекает на оси времени положительный отрезок [424], который, по-видимому, характеризует инкубационный период, а значит, и особый физический процесс образования зародышей.

Первое требование к зародышу: его границы должны быть подвижны. Это требование может оказаться важным для теории, по которой зародышами служат блоки, образованные при полигонизации [441, 442], ибо часто границы блоков мигрируют медленно. Эффективным может быть только зародыш, границы которого подвижны. Однако, если зародыш настолько мал, что движущая сила, созданная границы натяжением, сравнима с движущей силой, связанный с энергией деформации при накле-  
пе, то вначале направление миграции будет определяться величиной зародыша, а успешность дальнейшего развития процес-  
са — тем условием, что зародыш должен быть большим по срав-  
нению со своими соседями. Нет никаких причин, по которым центры вполне выросших зерен были бы свободны от напряже-  
ний; наоборот, есть некоторые рентгенографические доказа-  
тельства существования напряжений в центре рекристаллизованных зерен [443].

Зерна, растущие из разных зародышей, в конце концов сталкиваются, после чего одни увеличиваются за счет других. Этую

стадию рекристаллизации называют «рост зерна»<sup>1</sup>. Предельно достигимая величина зерна ограничивается четырьмя факторами:

1. Включения (см. § 9, 4).
2. Блокированные узлы (см. гл. IV).
3. Преимущественная ориентация после рекристаллизации. Границы тогда будут с малыми углами и весьма мало подвижны.
4. В листах — толщина листа [436, 415].

Зерно перестает расти сразу после того, как распространится на всю толщину листа, потому что осуществляемое здесь равновесие натяжений границ зерна в двух измерениях достигается легче, чем в трех. При равенстве всех натяжений устойчивой будет, например, любая система из упакованных без пустот шестигранных призм с углами, равными 120°. Для трех измерений известна только одна равновесная упаковка (из идентичных кубооктаэдров Кельвина), и вероятность осуществления этой единственной упаковки должна быть незначительной.

#### 6. ВТОРИЧНАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

В процессе роста отдельные зерна могут поглощать соседние и становиться гораздо крупнее среднего зерна. Это явление известно под названием вторичной рекристаллизации, другие его названия: огрубление, аномальный рост зерна, прерывистый рост зерна. Наиболее изученным, хотя и не самым типичным примером, является, вероятно, огрубление, идущее в раскисленных алюминием сталях около 1100°.

Движущей силой для вторичной рекристаллизации является свободная энергия границ зерна<sup>2</sup>, так как никакой другой силы нет. Огрубление происходит, когда обычный рост замедляется из-за упоминавшихся в разделе «а» процессов блокировки. Поэтому оно должно быть вызвано границами, которые либо не подвержены действию процессов блокировки, либо в ходе процесса вновь становятся свободными. Установлено два случая, когда имеет место огрубление [444]. Один случай — когда достигнута предельная величина зерна, допускаемая распределением включений, но температура такова, что включения медленно растворяются и коагулируют. В конце концов граница перестает быть блокированной, и в результате одно из прилегающих к ней зерен растет. При этом увеличиваются силы, оттягивающие другие границы того же зерна от удерживающих их включений, и т. д. Чтобы объяснить образование очень крупных «вторичных кри-

<sup>1</sup> В нашей терминологии — «собирательная рекристаллизация». Прим. ред.

<sup>2</sup> Это подтверждается данными табл. 9.3: скорость миграции при вторичной рекристаллизации дает величины соответствующего порядка.

сталлов», полагают, что скорость высвобождения границ мала по сравнению со скоростью их миграции, так что лишь немногие зародыши огрубления станут свободными за то время, пока зерно распространится на весь образец. Величина зерна после огрубления определяется числом зародышей огрубления, поэтому в образцах, вырезанных из листа, она не зависит от толщины.

Особенно ясно иллюстрируется это положение данными рис. 9.7, полученными для сплавов Al-Mn [445]. В образцах, отожженных при 650° (выше границы растворимости), обнаруживается нормальный рост зерна до предельной величины, несколько большей, чем толщина листа (обозначена пунктиром). Отжиг образцов при 625° (ниже границы растворимости) дает нормальный рост зерна до меньшей предельной величины, устанавливаемой, по-видимому, нерастворившимися частицами соединения Al-Mn. Спустя некоторое время наступает огрубление (штрих-пунктирная линия). Оно произойдет, когда в достаточной степени пройдет процесс растворения и коагуляции частиц. При еще более низкой температуре огрубление за время эксперимента не наблюдается.

Другой случай, когда возможно огрубление, — это преимущественная ориентация после рекристаллизации. Границы будут тогда границами с малым углом; их подвижность так же, как и движущая сила миграции, мала. Если только несколько зерен совсем иной ориентации каким-то образом вырастут достаточно большими по сравнению с окружающими, они смогут расти столь быстро, что будут поглощать матрицу раньше, чем ее зерна смогут заметно подрасти.

Один из возможных механизмов образования зародышей вторичной рекристаллизации предложен Нильсоном [446]. Он высказал предположение, что два смежных кристалла, случайно имеющих достаточно сходную ориентацию, сливаются, образуя

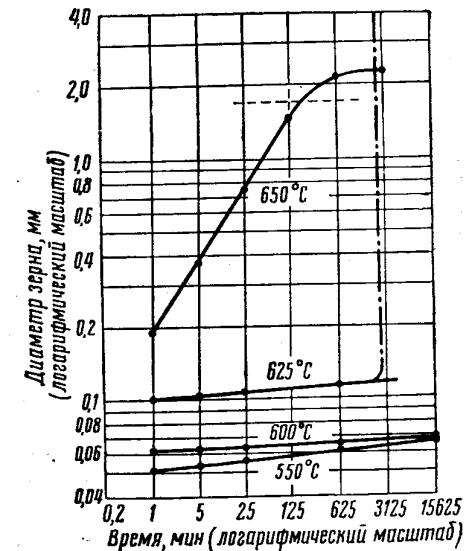


Рис. 9.7. Нормальный рост зерна и огрубление в сплавах Al-Mn [445]

один большой кристалл. Он, вероятно, будет больше окружающих кристаллов и поэтому станет, видимо, поглощать их.

#### в. ТЕКСТУРЫ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Часто преимущественная ориентация, созданная наклепом, при рекристаллизации сменяется другой преимущественной ориентацией. По более ранней теории [447] текстура рекристаллизации определяется тем, что зародыши такой преимущественной ориентации образуются раньше других. Некоторым доказательством этого служит то, что полигонизация деформированных монокристаллов алюминия зависит от направления растяжения; быстрее всего она в кристаллах, ориентированных так же, как в текстуре прокатанного листа [448] (если направление растяжения считать параллельным направлению прокатки). По более новой теории «ориентированного роста» [449] образовываться могут зародыши многих ориентаций, а выявляются после рекристаллизации те, которые росли наиболее быстро. Поскольку скорость миграции зависит от разности ориентаций между матрицей и растущим кристаллом (§ 9. 2), текстура рекристаллизации определяется направлением быстрейшего роста в текстуре наклепанной матрицы. Наиболее четко эти представления подтверждены в работах Бека, Сперри и Ху; они нашли для алюминия (§ 9. 2), что обеспечивающая быстрейший рост разность ориентаций между новым кристаллом и наклепанной матрицей соответствует приблизительно повороту на  $40^\circ$  около оси  $\langle 111 \rangle$ , и такая же разница найдена между преимущественными ориентациями в наклепанном и отожженном алюминии. Против новой теории есть одно возражение [447]: зависимость скорости миграции от разности ориентаций недостаточно резкая, чтобы относить за ее счет разницу в текстурах рекристаллизации. Это возражение, наверное, отчасти теряет силу, если зародыши всех ориентаций образуются в одном и том же месте — вероятно, там, где имеется очень сильный местный наклеп. Кристаллы появляются из каждого такого места, и видны только кристаллы такой ориентации, которые образуются и растут наиболее быстро.

Огрубление в ориентированно рекристаллизованной матрице дает опять другую преимущественную ориентацию. Соотношение ориентаций для алюминия и меди вновь соответствует повороту примерно на  $40^\circ$  около оси  $\langle 111 \rangle$ . Разности ориентаций между текстурами наклена и рекристаллизации, а также рекристаллизации и огрубления равны; поэтому после огрубления будет та же ориентация, что и в исходной текстуре наклена, если повороты были около одной и той же оси, но в разных направлениях. Однако, как нашли Бек и Ху [444], в алюминии повороты, связывающие текстуры наклена и рекристаллизации и рекристалли-

зации и огрубления, не всегда бывают около той же оси  $\langle 111 \rangle$ . Отсюда они заключили, что огрубление не получает свою ориентацию от фрагментов исходной структуры наклена, сохранившихся после рекристаллизации; вместо этого они предложили объяснять явление ориентированным ростом.

#### 9. 7. Миграция при ползучести

Миграция границ зерен при ползучести [450, 451, 288] наблюдается даже когда принятые меры, чтобы стабилизировать структуру и сделать ее устойчивой против обычного роста зерна [452]. Этот эффект может быть либо от миграции, вызванной деформацией (т. е. от миграции, движимой пластической деформацией ползучести, подобно миграции, описанной в параграфе 9. 1), либо от миграции, вызванной давлением скопившихся у границ дислокаций [276], либо от обеих этих причин. Измерения на алюминии [440] (чистота 99,98%) дают для миграции этого типа кажущуюся энергию активации, примерно на 9000 кал/моль большую, чем для проскальзывания по границе зерна.

#### 9. 8. Миграция границы между фазами

В этом случае одна фаза растет за счет другой, и движущей силой миграции может быть свободная энергия реакции. Свободная энергия фазового превращения на атом много больше свободной энергии границы зерна, поэтому сама по себе кривизна границы не является важным фактором. Однако отношение свободной энергии границы зерна к свободной энергии фазового превращения определяет размер наименьшего устойчивого зародыша новой фазы.

Фазовое превращение в чистом металле не связано с изменением состава. Физическим процессом, контролирующим скорость миграции, и в этом случае будет, по-видимому, диффузия по границам зерна. Когда изменяется и состав, обязательна объемная диффузия. Поскольку этот процесс медленнее зернограничной диффузии, он и будет контролирующим фактором. Это положение качественно обсуждалось Карпентером и Робертсоном [453] и полуколичественно — Зинером [454], который указал, что диффузия к кристаллу новой фазы или от него будет тем быстрее, чем круче выпуклость границы. Это экспериментально подтвердил Ратенау [402], изучавший  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  превращение в сплаве Fe-Si. Он заметил также, что часто при фазовом превращении в направлении  $\alpha \rightarrow \gamma$  две идущие навстречу одна другой через  $\alpha$ -фазу границы  $\alpha/\gamma$  могут остановиться или повернуть в сторону. Объясняя это, Ратенау указывает, что, поскольку  $\gamma$ -фаза содержит меньше кремния, чем  $\alpha$ -фаза, из которой она образуется, кремний скапливается перед фронтом растущего  $\gamma$ -зерна. На-

блюдаемое поведение границ связано с тем, что вытесненный кремний как бы зажат между двумя сближающимися γ-зернами.

### 9. 9. Колебания границ зерна

Поскольку границы зерна обладают натяжением и эффективной массой, они будут вибрировать, когда достаточно высокая температура допускает необходимое движение атомов. Колебания будут вызываться, например, тепловым возбуждением. Если считать границу эквивалентной цилиндрической оболочке диаметра  $l$ , частота колебаний низшей формы будет [455]:

$$f = \frac{2,4}{\pi l} \sqrt{\frac{\lambda}{\rho}}, \quad (9.15)$$

где  $\lambda$  — натяжение границы зерна, а  $\rho$  — эффективная масса на единицу площади. Если считать, что  $\rho$  равна массе 1 см<sup>2</sup> моноатомного слоя атомов меди, т. е.  $1,68 \cdot 10^{-7}$  г, а  $\lambda = 500$  дин/см, получим  $f \approx 4 \cdot 10^6$  герц. Чтобы колебания осуществлялись свободно, частота перехода атомов из одного положения в другое должна быть несколько выше. При энергии активации перехода в 20000 кал/моль она станет большей при температуре немногого выше 400° С.

Чтобы оценить амплитуду колебаний, представим, что малый участок границы выпятился в полусферу радиуса  $r$ . Свободная энергия границы зерна увеличилась на  $(2\pi r^2 - \pi r^2)\lambda = \pi r^2 \lambda$ . Вероятность наличия такого бугорка на данной малой площадке в интервале в одну секунду будет  $v e^{-\frac{\pi r^2 \lambda}{kT}}$  где  $v$  — частота атомных колебаний. Бугорки с  $\pi r^2 \lambda > 50 kT$  мало вероятны. Если принять это за предельное значение, то при  $\lambda = 500$  эрг/см<sup>2</sup> и  $T = 1000^\circ$  К получим  $r \approx 3 b$  ( $b$  — диаметр атома). Поэтому при 1000° К граница претерпевает местные колебания на  $\pm 3 b$ .

## Глава X ТЕЧЕНИЕ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

В ранней работе Розенгайна, описанной в гл. I, качественно показано, что при повышенных температурах отдельные кристаллы поликристалла могут скользить один по другому. Описанные в гл. II теории Мотта и Ке объяснили и такое поведение, и предполагаемую узость границ. В последнее время явление проскальзывания изучалось количественно, эти исследования описаны ниже. Использовались метод Ке<sup>1</sup> (измерение свойств, на которые влияет проскальзывание) и метод прямого измерения на предварительно отполированной поверхности.

### 10. 1. Теория эксперимента типа Ке

Модель, из которой исходит теория [457—459], показана на рис. 10. 1, а. Предполагается, что кристалл 1 скользит по кристаллу 2 и вызывает этим в кристаллах 3 и 4 противодействующие напряжения у концов границы. Если приложенное напряжение не слишком высоко, в кристаллах 3 и 4 возникают только упругие искажения; с увеличением смещения противодействующее напряжение возрастает и в конце концов останавливает скольжение. Отсюда есть три следствия.

1. Поскольку (если говорить о макроскопических измерениях) деформация от граничного скольжения складывается с упругой деформацией, эффективный модуль поликристалла меньше модуля упругости отдельного зерна.

2. Должна быть совершена работа против сил «вязкости» границы, которая и обнаруживается как внутреннее трение. Величина этой совершенной работы меняется с температурой. При высоких температурах сопротивление незначительно, а потому работа его преодоления пренебрежимо мала. При очень низких

<sup>1</sup> Под методом Ке здесь понимается метод, в котором проводятся испытания на ползучесть при кручении или с крутильными колебаниями. Другие авторы, например Сноек [456], проводили такие эксперименты раньше Ке, но Ке первый использовал крутильную установку в обоих вариантах для изучения скольжения по границам зерна. Поэтому будет исторически оправдано в излагающей этот вопрос главе называть описанный метод его именем.

температурах пограничный слой замерзает, никакого проскальзываия не происходит, и рассеяние энергии снова отсутствует. При промежуточных температурах, однако, некоторое проскаль-

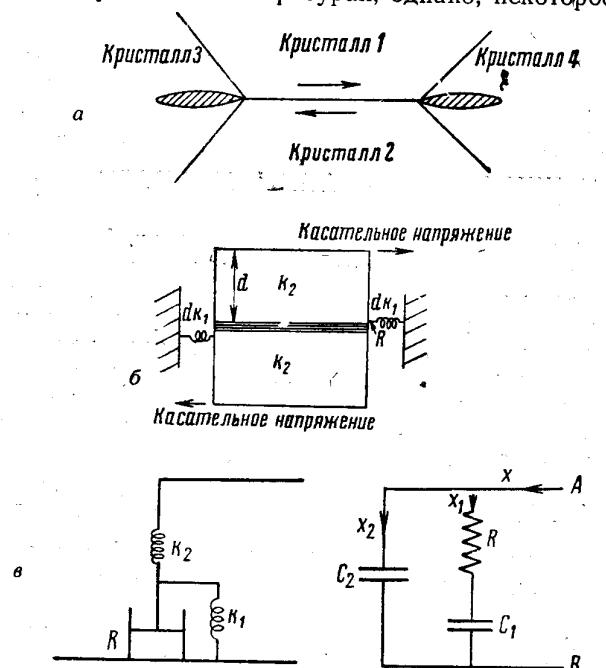


Рис. 10.1.

а) Модель, из которой исходит Зинер. Путь проскальзываия  $p$   
б) Эквивалент рис. (а)

$$G_u \equiv k_2; G_r = \frac{dk_1 k_2}{dk_1 + k_2}.$$

Путь проскальзываия  $p$ .  
 $\frac{p}{C_1}$  — заряд на  $C_1$ , упругий сдвиг — заряд на  $C_2$ .  
в) Электрический эквивалент рис. (б).

$$G_u = \frac{1}{C_2}; G_r = \frac{1}{C_1 + C_2};$$

$\frac{p}{C_1}$  — заряд на  $C_1$ , упругий сдвиг — заряд на  $C_2$ .  
 $G_u$  — нерелаксированный модуль.  
 $G_r$  — полностью релаксированный модуль

зывание имеет место, а пренебречь этим сопротивлением нельзя — совершается ощутимая работа. Следовательно, должен быть пик рассеяния энергии при некоторой промежуточной температуре.

3. Дополнительная деформация от проскальзываия по границам в соответствующих испытаниях проявляется как ползучесть. Если созданные в кристаллах 3 и 4 напряжения чистоупругие, эта деформация ползучести полностью снимается после снятия нагрузки.

Созданное в препятствиях касательное напряжение пропорционально пути проскальзываия, и потому пройденный к концу скольжения путь пропорционален также расстоянию между препятствиями (если только деформация преград чистоупругая). Поэтому, когда единственными препятствиями являются ребра зерен, величина эффектов 1 и 3 не зависит от величины зерна (если только последнее меньше диаметра образца): если величина зерна уменьшается в  $n$  раз, то в  $n$  раз уменьшится и путь скольжения, но границ зерен будет в  $n$  раз больше, так что общее количество скольжения не меняется.

Однако эффективный модуль меняется с величиной зерна, если в качестве узлов торможения действуют другие препятствия вдоль границ зерна, а расстояние между ними не меняется пропорционально величине зерна. Если узлы торможения располагаются с шагом  $l$ , а диаметр зерна  $d$ , то эффекты от проскальзываия пропорциональны  $\frac{l}{d}$ .

Модель на рис. 10.1, а эквивалентна схеме 10.1, б, а также схеме с пружиной и демпфером на рис. 10.1, в и электрической цепи рис. 10.1, г. Как на рис. 10.1, а вязкое сопротивление на каждом свободно скользящем участке длиной  $l$  пропорционально  $l$ , так и на рис. 10.1, в и г  $R$  пропорционально  $l$ . Из модели с пружиной и демпфером, аналогичной рис. 10.1, в, Зинер [459] рассчитал соотношение между эффективным модулем, внутренним трением и обратимой ползучестью. Характеристическими величинами служат нерелаксированный модуль  $G_u$  (наблюдаемый при температурах слишком низких для того, чтобы шло какое-нибудь граничное проскальзываие) и полностью релаксированный модуль  $G_r$  (наблюдаемый при столь высоких температурах, что за время эксперимента граничное проскальзываие осуществляется в полной мере). Соотношения между  $G_u$ ,  $G_r$  и постоянными на рис. 10.1, а-г даны под рисунком.

Соотношение между путем проскальзываия одного кристалла по другому  $p$  и модулем можно вывести из рис. 10.1, б следующим образом. Положим, что зерна будут кубами со стороной  $d$ , см, а в направлении, показанном стрелкой, прикладывается касательное напряжение  $\sigma$ . Тогда упругий сдвиг цепи из  $x$ -зера должен быть

$$\frac{x \sigma d}{k_2},$$

где  $k_2$  — модуль сдвига зерна. На  $x$  зерен имеется  $(x-1)$  границ. Если средний путь скольжения по каждой границе  $p$ , то, принимая границы наклоненными к оси приложенного касательного напряжения в среднем на  $45^\circ$ , имеем полный сдвиг

$$\frac{x\sigma d}{k_2} + (x-1) \frac{p}{\sqrt{2}}.$$

Когда  $x \gg 1$ , сумма сдвигов в кристаллах и по границам равна  $x \left( \frac{\sigma d}{k_2} + \frac{p}{\sqrt{2}} \right)$ . Если  $k$  — наблюдаемый в действительности модуль, то

$$\frac{\sigma d}{k} = \frac{\sigma d}{k_2} + \frac{p}{\sqrt{2}},$$

что дает

$$p = \sqrt{2} \sigma d \left( \frac{1}{k} - \frac{1}{k_2} \right). \quad (10.1)$$

В приложении в конце этой главы выведена серия аналогичных соотношений для цепи на рис. 10.1, г. Выделяются два случая:

1. Приложенное переменное напряжение вызывает в системе колебания с частотой  $\frac{\omega}{2}$ . Для этого случая получается:

$$p = \frac{\sqrt{2} \sigma d (G_r^{-1} - G_u^{-1})}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} = \frac{2\sigma d Q^{-1}}{G_u (1 - Q^{-1})}; \quad (10.2)$$

$$v = \frac{dp}{dt} = \frac{\sqrt{2} \sigma d \omega (G_r^{-1} - G_u^{-1})}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}; \quad (10.3)$$

$$G_\omega = \frac{G_r (1 + \omega^2 \tau^2)}{1 + \frac{G_r}{G_u} \omega^2 \tau^2}; \quad (10.4)$$

$$Q^{-1} = \frac{(G_u - G_r) \omega \tau}{(G_u + G_r) \omega^2 \tau^2}, \quad (10.5)$$

где  $G_\omega$  — наблюдаемый при частоте  $\frac{\omega}{2\pi}$  эффективный модуль, определенный здесь как отношение напряжения к деформации, совпадающей по фазе с напряжением;

$\tau$  — время релаксации системы при постоянном напряжении. Оно эквивалентно  $RC_1$  и пропорционально длине свободно скользящего участка границы  $l$ ;

$Q^{-1}$  — внутреннее трение или затухание. Оно равно деформации, сдвинутой по фазе от напряжения на  $90^\circ$ , деленной на деформацию, совпадающую по фазе с приложенным напряжением<sup>1</sup>. При  $\omega\tau=1$  оно имеет максимум.

Когда  $\omega$  очень мало,  $G_\omega = G_r$ , а уравнение (10.2) идентично уравнению (10.1). Скорость изменения  $G_\omega$  с  $\omega$  максимальна при  $\omega\tau=1$ .

2. Напряжение либо прикладывается внезапно (здесь соответствующая упругая деформация происходит мгновенно, но за ней следует ползучесть с убывающей скоростью, либо по границам зерна идет проскальзывание), либо оно снимается внезапно после того, как деформация ползучести завершилась (здесь упругий возврат мгновенный, а за ним следует возврат ползучести). Скорость ползучести убывает в обоих случаях по экспоненте, но с разными постоянными времени. Выражения, связанные  $p$  и время, даются уравнениями (10.в) и (10.г) в приложении.

Эти уравнения связывают  $p$ ,  $G_u$ ,  $G_r$  и  $Q^{-1}$ , но не определяют их абсолютных величин. Зиннер [458], однако, получил независимое выражение релаксированного модуля  $G_r$  через другие упругие свойства материала. Поскольку зерна близки к сферическим, для упрощения задачи Зиннер допускает, что полную релаксацию по всем границам математически можно представить, положив, что никакие касательные напряжения не передаются через сферическую поверхность с диаметром, равным среднему размеру зерна. Пусть ось  $z$  будет осью нагружения, а  $X_x$ ,  $Y_y$  и  $Z_z$  — напряжения вдоль  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. Исходим из однородного упругого тела, не содержащего поверхностей релаксации. Задача решается в три этапа:

1. Пусть произведенная деформация  $U_1$  соответствует однородному напряжению  $Z_z$ .  $X_x$  и  $Y_y$  равны нулю.  $U_1$  состоит из продольного удлинения  $\frac{Z_z}{E}$  ( $E$  — модуль Юнга) и поперечного пуассона сжатия  $\frac{v Z_z}{E}$  ( $v$  — коэффициент Пуассона).

2.  $U_1$  дает касательные напряжения на любой сферической поверхности. Произведем поэтому деформацию  $U_{II}$ , чтобы нейтрализовать эти касательные напряжения на поверхности сферы с диаметром, равным среднему диаметру зерна  $d$ .

3. Поскольку  $U_{II}$  вносит напряжения  $X_x$  и  $Y_y$ , произведем деформацию  $U_{III}$ , нейтрализующую их в среднем (по объему — *перев.*). Чтобы избежать появления на сферической поверхности

<sup>1</sup> Обозначение  $Q^{-1}$  взято из электроники, где оно представляет затухание колебательного контура.

диаметра  $d$  новых касательных напряжений,  $U_{III}$  должно быть гидростатическим растяжением. Определение деформации

$$U = U_I + U_{II} + U_{III}$$

будет решением задачи, ибо эта деформация соответствует продольному напряжению  $Z_z$  без результирующих поперечных напряжений и обеспечивает отсутствие касательных напряжений на сферической поверхности диаметра  $d$ .  $U_I$ ,  $U_{II}$  и  $U_{III}$  можно рассчитать и получить  $U$ . По этому  $U$  рассчитывается средняя плотность энергии деформации  $W$  и  $\bar{Z}_z$  — среднее напряжение вдоль оси  $z$ . Релаксированный модуль  $E_r$  получается тогда из соотношения

$$E_r = \frac{\bar{Z}_z^2}{2W}.$$

Найдено, что релаксированный модуль

$$E_r = \frac{E_u(7+5\nu)}{2(7+\nu-5\nu^2)}, \quad (10.6)$$

где  $E_r$  и  $E_u$  означают релаксированный и нерелаксированный (соответственно) модуль Юнга. Для соответствующего релаксированного модуля сдвига  $G_r$  Ке дает [27]

$$G_r = \frac{2G_u(7+5\nu)}{5(7-4\nu)}. \quad (10.7)$$

Допущение о полной релаксации касательных напряжений на сферической поверхности связано с завышением истинной величины релаксации, а потому ведет к заниженной оценке  $G_r$ . Соответствующая поправка, вероятно, мала. Но если проскальзывание остановлено препятствиями, расположенными более плотно, чем ребра зерен,  $\frac{G_u - G_r}{G_u}$  сокращается примерно в отношении  $\frac{l}{d}$ , где  $l$  — среднее расстояние между препятствиями (или  $\frac{l^2}{d}$  — см. ниже), и это может быть существенным исправлением.

Из заданного уравнением (10.7) отношения  $\frac{G_r}{G_u}$  для многих металлов найдено  $\frac{G_r}{G_u} \approx \frac{2}{3}$ . Пользуясь этим, можно из уравнений (10.2) и (10.5) или из данного в приложении (10.г) рассчитать максимальные значения  $r$  и  $Q^{-1}$ .

Если, например, воспользоваться уравнением (10.2) и принять

$\frac{G_r}{G_u} = \frac{2}{3}$  и  $G_u = 2,7 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup> (модуль сдвига, обычно принимаемый для алюминия), то расстояние  $r$ , на которое одно зерно скользит по другому, получается около 5 Å. Подстановка  $\frac{G_r}{G_u} = \frac{2}{3}$  в уравнение (10.4) дает  $G = 0.8 G_u$  при  $\omega t = 1$ , т. е. при частоте, соответствующей максимуму  $Q^{-1}$ .

## 10. 2. Результаты, полученные в экспериментах по Ке

Из материала, предназначенного для испытаний, приготавливается проволока. Ее подвешивают вертикально, и снизу к ней прикрепляют горизонтальный брус, чтобы получился крутильный маятник. Размеры проволоки и бруса выбраны так, чтобы получить удобную частоту собственных колебаний порядка 124. Действующий модуль пропорционален квадрату частоты, поэтому его относительная величина легко определяется. Внутреннее трение определяют, измеряя отношения амплитуд последовательных колебаний, когда маятник свободно колеблется. Касательное напряжение поверхности проволоки при максимальном закручивании обычно составляет несколько десятков грамм на 1 мм<sup>2</sup>\*. Эксперимент другого типа заключается в приложении к проволоке крутящего момента и измерении следующей за начальной упругой деформацией ползучести при кручении как функции времени или в измерении возврата деформации ползучести после снятия напряжения.

Согласно предшествующей теории, определяемые в этих экспериментах величины, а именно —  $G_\omega$ ,  $Q^{-1}$  и кривые ползучести — не зависят от таких деталей эксперимента, как размеры

\* Осевые напряжения от груза маятника обычно в несколько раз больше максимального касательного напряжения от скручивания. Значит, колебания около нулевого среднего напряжения имеют место только для тех немногих границ, которые параллельны оси проволоки, а для многих границ напряжение даже не может менять знак. После полного цикла, включающего нагрев до достаточно высокой температуры, иногда наблюдается остаточное удлинение образца, вызванное осевым напряжением, но тем не менее осевые напряжения обычно несущественны, так как увеличение осевого напряжения в несколько раз почти не влияет на получаемые результаты [460, 462]. Кроме того, данные опытов с горизонтальным медным стержнем при электромагнитном возбуждении (так что не было никаких нежелательных одноосных напряжений) [419] были в хорошем согласии с экспериментами на медном стержне с крутильным маятником [462]. Если правильно допущение, что у расположенных вдоль границ зерна препятствий имеют место только упругие деформации, то осевые напряжения не должны давать никакой разницы в изменении модуля и внутреннего трения или в обратимой ползучести при кручении. По-видимому, наблюдаемое иногда остаточное удлинение происходит главным образом при температурах выше той, где имеет место пик  $Q^{-1}$ , хотя обсуждаемые далее факты указывают, что небольшое удлинение может быть еще при температурах вблизи этого пика.

проводолки или инерционный грузик. Это ясно для  $G_u$  и кривых деформации — времени, поскольку они зависят прямо от отношения деформации проскальзывания к упругой. Это очевидно также и для  $Q^{-1}$ , если вспомнить, что  $Q^{-1}$  есть отношение деформации, сдвинутой по фазе на  $90^\circ$ , к деформации, совпадающей по фазе с напряжением. Предельные значения этих величин не зависят, таким образом, от величины зерна образца, поскольку, если размеры зерна увеличиваются, уменьшение числа границ точно компенсируется увеличением пути проскальзывания по каждой из них.

Сопротивление проскальзыванию (а с ним и время релаксации) сильно изменяется с температурой. Частота и время релаксации в уравнениях (10.2)–(10.5) всегда перемножаются, поэтому изменение температуры эквивалентно изменению частоты в чрезвычайно широком интервале, но экспериментально изменение температуры осуществляется проще. Поэтому значения модуля  $Q^{-1}$  определяют в функции температуры.

#### a. СОГЛАСИЕ С ТЕОРИЕЙ

В ряде случаев экспериментальные данные довольно удовлетворительно совпадают с теоретическими расчетами. На рис. 10.2 приведены первые (по времени) данные Ke [27] об изменении с температурой  $\frac{G_r}{G_u}$  и  $Q^{-1}$  в алюминии. Наблюдается резкое уменьшение  $\frac{G_r}{G_u}$  при той же температуре, что и пик  $Q^{-1}$ . Эти результаты типичны и для других металлов. Для алюминия наблюдается хорошее количественное соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями отношения  $\frac{G_r}{G_u}$  и деформации ползучести. Подстановка в уравнение (10.7)  $v=0,35$  (значение коэффициента Пуассона для Al) дает  $\frac{G_u - G_r}{G_u} = 0,36$ , в то время как согласно рис. 10.2 выше температуры быстрого изменения  $G$  экспериментально обнаружено приблизительно не меняющееся значение около 0,33. Полная деформация ползучести, выраженная в долях упругой деформации, должна быть  $\frac{G_u - G_r}{G_r}$ , т. е. для алюминия 0,56; экспериментальное значение около 0,5. Кроме того, представляется правильным связывать обсуждаемые эффекты с границами зерна, поскольку на монокристаллах не обнаруживается ни резкий спад модуля с повышением температуры, ни наблюдался у поликристаллов пик внутреннего трения. На рис. 10.2 нанесены результаты для монокристаллов алюминия [27], показывающие

монотонное изменение с температурой. Монотонные кривые дают также монокристаллы<sup>1</sup> железа, меди и серебра и некоторых их сплавов, хотя на поликристаллических образцах обнаруживаются ожидаемые эффекты [462–465]. Также нет на монокристалльных образцах и деформации и возврата ползучести, имеющих место в поликристаллах [27, 462, 464, 465, 466].

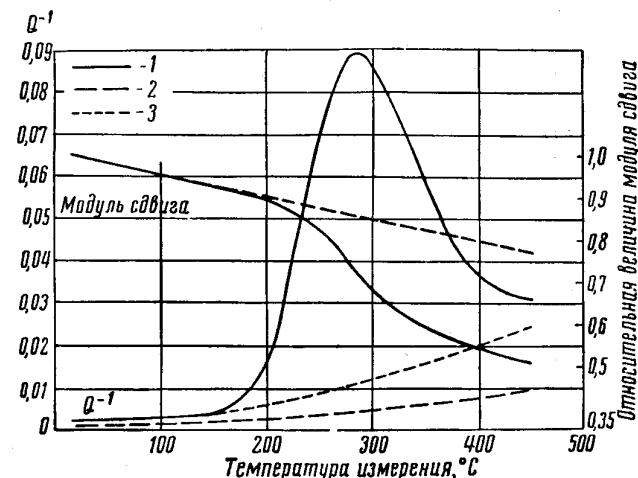


Рис. 10.2.  $Q^{-1}$  и относительный модуль сдвига для Al 99,99% (Ke):

1 — поликристалл; 2 — монокристалл; 3 — фон внутреннего трения [по оценке, см. параграф 10.2 (г)]

Теоретическое истолкование подтверждается, далее, тем, что по всем трем эффектам (по релаксации модуля, внутреннему трению и деформации ползучести) получается один и тот же температурный коэффициент времени релаксации [27]; так и должно быть, если в каждом из этих эффектов участвует один и тот же релаксационный процесс. Найдено, что эту температурную зависимость можно выразить экспонентой

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{H}{RT}}, \quad (10.8)$$

где  $H$  — кажущаяся энергия активации.

Но существуют два главных пункта расхождения с элементарной теорией. Эксперименты указывают, что вместо рассмат-

<sup>1</sup> Стого говоря, не монокристаллы, а проволочные образцы, имеющие в сечении только одно зерно. В таких экспериментах их поведение подобно монокристаллам.

риваемого в теории одного времени релаксации в действительности имеет место чрезвычайно широкий диапазон времен релаксации.

На рис. 10.3 и 10.4 нанесены рассчитанные для одного времени релаксации значения  $\frac{G_\omega}{G_r}$  и  $Q^{-1}$  (соответственно) в функции отложенного по оси абсцисс  $\lg \omega t$ ; поскольку  $\tau$  меняется с температурой, это эквивалентно построению в функции температуры при неизменной частоте. На рис. 10.5 нанесена в функции времени деформация ползучести, рассчитанная для

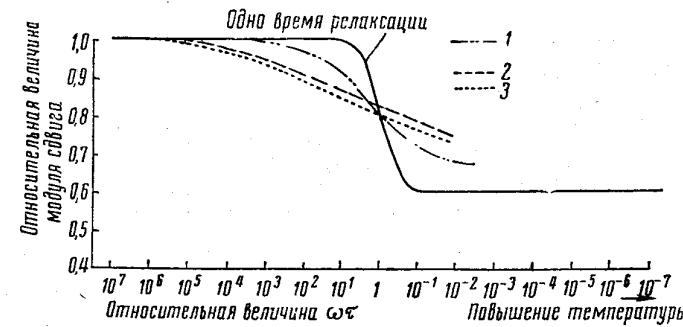


Рис. 10.3. Изменение  $\frac{G_\omega}{G_r}$  с  $\omega t$ :  
1 — Al (по [27] и [467]); 2 — Cu (по [465]); 3 — Al + 1.62% Mg (по [467])

одного времени релаксации. На рисунках приведены также экспериментальные кривые<sup>1</sup>, показывающие, что изменения растягиваются на более широкий интервал  $\omega t$  или времени, чем это следует из простейшей теории. Например, на рис. 10.3 и 10.4 изменения в алюминии растягиваются на интервал  $\omega t$ , в  $10^4$  раз больший, а в меди и сплавах Al-Mg — в  $10^6$  раз больший, чем для одного времени релаксации. Эти цифры определяют действительный диапазон времен релаксации в материале. Хотя эти диапазоны и велики, они кажутся приемлемыми, если иметь в виду, что время релаксации зависит от температуры через энергию активации. Вполне логично ожидать, что с изменением несопряженности решеток по границе эта энергия активации может меняться на небольшую величину, необходимую для получения наблюдаемого диапазона времен релаксации: для алюминия нужны колебания в  $\pm 4000$  кал/моль от экспериментально оп-

<sup>1</sup> Экспериментальные значения  $Q^{-1}$  на рис. 10.4 представляют разность между действительным значением и интерполированным фоном (пунктирная линия на рис. 10.2).

ределенной энергии активации в 32000 кал/моль [27]; для сплава Al-Mg — отклонения в  $\pm 9000$  кал/моль от экспериментального значения в 54000 кал/моль [467]. По-видимому, определяющими

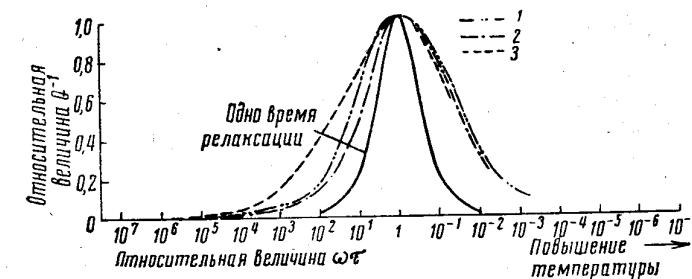


Рис. 10.4. Изменение  $Q^{-1}$  с  $\omega t$ . Экспериментальные кривые за вычетом фона внутреннего трения, т.е. собственно зернограничный пик:

1 — Al (по [27]) и Ag (по [464]); 2 — Cu (по [462]); 3 — Cu (по [465])

мая экспериментально энергия активации — наиболее широко распространенное среди множества границ значение.

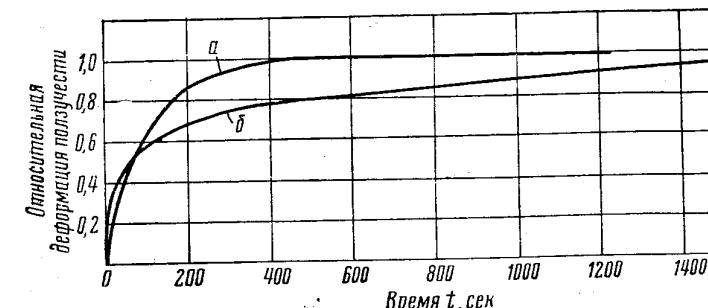


Рис. 10.5. Деформация ползучести в функции времени:

а — одно время релаксации (ползучесть =  $1 - e^{-100}$ ); б — Al при 200° (Ke)

Вследствие такого распределения времен релаксации при любой температуре возле пика  $Q^{-1}$  не все, а только часть границ будет находиться в условиях, соответствующих сильному рассеянию энергии. По одним проскальзывающие протекают уже слишком легко, тогда как другие еще слишком жесткие. Поэтому значение пика  $Q^{-1}$  ниже, чем при одном времени релаксации. Эксперимент подтверждает это: для самого высокого из

найденных до сих пор пиков внутреннего трения  $Q^{-1} = 0,08$ . Такой пик имеет место в чистом алюминии, для которого  $\frac{G_r}{G_u} = \frac{2}{3}$ ; соответствующее же значение  $Q^{-1}$  при одном времени релаксации по уравнению (10.5) равно 0,2<sup>1</sup>. На отношение  $\frac{G_r}{G_u}$  это, конечно, не влияет, но переход от  $G_u$  к  $G_r$  более постепенный, чем предсказывают по одному времени релаксации. Подобным же образом и ползучесть распределяется на много большее время, хотя часть ее, связанная с границами с низкой энергией активации, протекает быстро.

Эксперименты по ползучести приводят к мысли о дальнейшем изменении простейшей теории: у вершин зерен, а может быть и у других препятствий наряду с упругой имеет место некоторая пластическая деформация. В экспериментах при любой скорости деформации при температурах в области пика  $Q^{-1}$  не будет асимптотически приближаться к пределу, как это предсказывала теория. Поскольку приложены касательные напряжения в несколько десятков грамм на 1  $\text{мм}^2$ , т. е. не намного ниже предела текучести монокристалла при комнатной температуре, концентрация напряжений у вершин зерна сможет вызвать пластическую деформацию зерен. Харпер<sup>2</sup> наблюдал, что напряжение 7,5  $\text{Г/мм}^2$  вызывает в бикристалле меди медленное неизтухающее проскальзывание по границе зерна. Это говорит о том, что малые приложенные напряжения могут преодолевать упругое сопротивление препятствий проскальзыванию. Хотя в бикристаллах и нет никаких углов зерна, можно предполагать наличие вдоль границы неровностей, которые будут действовать до некоторой степени подобно вершинам зерна.

Теория указывает метод обобщенного представления результата для  $Q^{-1}$  и  $G_u$ . Согласно уравнениям (10.4) и (10.5)  $G_u$  и  $Q^{-1}$  зависят от произведения частоты на время релаксации, т. е., если учесть уравнение (10.8), то это произведение будет (частота)  $\times \tau_0 e^{\frac{H}{RT}}$ .

Величина  $\tau_0$  пропорциональна величине зерна (если нет других существенных препятствий проскальзыванию, кроме вершин зерна). Отсюда, когда  $Q^{-1}$  или  $\frac{G_r}{G_u}$  строится в функции произведения

$$(\text{частота}) \times (\text{величина зерна}) \times e^{\frac{H}{RT}}, \quad (10.9)$$

<sup>1</sup> Кестер, Бангертом и Лангом [468] обнаружили, что высота пика внутреннего трения в меди с уменьшением размеров зерна увеличивается, и предполагают, что с измельчением зерна увеличивается диапазон времен релаксации.

<sup>2</sup> Частное сообщение.

для всех частот и размеров зерна должна получаться одна кривая. Ке [469] нашел, что параметр (10.9) дает хорошую корреляцию, но Стэрр с сотрудниками [467] нашли, что корреляция лучше для параметра

$$(\text{частота}) \times (\text{величина зерна})^{1.86} \cdot e^{\frac{H}{RT}}.$$

Осложнения возникают, по-видимому, от различий в термической обработке, нужной для получения зерна разной величины.

#### 6. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ЧИСТЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В табл. 9.1 собраны значения  $Q^{-1}$ , энергия активации ( $H$ ) и  $\frac{G_r}{G_u}$  для чистых металлов. Значение пика  $Q^{-1}$  для алюминия более чем вдвое превышает соответствующие величины для любого другого металла (за исключением железа, для которого величина пика составляет около двух третей соответствующего значения для алюминия). Наблюдаемая разница может отчасти объясняться тем, что в других металлах времена релаксации размыты шире, чем в алюминии (см. рис. 10.3 и 10.4, например для меди). Вероятно, для других металлов и значения  $\frac{G_u - G_r}{G_u}$  также меньше, чем для алюминия. В этом трудно быть уверенным, ибо зачастую сомнительно, доведен ли эксперимент до достаточно высокой температуры, чтобы обеспечить полную релаксацию, и до достаточно низкой температуры, чтобы получить надежную температурную зависимость  $G_u$ , которую можно экстраполировать на высокие температуры для определения  $G_r$ . Однако из известных значений  $\frac{G_r}{G_u}$  нет ни одного, которое было бы столь низким, как у алюминия (около двух третей). Это указывает на то, что расстояния между препятствиями проскальзыванию во всех металлах меньше, чем в алюминии, а это значит что определяемое расстояние обусловлено либо впадинами в границах зерна, либо частицами выделений, которые также будут снижать пик  $Q^{-1}$ . В пользу этого говорит обнаруженный Кестером, Бангертом и Лангом [468] следующий факт: наклеп рекристаллизованной меди понижает пик внутреннего трения; после обжатия на величину более 10% этот пик вообще нельзя обнаружить. Это указывает на то, что холдная деформация делает границы шероховатыми и препятствует проскальзыванию.

Своеобразный результат получен Маршем и Холлом [470] на золоте: на кривой  $Q^{-1}$  в функции температуры был двойной пик.

Два пика наблюдались у чистого материала, но не у загрязненного; их относительная «мощность» зависела от температуры отжига. Марш и Холл предполагают, что двойной пик был результатом наличия двух преимущественных ориентаций и, таким образом, границы зерна делились на две группы, различавшиеся по несопряженности решеток, а поэтому и по энергии активации скольжения.

Таблица 10.1

Величина  $Q^{-1}$ , энергия активации ( $H$ )  
и  $\frac{G_r}{G_u}$  из экспериментов по Ке

Металл	Суммарный пик $Q^{-1}$	Чистый* пик $Q^{-1}$	$H$ для пика, кал/моль	$\frac{G_r}{G_u}$	Источник
Al (99,991%) . . . . .	0,09	0,08	32 000	0,67	[469]
Cu (99,99%) . . . . .	0,048	0,032	—	—	[40]
Cu «бескислородная высокой проводимости» . . .	0,027	0,022	33 000	—	[462]
Cu (99,998%) . . . . .	0,048	0,035	37 000	—	[465]
Cu (электролитическая, 99,7%) . . . . .	—	от 0,053 до 0,013**	32 000	—	[468]
Ag (спектрально чистое)	0,014	0,004	22 000	—	[464]
Au (99,998%) . . . . .	{0,032 0,033}	{0,026 0,022}	{34 500 58 000}	≈ 0,8	[470]
Fe (пурон) . . . . .	0,064	0,049	85 000	—	[463]
Mg . . . . .	0,056	0,036	—	≈ 0,75	[460]
Sn (химически чистое 99,99%) . . . . .	0,0023	0,0015	19 000	≈ 0,86	[461]

\* См. §10.2 (г).

\*\* Снижается с увеличением размеров зерна.

### в. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Кажется очевидным, что частицы выделений, которые в процессе проскальзывания не перерезаются, должны скреплять кристаллы. Тогда скольжение происходит в промежутках между частицами. Если среднее расстояние между частицами  $l$ , то на каждую частицу приходится напряжение, рассчитанное на площади  $l^2$ , и в уравнениях (10.1) — (10.9) параметр  $d$  (равный величине зерна) должен быть заменен на выражение (константа  $\times l^2$ ). В результате  $\frac{G_u - G_r}{G_u}$  уменьшится в отношении

константа  $\times l^2$ . Примерно на тот же множитель должно [по уравнению (10.5)] сократиться значение пика  $Q^{-1}$ . Если подставить в выражение (10.9) вместо величины зерна значение (константа  $\times l^2$ ), то температура, при которой имеет место пик  $Q^{-1}$  и быстрое падение  $G_u$ , должна также понижаться.

Есть доказательства, что такие эффекты происходят в связи с наличием частиц выделений. Ке [460] нашел, что добавление к чистому алюминию примесей понижает высоту пика  $Q^{-1}$  и его температуру (прочие условия оставались неизменными). Пирсон [462] обнаружил такое же различие между чистой медью и медью, насыщенной кислородом при нагревании на воздухе. Гиббонс [471] нашел большую разницу между кривыми внутреннего трения двух образцов железа высокой чистоты, полученных разными методами. Кривые Пирсона для чистой меди и для меди, насыщенной кислородом, приведены на рис. 10.6\*.

Соответствующее влияние примесей на температуру и высоту пика  $Q^{-1}$  не согласуется с простейшей моделью. Для меди, насыщенной кислородом, пик имеет место при 227°C по сравнению с 300° С для чистой меди. Используя выражение (10.9) и значение  $H = 33000$  кал/моль для связанный с пиком  $Q^{-1}$  энергии активации (см. табл. 10.1), получаем отношение

$$\frac{\text{константа} \times l^2}{d} = \frac{1}{60}.$$

Экспериментальное значение  $\frac{G_u - G_r}{G_u}$  может сократиться в отношении, близком к приведенному, но высота пика  $Q^{-1}$  составляет еще одну треть от значения для бескислородной меди. Подобное же различие во влиянии примесей на модуль и на внутреннее трение нашел Ке. Отношение, рассчитанное из наблюдавшегося смещения пика  $Q^{-1}$  по температуре, для насыщенной кислородом меди [40] было 1 : 12, а пик  $Q^{-1}$  уменьшился только в отношении 1 : 4; для технического алюминия [460] (алюминий 2 S) при сравнении с чистым эти цифры были соответственно 1 : 13 и 1 : 3.

Судя по данным, приведенным на рис. 10.6, объяснение может быть в том, что примеси сильно сокращают действующий диапазон времен релаксации, вероятно, потому, что сужается действующий диапазон энергий активации.

\* Ни в одном из перечисленных сообщений нет таких данных металлографического анализа, которые могли бы подтвердить предположения о наличии выделений по границам зерна; однако в экспериментах Пирсона оксидные выделения, вероятно, существовали, поскольку растворимость кислорода в меди достаточно низка.

Далее,  $\frac{G_u - G_r}{G_u}$  — функция  $\int_0^\infty Q^{-1} d\tau$  (т. е. площади под кривой  $Q^{-1}$ , когда по оси абсцисс, где отложено время релаксации  $\tau$ , шкала линейная). Такое построение чрезвычайно растягивает кривую по сравнению с обычным графиком, когда по оси абсцисс отложена температура. Если действующий диапазон времен релаксации намного сокращается, сильно уменьшается находящаяся под кривой площадь, а значит и  $\frac{G_u - G_r}{G_u}$ , без того, чтобы примерно столь же сильно снизился пик  $Q^{-1}$ .

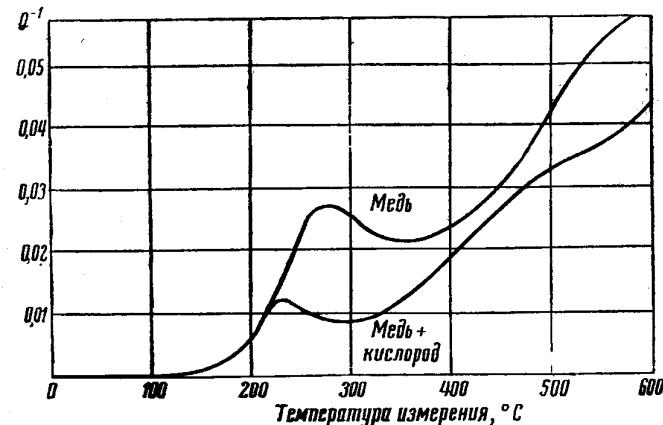


Рис. 10.6. Изменение внутреннего трения для меди и для меди, насыщенной кислородом (Пирсон)

Отсюда вывод: внутреннее трение может быть более тонким индикатором релаксационных эффектов, чем изменение модуля.

Было найдено, что легирование, осуществляемое в пределах твердого раствора, подавляет пик  $Q^{-1}$ , характерный для чистого металла, и дает новый пик при более высокой или более низкой температуре. Пример (по Пирсону) приведен на рис. 10.7, где пунктирная кривая показывает изменение  $Q^{-1}$  с температурой меди, а сплошная кривая — для твердого раствора Cu-Ge. С увеличением содержания легирующего элемента первоначальный пик не сдвигается плавно к новой температуре, а постепенно убывает по высоте при неизменной температуре. В это время равномерно растет высота второго пика, а соответствующая ему температура с увеличением содержания легирующего элемента несколько понижается. Легирующий элемент явно подавляет первоначальную релаксацию

и вызывает новую. Пирсон для ряда элементов, добавляемых к меди [462] и серебру [464], во всех случаях нашел такой эффект. Было достаточно добавить приблизительно 1% (атомн.) растворенного элемента, чтобы полностью подавить пик чистого металла. Как показывает нижняя кривая рис. 10.7, новый пик практически устраняется, если зерно вырастет до размера, когда оно становится одной величины с диаметром проволочного образца. Поэтому Пирсон заключил, что новый пик тоже обусловлен зернограницыми явлениями. Кроме того, чем больше разница в атомных диаметрах, тем эффективнее влияет растворенный элемент. Это находится в согласии с представлением, что определяющим фактором является концентрация по границам зерна. Ке [419] нашел, что висмут в меди дает новый пик при более низкой температуре, чем в чистой меди. Пик чистой меди не устранился, но снижался примерно до трех четвертей от своего значения в чистом металле, наверное потому, что из исследовавшихся концентраций висмута максимальная была всего 0,003% (атомн.). Старр с сотрудниками [467] изучали влияние нескольких элементов (в количествах, растворимых при температурах эксперимента) на величину  $\frac{G_w}{G_u}$

в алюминии. Отношение  $\frac{G_w}{G_u}$  не выявляет влияния малых добавок столь чувствительно, как  $Q^{-1}$ ; этим можно объяснить, почему Старр и др. не нашли (кроме экспериментов с магнием) практически никаких эффектов. Магний был един-

\* Ке на своих сплавах Cu-Bi измерял не только  $Q^{-1}$ , но и  $\frac{G_r}{G_u}$ , и хотя на кривых  $Q^{-1}$  в функции температуры эффекты были вполне четкими, они не были явно заметны на кривой  $\frac{G_r}{G_u}$  в функции температуры.

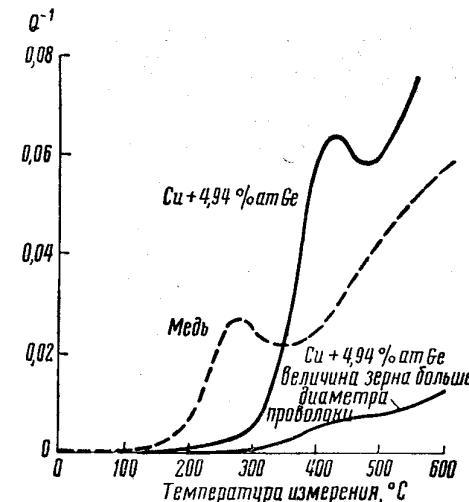


Рис. 10.7. Влияние растворимого легирующего элемента (Пирсон)

ственным элементом, добавки которого составляли более 1% (атомн.), и он обладал наибольшей для изучавшихся элементов разницей в атомных диаметрах. Влияние магния заключалось, как показано на рис. 10.3, в сильном расширении полосы релаксации (что увеличивало измеряемую энергию активации) и, как видно, в сдвиге вверх температуры точки перегиба  $\frac{G_r}{G_u}$  (соответствующей температуре пика  $Q^{-1}$ ). Эти результаты могут быть связаны с наличием нового релаксационного процесса, температурный интервал которого перекрывает первоначальную релаксацию настолько, чтобы не наблюдалось двух отдельных пиков.

#### г. ФОН РЕЛАКСАЦИИ

Обсуждавшиеся до сих пор зернограницевые эффекты накладываются на фоновый релаксационный процесс, который проявляется при температурах выше пика  $Q^{-1}$  в виде нового подъема внутреннего трения и продолжающегося непрерывного спада  $\frac{G_u}{G_r}$ . Новый подъем внутреннего трения показан на рис. 10.6 и 10.7. Короткий пунктир на рис. 10.2 представляет попытку интерполировать фон внутреннего трения на область пика  $Q^{-1}$ \*. В фон релаксации существенный вклад могут давать процессы в объеме зерна, поскольку, как показывают кривые рис. 10.2, их влияние явно наблюдается и в монокристаллах. Кроме того, эффекты фона и в моно- и в поликристаллических образцах усиливаются холодной деформацией. Так же влияют и частицы выделения в поликристаллических образцах. Когда пик от зернограницевого скольжения подавляется примесями, фон внутреннего трения заметно не меняется [460]. Однако фон внутреннего трения в монокристалле, видимо, всегда, как и на рис. 10.2, будет меньше, чем в соответствующем поликристалле. Это согласуется с предположением Зинера [459], по которому одной из причин возникновения фона внутреннего трения служит пластическая деформация у вершин зерен, вызванная концентрацией напряжений по концам скользящей границы.

#### д. ВЯЗКОСТЬ ГРАНИЦ ЗЕРНА

Если под действием касательного напряжения  $S$  кристаллы, прилегающие к границе толщиной  $t$ , двигаются одни отно-

\* В табл. 10.1 дано суммарное и чистое значение пика  $Q^{-1}$ , полученное вычитанием интерполированного фона внутреннего трения.

сительно других со скоростью  $v$ , то эффективная вязкость границы зерна

$$\eta = \frac{St}{v}.$$

Если подставить  $v = \frac{dp}{dt}$  из уравнения (10.3), получим\* при  $\omega t = 1$

$$\eta = \frac{G_u t}{\omega d \left( \frac{G_u}{G_r} - 1 \right)}. \quad (10.10)$$

В формулу входит величина  $\omega$ , при которой имеет место пик внутреннего трения или наибольшее крутое падение  $\frac{G_u}{G_r}$ .

Определенное таким образом значение  $\eta$  при данной температуре можно экстраполировать к точке плавления, пользуясь энергией активации зернограницевого скольжения:

$$\eta_T = \eta_0 e^{-\frac{H}{RT}}. \quad (10.11)$$

Ке [27] впервые указал на имеющую большое значение близость этих экстраполированных значений к вязкости жидкости вблизи точки плавления. Это подтверждает представления о сходстве между границей с большим углом и слоем жидкости толщиной в несколько атомов; в табл. 10.2 приведены некоторые сопоставления. (Вязкость границ зерна рассчитана по уравнению (10.10) в допущении, что толщина границы зерна  $t = 3$  атомным диаметрам, а  $\frac{G_u}{G_r}$  имеет приближенное теоретическое значение 1,5).

Как указывалось в гл. II, этот результат послужил основанием для математической разработки модели «островков». Однако предсказанные этой теорией действующие скорости проскальзывания значительно выше выведенных при обработке экспериментальных данных Ке. Предсказания «островковой» модели можно сопоставить с результатами опытов на крутильном маятнике следующим образом: скорость проскальзывания  $v$  связана с приложенным напряжением и температурой  $T$  через множитель пропорциональности  $A$ :

$$v = A \sigma e^{-\frac{H}{RT}}. \quad (10.12)$$

\* Ке [460] дает приближенное выражение  $\eta = \frac{G_u t}{8df}$ , где  $f = \frac{\omega}{2\pi}$ . Поскольку он принимает толщину границы равной 1 атомному диаметру, его формула дает  $\eta$  примерно в 8 раз меньше рассчитанного из уравнения (10.10), в котором  $t$  равно 3 атомным диаметрам.

Таблица 10.2

Сравнение вязкости жидкости и вязкости границы зерна вблизи точки плавления

Металл	Вязкость, пузы		Источник
	граница зерна	жидкость	
Al . . . . .	0,08	0,06	[ 27]
Sn . . . . .	0,03*	0,02	[461]
Cu . . . . .	0,18	0,034	[462]
Ag . . . . .	0,005	0,037**	[464]

\* Оценка по формуле Ке (см. примечание на стр. 255) при толщине границы в 3 атомных диаметра.  
\*\* Оценка по уравнению Андраде [472].

Для островковой модели значение  $A$  по уравнению (2.1) будет:

$$A = \frac{2\omega b^4 n}{kT} e^{-\frac{nL}{kT_{пл}}} \quad (10.13)$$

(Обозначения объясняются в гл. II;  $nL = H$ , где  $H$  — экспериментально определенная энергия активации). В эксперименте Ке при температуре пика внутреннего трения  $T_1$ , где  $\omega t = 1$ , скорость проскальзывания дается уравнением (10.3) в виде:

$$v_{T_1} = \frac{\sigma \omega d}{G_u} \left( \frac{G_u}{G_r} - 1 \right). \quad (10.14)$$

Приравнивая правые части уравнений (10.12) и (10.14), имеем значение множителя пропорциональности, получаемое из эксперимента по Ке:

$$A = \frac{\omega d}{G_u} e^{-\frac{H}{RT_1}} \left( \frac{G_u}{G_r} - 1 \right). \quad (10.15)$$

С помощью уравнения (10.5)  $A$  можно также выразить через величину пика  $Q^{-1}$ , используя то обстоятельство, что при температуре пика  $\omega t = 1$ . Значения  $A$ , полученные из уравнений (10.13) и (10.15), сопоставляются в табл. 10.3. Поскольку экспериментальное значение  $\frac{G_u}{G_r}$  и значение пика  $Q^{-1}$  неопределены, для вывода  $A$  по уравнению (10.5) принято

Таблица 10.3

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений  $A$ ,  $\frac{\text{см/сек}}{\text{дин/см}^2}$

Металл	$(nL = H)$	$A_{\text{расч}}$	$A_{\text{экспер}}$	Метод	Автор
Al . . . . .	14,6	$3,0 \cdot 10^4$	11,2	Внутреннее трение	Ке
Al . . . . .	13,6	$7,6 \cdot 10^3$	0,9	Релаксация модуля сдвига	»
Al . . . . .	16,2	$1,9 \cdot 10^8$	6,4	То же	Старр и др.
Al + 1,62% Mg	22,9	$1,4 \cdot 10^{13}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	»	»
Cu . . . . .	12,4	28	1,0	Внутреннее трение	Пирсон и др.
Ag . . . . .	7,8	0,9	$4 \cdot 10^{-2}$	То же	»

Примечание. Расчет вычислено из уравнения (10.13);  $A_{\text{экспер}}$  вычислено из уравнения (10.15).

приближенно теоретическое значение  $\frac{G_u}{G_r} = \frac{3}{2}$  (или  $Q_{\text{пик}}^{-1} = 0,2$ ). Оно фигурирует в уравнении (10.15) вместе с температурой  $T_1$ , при которой  $\frac{G_u}{G_r} = 0,8$  (или наблюдается пик внутреннего трения).

Все теоретические значения много больше экспериментальных.

### 10.3. Проскальзывание в бикристаллах и поликристаллах

В бикристаллах и поликристаллах можно изучать проскальзывание, наблюдая смещения на первоначально полированной поверхности. Минимальное смещение, которое можно обнаружить, — между  $10^2$  и  $10^5$  Å, в зависимости от деталей экспериментальной техники, что намного больше, чем в опытах Ке. Поэтому наблюдаемые эффекты уже не могут определяться преимущественно упругой деформацией у вершин зерен и других неровностей границы.

Найдено, что скорость проскальзывания меняется со временем, а стало быть и с пройденным расстоянием. Изменения во времени одного типа показаны на рис. 10.8 (по Паттику и Кингу [350]; путь скольжения представлен в функции времени).

Приведенные кривые вначале прямолинейны — скорость скольжения постоянна. Далее скорость убывает. Длина линейного участка была в этих экспериментах переменной. Находили также и изменения менее правильных типов. Как показали Кинг и Паттик, прямолинейному участку кривой предшествует иногда более круто изогнутый короткий отрезок. Это означает, что первоначально скорость скольжения была больше и снижалась до скорости, соответствующей прямолинейному участку кривой. Райнс [473], работая на алюминии при таких условиях, что проскальзывание шло со скоростью 20—50 мк за 1000 час., получал всегда прерывистые кривые, подобные показанным на рис. 10.9. Несколько таких кривых, снятых в идентичных условиях, после усреднения дают плавную кривую, демонстрирующую непрерывное снижение скорости от начала опыта, пропорциональное выражению:  $(\text{время})^{1/3}$ . Паттик и Кинг на олове в ряде опытов получали такие кривые; условия были таковы, что скорость проскальзывания была порядка 100 мк в 10 час., т. е. гораздо больше, чем

в опытах Райнса. На рис. 10.9 показано, что перед началом проскальзывания есть инкубационный период, длительность которого уменьшается с увеличением температуры, напряжения и разориентировки по границе. Паттик и Кинг инкубационного периода не наблюдали. Харпер нашел в ходе кривых неравномерности другого рода. Измеряя методом многолучевой интерферометрии проскальзывание в разных точках вдоль границы медного бикристалла, он нашел, что величина этого проскальзывания менялась вдоль границы на несколько сот ангстрем. «Период» этого изменения по длине границы был в среднем в несколько сот микрон, так что в прилегающих участках кристаллов сдвиг параллельно границе составлял около  $10^{-4}$ . Это более чем в  $10^2$  больше упругого сдвига от приложенного напряжения в  $10 \text{ Г/мм}^2$ . Значит, в этих участках кристаллов должна была

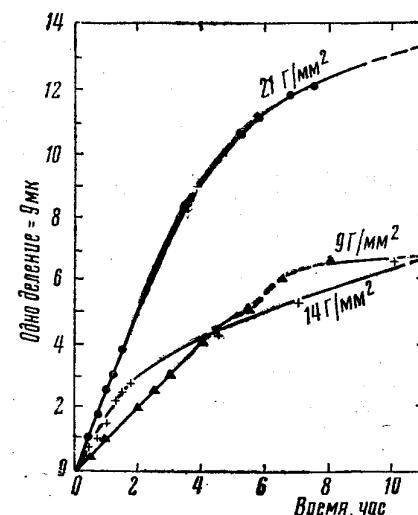


Рис. 10.8. Соотношение между расстоянием проскальзывания и временем, найденное в экспериментах с бикристаллами (олово при 220°, Паттик и Кинг)

пройти пластическая деформация. При продолжении опыта локальные максимумы и минимумы проскальзывания перемещались вдоль границы в новые положения, хотя средняя «длина волны» и «амплитуда» этих отклонений заметно не менялись.

Влияние некоторых переменных опыта было изучено количественно. Найдено, что средняя скорость проскальзывания меняется с температурой экспоненциально. Рассчитанная энергия

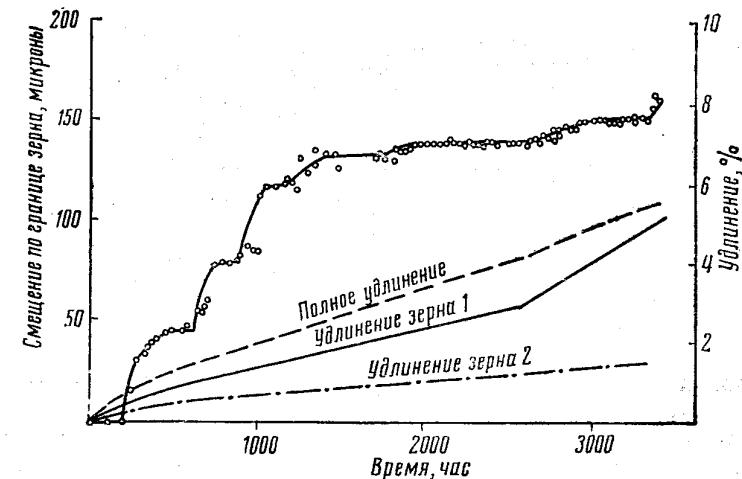


Рис. 10.9. Соотношение между расстоянием проскальзывания и временем, найденное в экспериментах с бикристаллами (алюминий при 300°, касательное напряжение 70 Г/мм²). Соответствующие удлинения каждого зерна бикристалла и суммарное удлинение (включая вклад границы зерен) даны в процентах. Опыт окончился транскристаллитным разрушением зерна 1. (Райнс)

активации сходна с энергией, найденной в опытах по Ке (для трех металлов — алюминия, олова и меди, испытанных обоими методами). Эти энергии активации даны в табл. 10.4.

Паттик и Кинг сообщают, что в тех опытах, где был период линейного изменения смещения во времени (рис. 10.8) скорость проскальзывания на линейном участке была пропорциональна приложенному напряжению. Райнс нашел, однако, что скорость в зависимости от напряжения меняется по логарифмической зависимости (очень грубо); он изучал также влияние изменения разориентировки по границе. Обозначая через  $\theta$  угол между действующими (в кристалле) направлениями скольжения в двух зернах, а через  $\varphi$  — угол между следами их плоскостей на плоскости границы, он нашел, что скорость проскальзывания была приблизительно пропорциональна  $(\theta + \varphi)$ , возрастаая с ве-

личиной несопряженности решеток. Результаты Харпера подкрепляют это заключение: он нашел, что при сходных внешних

Таблица 10.4

Сопоставление энергий активации, кал/моль

Металл	Опыт по Ке	Бикристалл
Al . . . . .	32000 (Ке)	40000 (Райнс*) 37000** (Дорн [475] и [474])
Sn . . . . .	19000 (Розерхэм и др.) [461]	19200 (Паттик и Кинг)
Cu . . . . .	33000 (Пирсон)	31000 (Харпер)

\* Выведено [474] из измерений Райнса.

\*\* Поликристалл, см. ниже.

условиях скорость проскальзывания по границе с большим углом была примерно в 10 раз больше, чем с малым углом<sup>1</sup>.

Были выполнены некоторые количественные измерения проскальзывания по границам зерна на поликристаллах<sup>2</sup>. В основном результаты похожи на полученные на бикристаллах. Чжан Син-чин и Грант [476], проводя на алюминии последовательные измерения в одних и тех же фиксированных точках, обнаружили прерывистое скольжение, подобное изображенному на рис. 10.9. Мак Лин и Фармер [288, 323, 478], усредняя смещения по множествам границ, получили для нескольких металлов сглаженные

<sup>1</sup> Граница симметричная, наклонная, с разориентировкой в  $13,5^\circ$  относительно нормали к плоскости скольжения.

<sup>2</sup> Большинство измерений делалось прямо на поверхности с использованием базовых отмечек или интерферометрии. Чтобы найти какое-либо применение этим результатам, надо допустить, что внутри образца происходят те же изменения, что и на поверхности. Это допущение, вероятно, надежно для алюминия, но не столь несомненно для поликристаллов. Рачингер [477], изучая форму зерен до и после ползучести, нашел, что в алюминии поверхность зерна удлиняется больше внутренних. Отсюда он заключил, что поверхности проскальзывания меньше, чем внутри. Но в этом методе преенебрегают миграцией границ, что ведет к ошибочным результатам, если миграция идет в направлении скругления границ. Надо отметить, что для применения имеющихся температур миграции осуществлялась достаточно широко. Поскольку измерения на поверхности дают согласующиеся данные, здесь и в следующем параграфе допускается, что результаты в основном правильны и для всего объема образца. Следует, однако, помнить, что это не доказано.

кривые, подобные тем, какие получились при усреднении многих экспериментов с бикристаллами (причем каждый эксперимент отдельно обнаруживал прерывистое проскальзывание). Дорн [475] нашел, что энергии активации проскальзывания для поликристаллов алюминия, для бикристаллов алюминия и для алюминия в опытах Ке сходны; это значение включено в табл. 10.4. Начальные скорости проскальзывания в бикристаллах<sup>1</sup> и поликристаллах [478] меди как будто одинаковы, хотя нет достаточно данных, чтобы провести детальное сравнение.

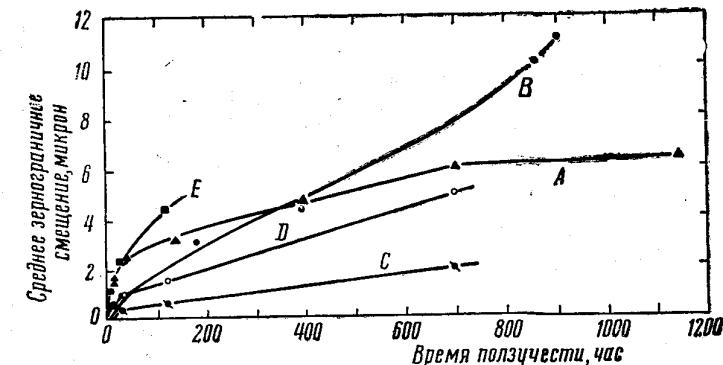


Рис. 10.10. Зернограничное смещение в функции времени для поликристаллических образцов (алюминий при  $200^\circ$ ). Данные растягивающие напряжения (Мак Лин):

A —  $0,8 \text{ кг}/\text{мм}^2$ , 1 зерно/ $\text{мм}$ ; B —  $0,8 \text{ кг}/\text{мм}^2$ , 9,25 зерен/ $\text{мм}$ ; C —  $0,5 \text{ кг}/\text{мм}^2$ , 4,5 зерен/ $\text{мм}$ ; D —  $0,8 \text{ кг}/\text{мм}^2$ , 4,5 зерен/ $\text{мм}$ ; E —  $1,2 \text{ кг}/\text{мм}^2$ , 4,5 зерен/ $\text{мм}$ .

Главное различие в поведении между бикристаллами и поликристаллами в том, что в поликристаллах проскальзывание со временем (а значит, и с величиной смещения) затухает гораздо быстрее. Например, проскальзывание под действием касательного напряжения  $3,6 \cdot 10^6 \text{ дин}/\text{см}^2$  за 100 час. при  $400^\circ$  в бикристалле [473] алюминия было около  $1 \text{ мк}$  по сравнению с проскальзыванием около  $1 \text{ мк}$  в поликристалле алюминия [340]. Но в крупнозернистом образце алюминия замедление было более заметным, чем в мелкозернистом [288] (пусть проскальзывания в функции времени показывают кривые A и B на рис. 10.10). Хотя начальная скорость в крупнозернистом образце выше (примерно пропорционально отношению размеров зерна — как  $9,25 : 1$ ), она снижается так быстро, что становится в конце концов ниже, чем в мелкозернистом. На рис. 10.10 показаны также три кривые (C, D и E) для образцов с зерном промежуточной

<sup>1</sup> Харпер, см. выше.

величины при разных напряжениях. (Две серии кривых нельзя точно сравнить из-за различий в методике эксперимента). Хотя начальная скорость, полученная из крупномасштабного графика, была приблизительно пропорциональна напряжению, по прошествии длительного времени скорость проскальзывания меняется быстрее, чем это следовало бы при пропорциональной зависимости от напряжения.

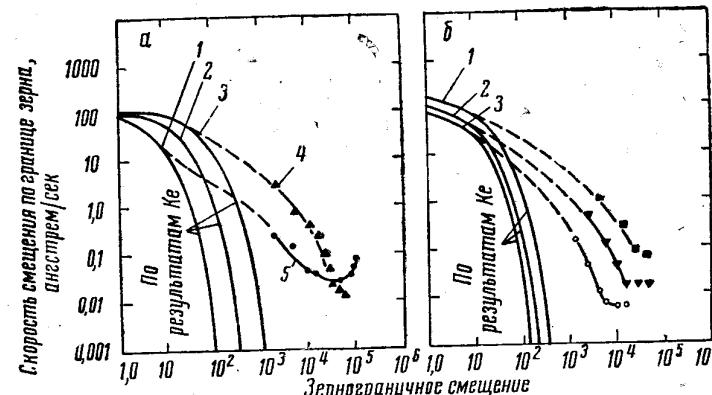


Рис. 10.11. Скорость проскальзывания по границам зерна в алюминии, полученная в экспериментах на ползучести при кручении, измеренная на поликристаллах при 200° (Мак Лин):

*a* — образцы с зерном разной величины: 1—10; 2—3,5; 3—1; 4—1; 5—9,5 зерен/мм; *b* — материал (4,5 зерен/мм) при разных напряжениях: 1—1,2 кН/мм<sup>2</sup>; 2—0,8 кН/мм<sup>2</sup>; 3—0,5 кН/мм<sup>2</sup>

Сопоставление проскальзывания в поликристаллах с кривыми ползучести при кручении<sup>1</sup> алюминия приводит к модели смещения, прорывающего упругое сопротивление проскальзыванию [288]. Мгновенную скорость проскальзывания можно получить прямо из опыта по ползучести при кручении, если допускается что наблюдаемая ползучесть обусловлена проскальзыванием по границам зерна. Соответствующее сопоставление сделано на рис. 10.11. Здесь мгновенная скорость проскальзывания отложена в функции пути скольжения. Кривые с нанесенными точками представляют результаты, найденные для поликристаллов. Кривые без точек — из опытов с ползучестью при кручении [27], но с ординатой и абсциссой, увеличенными пропорционально напряжению, чтобы показать, какие результаты должны получиться при том напряжении, которое было в экспериментах с поликристаллами, если упругое сопротивле-

<sup>1</sup> По Ке, т. е. при низких напряжениях (прим. перев.).

ние не было бы профрано. По этим кривым начальная скорость проскальзывания оказывается примерно в 100 раз больше самой высокой скорости, измеренной на поликристаллических образцах, но она быстро падает — в силу принятого допущения о преимущественно упругом сопротивлении проскальзыванию. Кривые для поликристалла лежат справа; их положение согласуется с представлением о том, что при определенном зернограничном смещении упругое сопротивление у вершин и выступов зерен прорывается. Слияние соответствующих кривых для поликристаллов и для ползучести при кручении указывает, что это упругое сопротивление преодолевается при смещениях между 10 и 100 Å\*.

Исследование [350] влияния некоторых растворимых элементов на скорость проскальзывания в поликристаллах алюминия показало, что медь и магний сильно снижают скорость, а цинк — несколько повышает ее.

\* Используя уравнение (10.12) или (10.14), можно сравнить непосредственно наблюдавшиеся скорости проскальзывания с рассчитанными по внутреннему трению или по релаксации модулю сдвига. Поскольку эти уравнения предполагают одно время релаксации, они дают некоторую среднюю скорость проскальзывания. (Графики, построенные по ползучести при кручении, как на рис. 10.11, неизбежно учитывают весь действующий диапазон времен релаксации. Поэтому они дают начальную скорость больше средней, получаемой из уравнений).

Ниже сопоставляются скорости проскальзывания, полученные из уравнения 10.12 (значения  $H$  и  $A$  взяты из табл. 10.1 и 10.3 соответственно), и начальные скорости, которые представляют средние значения за первые 1000 Å смещения или около того, измеренные на поликристаллах алюминия и меди. Скорости проскальзывания рассчитаны для напряжения 1 дин/см<sup>2</sup> в предположении линейной зависимости от напряжения и выражены в см/сек.

	Al при 200°C	Cu при 400°C
Опыты Ke . . . . .	$2,2 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-11}$
Непосредственное наблюдение на поликристалле . . . . .	$1 \cdot 10^{-15}$ (1 зерно/мм)	$2,5 \cdot 10^{-15}$
	$0,1 \cdot 10^{-15}$ (9,25 зерен/мм)	

Для алюминия эти две скорости близки, наверно, в связи с упомянутым выше усреднением. Но для меди непосредственно наблюдаемые скорости много меньше скоростей по Ке. Это говорит о том, что на графике, подобном рис. 10.11, точка встречи кривых непосредственно наблюдаемого проскальзывания с кривыми ползучести при кручении лежит гораздо ниже, чем для алюминия. Следовательно, у меди либо шире диапазон времен релаксации, либо упругое сопротивление поддерживается до больших смещений. Выше указывалось, что кривые на рис. 10.3 и 10.4 указывают на более широкое размытие времен релаксации в меди по сравнению с алюминием.

Некоторые опубликованные данные для бикристаллов алюминия [323] и олова [473] дают начальные скорости много ниже (для олова, например, в  $10^6$  раз), чем рассчитано по Ке. Такое большое расхождение, вероятно, связано с тем, что начальная скорость усреднялась до больших смещений.

#### 10. 4. Механизм проскальзывания

Модель островков наводит на мысль, что в опытах Ке (с малой амплитудой проскальзывания) скорость проскальзывания контролируется собственной «вязкостью» границы зерна, хотя рассчитанные из этой модели скорости слишком высоки (табл. 10.3). Меньшие скорости проскальзывания, в более крупном масштабе наблюдаемые непосредственно на бикристаллах и поликристаллах, согласуются с представлением, что неровности границы хорошо противодействуют проскальзыванию. Можно рассмотреть три случая, соответствующих разным контролирующими процессам:

а. Неровности границы в направлении проскальзывания настолько длинны, что в действительности проскальзывание зависит от сдвига пластины кристалла. Тогда температурная зависимость проскальзывания такая же, как для ползучести в этом слое.

б. Миграция устраняет неровности вплоть до получения плоской границы. Обычно, когда имеет место проскальзывание, можно наблюдать и миграцию, однако можно возразить, что энергия активации миграции обычно гораздо больше, чем проскальзывания. Как отмечалось в § 9.7, при измерении проскальзывания и миграции в поликристаллах алюминия было найдено, что энергия активации миграции на 9000 кал/моль выше, чем для проскальзывания.

в. Неровности границы в направлении проскальзывания короткие, и они срезаются, когда концентрация напряжений на них, создаваемая проскальзыванием по Ке, достигнет достаточной величины. Как только одна неровность срезана, концентрация напряжений у следующей становится еще больше, и так далее, так что первый срез вполне определенно дает дорогу остальным. Управляющим фактором будет скорость создания концентрации напряжений, поэтому измеренная энергия активации будет такой, как для проскальзывания по Ке. Это согласуется с тем, что энергии активации для большого проскальзывания в алюминии, олове и меди такие же, как получаются из опытов по Ке (см. табл. 10.4). Неясно, однако, как этот механизм определяет наблюдаемую низкую скорость проскальзывания.

При любом из этих механизмов скорость может снижаться в процессе проскальзывания из-за влияния более крупных неровностей. При этом случай (в) превращается, вероятно, в (а) или (б). При низкой температуре кристаллы еще могут пластически деформироваться, но проскальзывание уже не идет. Этот факт означает, видимо, что есть диапазон температур, когда проскальзывания на большие расстояния контролируются вязкостью. Тогда (а) основывается на допущении, что повышение температуры

снижает «вязкость» сильнее, чем сопротивление кристалла деформаций, в то время как (б) — на том, что рост температуры снижает вязкость больше, чем ускоряет миграцию. Тогда выше некоторой температуры определяющим фактором становится сопротивление неровностей, и скорость проскальзывания контролируется объемной ползучестью или миграцией границ. Если эти допущения неправильны, то «вязкость» должна будет, видимо, контролировать скорость проскальзывания во всем диапазоне температур.

Паттик и Кинг (350) считают правильным вариант (б) и полагают, что неровности создаются и удаляются тепловыми флюктуациями. Они полагают, что на линейном участке кривой типа рис. 10.8 скорость проскальзывания обусловлена образованием и исчезновением неровностей, настолько малых, что их достаточно много, чтобы сделать процесс статистически однородным. Замедление течения, как они полагают, обусловлено образованием (за счет теплового возбуждения) чрезвычайно крупных неровностей. Этим они объясняют разброс (от образца к образцу) в протяженности линейного участка и в скорости, при которой наступает отклонение. Паттик и Кинг полагают, что тепловое возбуждение может в конце концов ликвидировать крупную неровность, и тогда возобновится быстрое течение. Повторяющееся образование и исчезновение крупных неровностей будет давать прерывистые кривые, как на рис. 10.9.\*

В то же время имеющиеся данные дают одну и ту же энергию активации для диффузии и для ползучести в экспериментах по Ке. Это наводит на мысль [481], что и то, и другое явление определяются одним и тем же атомным процессом. Однако в более поздних экспериментах этой общности не найдено; некоторые данные собраны в табл. 10.5. Получаемая в опытах по Ке энергия активации не может соответствовать активации зернограницкой диффузии, поскольку эта последняя всегда должна быть много меньше, чем для объемной диффузии.

#### 10. 5 Роль проскальзывания в процессе ползучести

В поликристаллах не наблюдалось проскальзывание на большие расстояния без сопровождающей его деформации ползучести. В бикристаллах иногда имеет место ползучесть в обоих кри-

\* На пузырьковой модели граничное проскальзывание сопровождается некоторой деформацией кристалла. Когда вызывают проскальзывание одного пузырькового «кристалла» относительно другого, от границы в «кристаллы» перемещаются дислокации [479, 480]. Они должны генерироваться, видимо, на неровностях границы размерами порядка атомных. Поэтому, вероятно, для проскальзывания на несколько диаметров пузырьков они имеют такое же значение, как и для проскальзывания на сотни диаметров.

Таблица 10.5

Сравнение энергий активации (в кал/моль)

Металл	Из эксперимента по Ке	Для объемной диффузии	Для зернограничной диффузии	Для ползучести
Ag	22000 [464]	45900 [482]	21500 [360, 363]	—
Cu	33000 [462]	50000 [482]	—	44000 [475]
Sn	19000 [461] 19200 [350]	10500 параллельно оси с 5900 [483, 484] параллельно оси а	—	17500 [167]
$\alpha$ -латунь (70/30)	41000 [481] 50000 [462]	41700 [481] (для диффузии Zn)	—	42000 [481]
Al	34500 [481] 38000 [467]	37500 [481]	—	37900 [481]
$\alpha$ -Fe	85000 [481]	78000 [481]	—	90000 [481]

сталлах [473]. Возможно, что при достаточно чувствительном методе измерения она будет обнаруживаться всегда. Проскальзывание и деформация зерна в поликристаллах представляются тесно связанными, так как между ними, если брать средний путь проскальзывания для многих границ, существует линейная зависимость [288, 323]. Типичная связь между ними показана на рис. 10.12\*. Кроме того, хотя легирующие элементы могут сильно влиять на скорость ползучести, не замечено, чтобы они повлияли на коэффициент пропорциональности; увеличение размеров зерна, хотя и снижает скорость ползучести, но на эту константу, как установлено, не влияет. Эти два факта и существование линейной зависимости указывают, что проскальзывание по границам и деформация ползучести в зернах — взаимосвязанные явления.

Коэффициент пропорциональности зависит, однако, от напряжения и температуры: с ростом температуры он растет, с ростом напряжения — убывает.

\* По оси абсцисс на рис. 10.12 отложено удлинение образца, за вычетом (малой) рассчитанной величины  $E_{\text{гр}} \%$  — вклада проскальзывания по границам зерна в общее удлинение. Если на 1 см приходится  $n$  границ зерен,

а среднее смещение проскальзывания  $r$ , то  $E_{\text{гр}} = \frac{nr}{\sqrt{2}}$ . Все удлинение, не связанное с проскальзыванием по границе зерна, обусловлено деформацией кристаллов; поэтому, если расчетное значение  $E_{\text{гр}}$  правильно, абсцисса на рис. 10.12 представляет удлинение, вызванное деформацией кристалла.

Представляются возможными три объяснения линейной зависимости.

а. Проскальзывание лимитируется скоростью, с которой могут срезаться вершины зерен и другие препятствия (это то же объяснение, что (а) предыдущего параграфа). В вершинах прилегающих зерен (т. е. в заштрихованной области на рис. 10.1) действительно может происходить большой сдвиг [485, 450, 211]. Трудность заключается в оценке величины коэффициента пропорциональности.

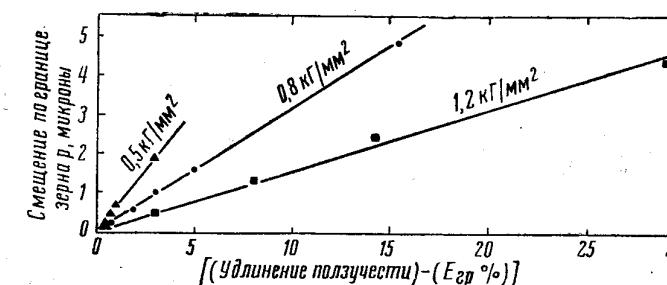


Рис. 10.12. Линейное соотношение между расстоянием проскальзывания и удлинением при ползучести. Каждая линия — одно испытание на ползучесть (Мак Лич)

б. Линейное соотношение есть необходимое следствие непрерывности напряжений и деформаций в металле. Под этим подразумевается: если дана одна система поверхностей раздела, допускающих сдвиг (плоскости скольжения), и другая система таких поверхностей, но с иными свойствами (границы зерен), то соотношение между сдвигами по этим двум системам должно неизбежно сохраняться, если только металл не удаляется из зоны напряжений и деформаций. Зависимость соотношения от конкретных условий испытания на ползучесть показывает, что оно определяется сравнительной легкостью сдвига в двух системах поверхностей раздела, допускающих сдвиг. В процессе неуставновившейся ползучести сдвиг по первой системе (по плоскостям скольжения) становится более трудным, поскольку на этой стадии происходит упрочнение зерна. Если отношение должно оставаться постоянным, точно в такой же степени должен затрудняться и сдвиг по второй системе (по границам зерна). Свойства границ зерна отличаются от свойств плоскостей скольжения, поэтому представляется слишком мало вероятным, чтобы такая связь сохранялась во всем диапазоне режимов, где наблюдается линейная зависимость.

в. Скорость деформации зерна лимитируется скоростью проскальзывания по границам. Это может быть, если скорость ползучести внутри каждого зерна определяется скоростью полигонизации.

Известно, что в некоторых металлах при ползучести происходит полигонизация. В ходе этого процесса первоначально ровные плоскости скольжения выгибаются, как схематически показано на рис. 10.13. Согласно некоторым наблюдениям [327], направление проскальзывания — это обычно направление, в котором полигонизация изогнула плоскости скольжения вблизи границы, в

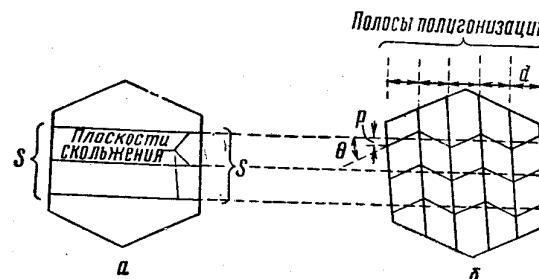


Рис. 10.13. Модель, дающая правильное линейное соотношение между удлинением и проскальзыванием по границе зерна

то время как смещение проскальзывания по границе зерна приблизительно равно смещению, которое дала бы полигонизация [288, 340]. Следовательно, объяснение (в) привлекает внимание из-за возможности количественной оценки коэффициента пропорциональности. Поэтому, если принять, что проскальзывание по границам зерна создается полигонизацией, как изображено на рис. 10.13, то оно будет контролировать скорость полигонизации, когда проскальзывание медленнее полигонизации. Если полигонизация в свою очередь контролирует скорость ползучести внутри зерна, то тогда проскальзывание по границам зерна определяет полную скорость ползучести<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Последняя работа [478] показала, что путь проскальзывания по границе зерна не всегда бывает приблизительно таким, как при полигонизации. Эти величины могут сильно отличаться, так что положение, приведенное в § 10.5 (в), о том, что проскальзывание по границе зерна управляет скоростью ползучести, утрачивает силу. Больше того, найдены другие факты, прямо указывающие на справедливость обратного положения (т. е., что скорость проскальзывания определяется скоростью деформации зерна): это доказывается тем, что изменения в структуре, явно относящиеся к изменениям в объеме зерна, уменьшают скорость ползучести и скорость проскальзывания в одном и том же отношении [478].

## 10.6. Предел текучести границы зерна

Брэгг [588] показал, что, если минимальное расстояние сдвига в материале отлично от нуля, то скольжения не будет вплоть до определенного критического напряжения. Причина в том, что энергия упругой деформации тела после сдвига будет больше, чем до сдвига, до тех пор, пока приложенное напряжение не станет давать сдвиг, больший половины минимального. Этот аргумент не зависит от наличия плоскостей легкого скольжения. Он применим поэтому к проскальзыванию по границам зерна, если только проскальзывание по границе не может получать бесконечно малые приращения. Не определено, но представляется вероятным, что минимальное расстояние проскальзывания — около одного атомного диаметра.

Формула Брэгга для предела текучести при сдвиге:

$$\sigma \approx \frac{sg}{l}, \quad (10.16)$$

где  $s$  — расстояние сдвига;

$G$  — модуль сдвига;

$l$  — размер тела, в данном случае — диаметр зерна.

Положив  $s=2,5 \cdot 10^{-8}$  см,  $G=4 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup> и  $l=10^{-2}$  см, получим  $\sigma \approx 10 \text{ Г/мм}^2$ .

Никаких измерений предела текучести границы зерна не проводилось. В экспериментах с крутильным маятником приложенное напряжение сходно с вычисленным выше значением. Харпер нашел, что в бикристалле меди при 450° касательное напряжение в 5—10 Г/мм<sup>2</sup> давало скорость проскальзывания 200 Å/час. Представляется поэтому, что действительный предел текучести, если он существует, ниже 10 Г/мм<sup>2</sup>.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Выход зависимостей (рис. 10.1, г)

При расчете механических колебательных систем принято оперировать терминами эквивалентной электрической цепи. В электрических цепях напряжение соответствует механическому напряжению, величина заряда заменяет деформацию, ток — скорость деформации, сопротивление — потери на трение (которые имеют место, когда деформация не совпадает по фазе с напряжением), а емкость заменяет постоянную упругости. Как указано в тексте, поскольку вязкое сопротивление каждого свободно скользящего отрезка границы  $l$  пропорционально  $l$ , электрическое сопротивление  $R$  также пропорционально  $l$ . Схема на рис. 10.1, а—в эквивалентна электрическая цепь, изображенная на рис. 10.1, г.

*Случай а*

Предположим, что в схеме 10.1, а прикладывается переменное касательное напряжение  $\sigma = \sigma_0 \cos \omega t$ . Пусть соответственно на АВ на рис. 10.1, г подается переменное напряжение  $E = E_0 \cos \omega t$ . Скорость смещения по границе зерна  $\frac{dp}{dt}$  соответствует току  $x_1$  через  $R$ , а скорость упругого сдвига — току  $x_2$ . При синусоидальном смещении:

$$\text{скорость смещения} = \omega \cdot (\text{смещение}),$$

поэтому текущее смещение по границе зерна и текущий упругий сдвиг выражаются через  $\frac{x_1}{\omega}$  и  $\frac{x_2}{\omega}$  соответственно. Отсюда

$$\frac{p}{\sqrt{2} \text{ (упругий сдвиг)}} = \left| \frac{x_1}{x_2} \right|. \quad (10.a)$$

Множитель  $\sqrt{2}$  входит потому, что в среднем границы зерна будут лежать под углом  $\sim 45^\circ$  к приложенному касательному напряжению  $x_1$  и  $x_2$  определяются как

$$x_1 = \frac{E}{R - \frac{i}{\omega C_1}}; \quad x_2 = -\frac{E \omega C_2}{i}, \quad (10.6)$$

где  $i = \sqrt{-1}$ .

Отсюда

$$|x_1| = \frac{E \omega C_1}{\sqrt{R^2 \omega^2 C_1^2 + 1}}; \quad |x_2| = E \omega C_2.$$

Обозначив  $RC_1$  через  $\tau$  и положив

$$\frac{1}{C_2} = G_u, \quad \frac{1}{C_1 + C_2} = G_r,$$

(где  $G_u$  и  $G_r$  — нерелаксированный и релаксированный соответственно модули упругости, определенные в § 10.1) и упругий сдвиг  $\frac{\sigma d}{G_u}$  (где  $d$  — средний размер зерна), подставляем в (10.а):

$$p = \frac{\sqrt{2} \sigma d \left( \frac{1}{G_r} - \frac{1}{G_u} \right)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (10.2a)$$

Скорость проскальзывания

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\sqrt{2} \sigma d \omega \left( \frac{1}{G_r} - \frac{1}{G_u} \right)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (10.3a)$$

Внутреннее трение определяем как

$$Q^{-1} = \frac{(\text{ток, сдвинутый от напряжения на } 90^\circ)}{(\text{ток в фазе с напряжением})}.$$

Использование (10.6) при подстановке механических (упругих) характеристик вместо электрических дает

$$Q^{-1} = \frac{(G_u - G_r) \omega \tau}{G_u + G_r (\omega \tau)^2}. \quad (10.5)$$

Это выражение имеет максимум при  $\omega \tau = 1$ , и тогда, используя уравнение (10.2а), имеем

$$p = \frac{2\sigma d Q^{-1}}{G_u (1 - Q^{-1})} \quad (10.26)$$

и

$$\frac{dp}{dt} = \frac{2\omega \sigma d Q^{-1}}{G_u (1 - Q^{-1})}. \quad (10.36)$$

Другая часто употребляемая мера внутреннего трения — «логарифмический декремент». Это логарифм отношения амплитуд двух последовательных колебаний, когда внешнее напряжение снято и колебания затухают. Логарифмический декремент равен  $\pi Q^{-1}$ .

Есть несколько способов представить эффективный модуль  $G_\omega$  для любой частоты  $\frac{\omega}{2\pi}$ . Все они дают до известной степени сходную зависимость от частоты. Определим  $G_\omega$  через отношение напряжения к деформации, совпадающей с напряжением по фазе, что эквивалентно

$$E / (\text{заряд в фазе с напряжением});$$

найдем этот заряд с помощью уравнения (10.6). Он равен

$$E \left[ \frac{G_1}{1 + (\omega \tau)^2} + C_2 \right] \cos \omega t.$$

Получим

$$G_\omega = \frac{G_r [1 + (\omega \tau)^2]}{1 + \frac{G_r}{G_u} (\omega \tau)^2}. \quad (10.4)$$

При  $\omega \tau \rightarrow 0$  он стремится к  $G_r$ .

Определение  $G_\omega$  другими способами приводит к тому же предельному значению.

*Случай б*

В момент  $t=0$  на  $AB$  (рис. 10.1, г) внезапно подается напряжение  $E$ . Заряд на  $C_1$  в момент  $t$  будет

$$q_1 = EC_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{RC_1}}\right).$$

Соответственно, когда на рис. 10.1, а внезапно прикладывается напряжение  $\sigma$

$$p = \sigma d \sqrt{2} \left(\frac{1}{G_r} - \frac{1}{G_u}\right) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (10.в)$$

Если дать системе успокоиться и внезапно сбросить напряжение (электрическое или механическое) до нуля, то заряд на  $C_1$  в произвольный момент  $t$  после этого будет

$$q_1 = EC_1 \exp \left[-\frac{(C_1 + C_2)t}{RC_1 \cdot C_2}\right]$$

и

$$p = \sigma d \sqrt{2} \left(\frac{1}{G_r} - \frac{1}{G_u}\right) \exp \left(-\frac{G_u}{G_r} \frac{t}{\tau}\right). \quad (10.г)$$

Следует заметить, что в уравнении (10.г) время релаксации укорачивается по сравнению с уравнением (10.в) в отношении  $\frac{G_r}{G_u}$ .

Уравнения (10.в) и (10.г) несколько нереальны, поскольку допущение о едином времени релаксации, на котором они основаны, дает в этом случае, как показывает рис. 10.5, особенно большую ошибку. Реальный диапазон времен релаксации может быть принят во внимание, если  $p$  и  $\frac{dp}{dt}$  выводить из действительной кристаллической деформации ползучести — времени (как на рис. 10.11).

## Глава XI

## МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ ХРУПКОСТЬ

Даже когда нет заметной сегрегации хрупкой составляющей, металлы иногда разрушаются хрупко.

Различают два основных типа такой хрупкости. Первый — это когда хрупкое состояние ограничено областью низких температур; оно связано с хорошо известным переходом из вязкого состояния в хрупкое при понижении температуры испытания. Второй — когда хрупкость распространяется на область высоких температур и определяет горячеломкость; типичным примером служит интеркристаллитное разрушение после малого удлинения при испытании на ползучесть<sup>1</sup>. Если низкотемпературная хрупкость простирается до высоких температур, или если при данных условиях испытания температурные интервалы низко- и высокотемпературной хрупкости перекрываются, металл будет хрупким в очень широком интервале температур — возможно от 0°К до точки плавления.

## А. ХЛАДНОЛОМКОСТЬ

## 11. 1. Хрупкие изломы при низкой температуре

Низкотемпературная хрупкость может сопровождаться разрушением или по границам зерна, или по плоскостям спайности. Иногда между разрушениями этих двух типов проводят резкое различие. Обсуждение механизма охрупчивания не подтверждает целесообразности такого деления, поскольку, как будет видно ниже, нет причин полагать, что основной механизм разрушения будет разным для этих двух случаев. По этой причине здесь обсуждается совместно и интеркристаллитное разрушение, и скол.

Действительный путь излома, видимо, тот, который будет легчайшим при наличии данных примесей. В пользу этого мнения

<sup>1</sup> С этой точки зрения (по температурному интервалу хрупкости) «хладноломкость» представляет третий тип, имеющий в настоящее время не столь общее значение (см. примечание на стр. 295).

говорит вызываемый иногда добавлением некоторых элементов переход от скальвания к интеркристаллитному хрупкому разрушению с одновременным понижением разрушающего напряжения и повышением критической температуры хрупкости. Представляется, что примеси в данном случае понижают сцепление по границам зерна до тех пор, пока оно не станет меньше, чем по плоскостям спайности. Крайняя верхняя температура интервала хрупкости, т. е. температура перехода из вязкого в хрупкое состояние, при этом повышается (см. § 11.4). Несколько примеров такого влияния примесей на железо приведены Рисом, Гопкинсом и Типлером [486—488]: два из них даны в табл. 11.1.

Таблица 11.1

*Связь между падением разрушающего напряжения (при  $-196^{\circ}\text{C}$ ), повышением критической температуры хрупкости и изменением типа излома*

Характеристики	Fe с содержанием		
	0,001% O <sub>2</sub> + 0,001% N <sub>2</sub> [486]	0,011% O <sub>2</sub> [486]	0,01 % N <sub>2</sub> [488]
Режим обработки	950°C, охлаждение на воздухе	закалка (600°C; 4,5 часа)	
Тип хрупкого разрушения	Скол	Интеркристаллитное	
Разрушающее напряжение, кГ/мм <sup>2</sup>	71	35,5	7,7
Критическая температура, °C при ударных испытаниях надрезанных образцов	-10	+180	+200

На рис. 11.1, а изображены кривые ударной вязкости в функции температуры испытания для некоторых сплавов железо-кислород. По ним также видно, что кислород повышает критическую температуру хрупкости, а тип хрупкого разрушения меняется от скола (при содержании кислорода менее 0,0046% вес.) к интеркристаллитному (при 0,0046% кислорода и более).\*

\* Ни в одном из этих сплавов выделений по границе зерна обнаружено не было. Значит, сцепление по границам зерна ухудшается при увеличении концентрации кислорода и азота по границам, без образования выделений.

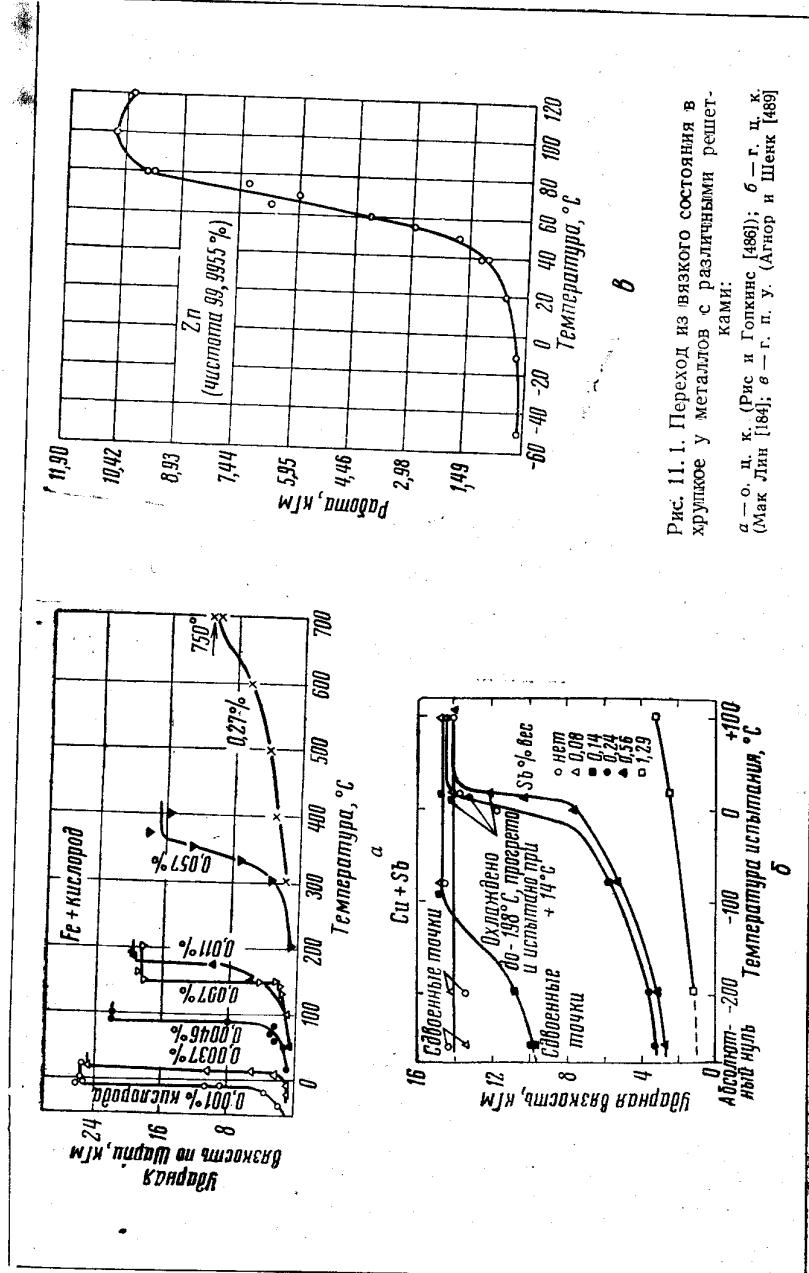


Рис. 11.1. Переход из вязкого состояния в хрупкое у металлов с различными решетками:  
а — о. и. к. (Рис и Гопкинс [486]); б — г. ц. к. (Андер и Шенк [488])  
(Мак-Лин [184]; в — г. п. у. (Андер и Шенк [488])

Механизм влияния примесей представляется следующим. Если пренебречь в данном случае пластической деформацией, всегда имеющей место при хрупком разрушении металлов [490], то теоретическая сила сцепления определяется поверхностной энергией, которую должны приобрести две новые свободные поверхности [491, 492]. Существование поверхностной энергии, принадлежащей границе зерна, означает, что для интеркристаллитного разрушения надо меньше новой энергии, чем для разрушения по кристаллографическим плоскостям с высокой энергией свободной поверхности. К такому же выводу можно прийти и из того факта, что по границе зерна нельзя обеспечить оптимальные межатомные расстояния для всех атомных связей, так что при разделении кристаллов связи проявляют свою максимальную силу притяжения не одновременно. Следовательно, теоретическое межкристаллитное сцепление в абсолютно чистом металле должно быть ниже теоретического сцепления по некоторым из кристаллографических плоскостей. Не видно, однако, причин, почему теоретические силы сцепления по границе зерна не могут быть выше, чем по кристаллографической плоскости с наиболее низкими силами сцепления, которая и будет в данном случае наблюдаемой плоскостью спайности. Тогда примеси, в достаточной мере понижающие межкристаллитное сцепление, будут менять способ хрупкого разрушения от скальвания к интеркристаллитному. Если же минимальное сопротивление межкристаллитное, изменение вида излома (от интеркристаллитного к сколу) представляется возможным, если примеси интенсивно снижают сцепление по плоскостям спайности, например, образуя пластиинки, лежащие в определенных кристаллографических плоскостях (см. § 5. 3). Среди металлов с гексагональной плотноупакованной решеткой найдено только разрушение сколом, для кубической гранецентрированной — только интеркристаллитное, а для кубической объемноцентрированной — и скол, и интеркристаллитное. Это может быть важно в том отношении, что в о. ц. к. решетке можно воздействовать легированием, дающим растворы внедрения, на сцепление по плоскостям спайности, и это дает возможность наблюдения переходов от одного типа разрушения к другому.

Чтобы примеси уменьшали интеркристаллитное сцепление, они должны снижать энергию обнажающихся после разрушения свободных поверхностей сильнее, чем энергию границы зерна. Действующий здесь эффект — это влияние примесей не на свободную энергию, а скорее их влияние на внутреннюю энергию, поскольку разрушение — адиабатный процесс. Далее, имеет значение не равновесная концентрация, а та, которая имеется после разрушения. Эти концентрации будут различными, если равновесное количество растворенного элемента, собирающегося у сво-

бодной поверхности, отлично от его количества при равновесной сегрегации на границе зерна половиной<sup>1</sup> площади. Для характеристики быстрого разрушения большое значение имеет величина  $(2E'_{\text{пов}} - E'_{\text{гр}})$ , где  $E'_{\text{пов}}$  — энергия свободной поверхности для той концентрации, которая имеется непосредственно после разрушения, а  $E'_{\text{гр}}$  — энергия границы для концентрации на ней непосредственно перед разрушением.

Даже когда энергия полученной новой поверхности мала по сравнению с совершенной при хрупком разрушении работой пластической деформации<sup>2</sup>, представляется, что основным определяющим фактором для разрушения разных типов остается энергия свободной поверхности, определяющая теоретическое напряжение разрушения [493]. Рассмотрим для этого поведение металла у вершины трещины или у другого концентратора напряжений. Если энергия поверхностей, по которым должен развиваться излом, мала, то также мала и концентрация растягивающих напряжений у вершины трещины, нужная для начала или продолжения разрушения. Поэтому также мала и сопутствующая концентрация касательных напряжений, осуществляющих пластическую деформацию — мала и совершенная работа пластической деформации. Следовательно, работа пластической деформации регулируется энергией поверхности излома.

После большой пластической деформации в металлах редко наблюдается разрушение по границам зерна или по хорошо выраженным плоскостям спайности. В наклепанном состоянии, несомненно, обычно можно найти множество транскристаллитных путей, по которым искажения достаточны, чтобы для разделения по ним было нужно меньше энергии, чем по границам зерна. Однако Қазо [494] сообщает, что даже при усталости иногда обнаруживаются зернограничные изломы, в частности в свинце, цинке и дуралюминии.

## 11. 2. Переход от вязкого к хрупкому состоянию в железе

Хотя, как было сказано в предыдущем параграфе, различие между сколом и интеркристаллитным хрупким изломом не играет большой роли, оно имело ведущее значение в ходе развития представлений о явлении хрупкого разрушения. Эти представления связывались главным образом с хладноломкостью железа

<sup>1</sup> Поскольку излом обнажает две новых поверхности.

<sup>2</sup> Это надо рассматривать следующим образом: пусть с каждой стороны излома удлинение было только в 0,1% в слое толщиной 1 мк. Деформация завершается при концентрации напряжений, соответствующей разрушению — скажем, при  $10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>. Тогда на 1 см<sup>2</sup> поверхности излома совершена работа 2000 эрг/см<sup>2</sup>, так что для образования и столь малой пластической деформации требуется такое же количество энергии, как и для создания новых поверхностей.

и стали. Вследствие технической важности железа и стали данные о явлении накапливались при обобщении практических опытов с этими металлами.

Существование у железа и стали разрушения обоих типов известно уже много лет [495], но объясняли их разными причинами. Считали, что хладноломкость определяется разрушением скальванием. Его рассматривали как неотъемлемое свойство о. ц. к. решетки<sup>1</sup>, потому что железо и ферритные стали при соответствующих испытаниях хрупки при низкой температуре, тогда как аустенитные не обнаруживают этой хрупкости. Кроме того, установлено, что переход из вязкого состояния в хрупкое имеет место и в чистейшем железе, что создает впечатление, будто бы примеси не ответственны за хрупкость, и она связана с типом решетки. С другой стороны, интеркристаллитную хрупкость рассматривали отдельно от явления перехода из вязкого в хрупкое состояние. Это объясняется тем, что с интеркристаллитным изломом часто связана настолько сильная хрупкость и критическая температура настолько высока, что металлы являются хрупкими в большинстве нормальных испытаний при комнатной температуре. Поэтому при отсутствии тщательных исследований кажется, что переход из вязкого состояния в хрупкое как бы отсутствует. Интеркристаллитную хрупкость обычно приписывали влиянию примесей; вообще считали, что примеси увеличивают хрупкость при всех температурах.

Созданное, таким образом, разграничение между сколом и интеркристаллитным изломом было подтверждено работами по отпускной хрупкости. Это явление в том виде, как его узнали впервые, заключалось в появлении хрупкости при комнатной температуре в некоторых легированных сталях в результате медленного охлаждения от температуры отпуска. Поскольку изломы были интеркристаллитными, а эффект создавался медленным охлаждением, его приписывали влиянию примесей по границам зерна. Еще давно было показано [497], что эффект определяется влиянием скорости охлаждения на точку перехода из вязкого в хрупкое состояние; однако это обстоятельство упускалось из виду вплоть до недавнего времени [498]. Предполагалось, что происходит охрупчивание при всех температурах — считали, что так должны действовать на металл вредные примеси. С другой стороны, поскольку скорость охлаждения (в определенных пределах) не влияет на пластичность и вязкость железа и мягкой стали, полагали, что железо и малоуглеродистая сталь не склонны к отпускной хрупкости. Однако и на этих металлах замечен переход из вязкого состояния в хрупкое. В свое время эти предполо-

<sup>1</sup> См., например, [496].

жения укрепили неверные представления об обособленном делении на явление отпускной хрупкости и явление перехода из вязкого состояния в хрупкое, а следовательно, и о кажущемся различии между сколом и интеркристаллитным разрушением.

Обработка современных экспериментальных данных помогла во многом устранить эти кажущиеся осложнения; сохранилось пока одно важное исключение, не позволяющее иметь вполне стройные представления: еще не получено железо, в котором не было бы перехода из вязкого состояния в хрупкое. Как показывают данные табл. 11.2, переход из вязкого состояния в хрупкое обнаруживается не только в металлах и сплавах, имеющих о. ц. к. решетку. Далее, переход в хрупкое состояние может сопровождаться интеркристаллитным разрушением не только в легированных сталях, но также и в некоторых нелегированных железо-углеродистых сплавах и в железе высокой чистоты [499—503, 486—488], а скорость охлаждения влияет на температуру перехода из вязкого в хрупкое состояние в нелегированном железо-углеродистом сплаве, даже когда хрупкое разрушение происходит путем скола [194, 504]<sup>1</sup>.

Таблица 11.2  
Металлы, в которых обнаружен переход из вязкого состояния в хрупкое

Металлы с решеткой о. ц. к. . . . .	Fe <sup>1</sup> ; Cr [507] <sup>2</sup> ; Mo [509], [510]; W <sup>3</sup> ; β-латунь <sup>4</sup>
Металлы с решеткой г. ц. к. . . . .	Cu—Sb [184, 512]; Cu—Sn
Металлы с решеткой г. п. у. . . . .	Zn [513, 489, 514], Be [516]
Тетрагональная решетка . . . . .	Белое Sn [513, 517]
Структура алмаза . . . . .	Ge [518, 519]; Si [518]
Интерметаллические соединения . . . .	MgZn; MgZn <sub>2</sub> ; MgZn <sub>3</sub> ; β и γ-фазы в системе Al—Mg (все по [520]) Cu <sub>17</sub> Al <sub>9</sub> , Cu <sub>5</sub> Ca, Cu <sub>2</sub> Mg, Cu <sub>3</sub> P, Ni <sub>3</sub> Si, Ni <sub>2</sub> Si (все по [521])

<sup>1</sup>) Ссылки слишком многочисленны, чтобы их приводить.

<sup>2</sup>) См. также [508].

<sup>3</sup>) Есть, видимо, только качественные доказательства перехода из вязкого состояния в хрупкое в вольфраме (например, холодная вольфрамовая проволока хрупкая; горячая—пластична, или см. например [515]).

<sup>4</sup>) По утверждению Крамера и Мэддина [511].

<sup>1</sup> Чтобы этот эффект проявился, надо избежать старения после закалки [498]; это не было учтено в двух исследованиях [505, 506], где такого эффекта не нашли.

### 11.3. Существование и область распространения хладноломкости

Существование ограниченного интервала низкотемпературной хрупкости (подразумевающее обязательный переход из вязкого в хрупкое состояние) установлено теперь для ряда металлов и сплавов; перечень (вероятно, неполный) дан в табл. 11.2. Следует отметить, что в этом списке представлены все присущие металлам решетки. Чтобы подчеркнуть, что это явление не ограничено решеткой одного типа, на рис. 11.1 даны примеры перехода из вязкого в хрупкое состояние в металлах, имеющих три наиболее распространенных решетки. По ординате отложена энергия, поглощенная при стандартном испытании на удар надрезанного образца. Когда металл вязкий, совершаемая работа во много раз больше, чем при хрупком поведении; поэтому выбранная мера вязкости достаточно чувствительна.

Если хладноломкость существует, она, очевидно, простирается до абсолютного нуля, ибо никогда не сообщалось о возвращении пластичности при низкой температуре. С другой стороны, предельная температура верхнего края области хладноломкости, т. е. температура перехода из вязкого в хрупкое состояние, меняется в очень широком диапазоне. Она различна для разных металлов, а для данного металла зависит от ряда внутренних факторов и от внешних условий испытания. Чем выше критическая температура, тем, видимо, сильнее хрупкость в области низких температур,— по крайней мере, если за меру хрупкости принимать разрушающее напряжение.

Из внутренних факторов наиболее важные — состав и термическая обработка. В табл. 11.3 приведено несколько примеров влияния состава; видно, насколько сильным может быть влияние примесей. В качестве еще одного примера влияния примесей можно привести свойства металлического хрома, известного

Таблица 11.3

Влияние примесей на критическую температуру хрупкости

Металл	Примесь	Увеличение критической температуры, град	Литературная ссылка
Cr	0,1% Al	100	[507]
Mo	Разные образцы	от <250° С до >670° С	[509]
Fe	0,01% O	200	[486]
Cu—Sb	Содержание Sb увеличивалось от 0,14 до 0,24%	100	[184]
Sn	1% Pb	40	[517]

## ОБЛАСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХЛАДНОЛОМКОСТИ

своей хрупкостью при комнатной температуре. Однако, если приняты соответствующие предосторожности против загрязнения, хром может быть пластичным при комнатной температуре [522—525]<sup>1</sup>. Изменения состава нередко сильно влияют и сами по себе, но, кроме того, это влияние часто осложнено и включает, очевидно, взаимодействие между разными присутствующими примесями. Например, повышение критической температуры хрупкости и интеркристаллитное хрупкое разрушение железа, вызванные добавкой кислорода, ликвидируются добавкой марганца [486] или углерода [526] (критическая температура понижается, а хрупкий излом переходит в скол). Обезуглероживание железа во влажном водороде, несомненно связанное с насыщением водородом границ зерна, повышает критическую температуру и вызывает интеркристаллитное хрупкое разрушение вместо скальвания [501, 502]. Во многих случаях переход из вязкого состояния в хрупкое определенным образом связывается с присутствием растворенных элементов, образующих сильную равновесную сегрегацию (и осуществляющих этим блокировку дислокаций по Коттреллу). Это видно на примере железа: переход имеет место у ферритных (о. ц. к.) сплавов, где внедренные атомы вызывают сильное искажение решетки, но не бывает в austenитных (г. к. ц.) сплавах, где растворение элементов приводит к малым искажениям. Это видно и по другим о. ц. к. металлам таким, как хром и вольфрам, в которых можно ожидать образования сильных равновесных сегрегаций внедренных атомов, как и в о. ц. к. железе. На это указывает также тот факт, что сурьма, которая, как представляется, должна давать в меди сильную сегрегацию<sup>2</sup>, вызывает в ней хладноломкость, хотя у самой меди этого явления не наблюдалась. Используя некоторые представления о сегрегациях, можно, как излагается ниже, даже предложить теорию, объясняющую переход из вязкого состояния в хрупкое.

Решающим во влиянии термической обработки представляется время нахождения в определенном интервале температур. Так, при медленном охлаждении от температуры выше этого интервала критическая температура получается обычно выше,

<sup>1</sup> Правда, в этом случае пластичность весьма ограниченная (а может быть и условная). (Прим. ред.)

<sup>2</sup> Сурьма имеет большие размеры атома по сравнению с медью и вызывает сопровождающее сегрегацию появление порога текучести (наличие верхней и нижней точки текучести, уровень напряжения которых заметно повышается с увеличением скорости испытания или с понижением температуры [512]). Приведенные на рис. 11.1 данные о сплавах Cu—Sb показывают, что переход из вязкого в хрупкое состояние наблюдается в сплавах, находящихся при равновесии в двухфазной области диаграммы Cu—Sb. Однако, создавая соответствующие условия эксперимента, можно добиться, чтобы переход был и в однофазной области [512], тем самым доказывается, что переход не вызван выделениями.

чем при более быстром охлаждении<sup>1</sup>. Например, Аллен с сотрудниками [504] сообщает, что охлаждение с печью железа чистотой около 99,96% повышает критическую температуру хрупкости на 60° по сравнению с охлаждением на воздухе. Жоливе и Видаль [498] сообщают о влиянии разных скоростей охлаждения на некоторые стали; в одном случае медленное охлаждение повышало критическую температуру на 600° по сравнению с закалкой в воде; типичным было повышение на 50°. В сплавах Си-Sb Гопкинс [512] нашел повышение критической температуры хрупкости при медленном охлаждении на 50—150° по сравнению с закалкой в воде. Такого рода влияние термической обработки, видимо, означает, что хладноломкость зависит от сегregation или выделения примесей.

На критическую температуру хрупкости определенно влияют и другие изменения структуры, но они обычно менее важны, чем два, только что рассмотренные. Критическая температура тем выше, чем крупнее зерно (см., например [512, 527]); одновременно, чем крупнее зерно, тем меньше разрушающее напряжение при температуре ниже критической [274, 528]. Если измерять критическую температуру для образцов со все возрастающей степенью наклепа, то она обычно сначала падает, а от дальнейшей холодной деформации — повышается [529, 530, 532], хотя сообщалось об одном случае (для молибдена), когда начальной области понижения критической температуры не наблюдалось [510]. Эта начальная область также устраняется, если в промежутке времени между холодной деформацией и испытанием проходит деформационное старение [531]. Упомянутые эффекты не были, конечно, продемонстрированы на всех металлах, перечисленных в табл. 11. 2.

Важные внешние факторы — скорость испытания и напряженное состояние. Увеличение скорости испытания существенно повышает критическую температуру хрупкости. Так, Лисснер [533] нашел, что при ударных испытаниях на растяжение критическая температура была на 100° выше, чем при растяжении с нормальной скоростью<sup>2</sup>. Широко распространено мнение, что критическая температура хрупкости повышается, если напряженное состояние изменять так, чтобы увеличивалось отношение гидростатического напряжения к касательному, например при введении надреза. Это мнение основывается, видимо, главным образом на том факте, что определенные на надрезанных образцах критические температуры, как правило, много выше, чем определенные для того же материала на простых образцах для растяжения. Однако, сравнивая испытания этих двух видов, следует

<sup>1</sup> Гопкинс и Типлер [488] обнаружили исключение из этого правила.

<sup>2</sup> В испытаниях применялись надрезанные образцы.

иметь в виду, что действительные скорости нагружения в этих двух случаях различны, так как скорость роста напряжения у dna надреза равна скорости роста приложенного напряжения, умноженной на коэффициент концентрации напряжений. Кроме того, при испытании на изгиб с надрезом (обычный вид испытаний) коэффициент концентрации напряжений больше, чем при испытании на растяжение с надрезом [534]. Однако сравнение результатов стандартных испытаний на ударный изгиб надрезанного образца и нормальных испытаний на растяжение дает столь большую разницу в критической температуре хрупкости, что всю ее, вероятно, нельзя отнести за счет влияния скорости. По-видимому, имеет место влияние напряженного состояния; однако это влияние все же несколько слабее, чем обычно предполагают.

#### 11. 4. Теории хладноломкости

Принятая инженерная теория перехода из вязкого состояния в хрупкое связывает этот переход с изменением разрушающего напряжения и напряжения текучести с температурой [535] (см. также [493]). Впервые подобные зависимости установлены в экспериментах Иоффе, Кирпичевой и Левицкого [536]. Они измеряли напряжение текучести, а для хрупкого разрушения — разрушающее напряжение при испытаниях на растяжение хлористого натрия в интервале температур от —196° С до примерно +800° С; результаты показаны на рис. 11. 2. Ниже 200° С разрушающее напряжение оказывается ниже предела текучести, и образцы рвутся раньше, чем начинается течение; выше 200° С напряжение текучести ниже разрушающего, и образцы перед разрушениемoplastически деформируются. Поэтому температура 200° С определяет предел низкотемпературной хрупкости.

Что касается разрушения в пластической области, то для его характеристики такие диаграммы, как на рис. 11. 2, недостаточны. Как упоминалось ранее, разрушение не может осуществляться как хрупкое, если до него имела место пластическая деформация; надо учесть также, что деформация повышает разрушающее напряжение. Например, при нормальных испытаниях на растяжение хлористого натрия выше 200° С Иоффе с сотрудниками нашел, что когда приложенное напряжение достигает напряжения хрупкого разрушения, образцы не разрушаются, а продолжают деформироваться, пока не будет достигнуто напряжение, в десять-двадцать раз большее. Чтобы представить на рис. 11. 2 напряжение пластического разрушения, надо нанести еще одну кривую (см. пунктирную). Надо полагать, что под влиянием пластической деформации напряжение хрупкого разрушения поднимается выше этой кривой [537].

Иоффе с сотрудниками, прибегнув к соответствующим экспериментальным приемам, измерил напряжение текучести ниже  $200^{\circ}\text{C}$  и напряжение хрупкого разрушения выше  $200^{\circ}\text{C}$ . Чтобы измерить последнее, они, например, увеличивали скорость растяжения, в результате чего повышался предел текучести, но при этом не было заметно никакого воздействия на кривую разрушающих напряжений<sup>1</sup>. Влияние увеличения скорости испытания проявлялось, как обычно, в расширении области хладноломкости.

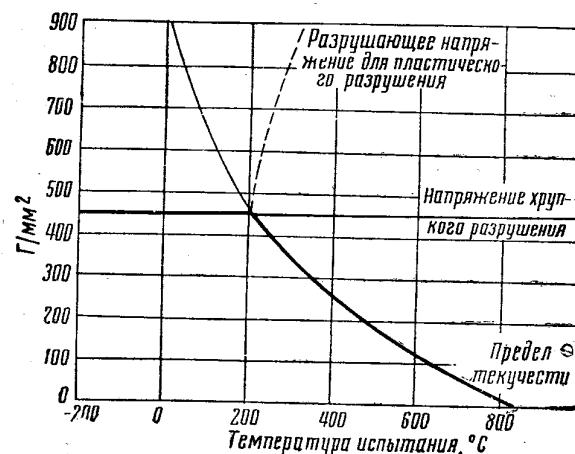


Рис. 11.2. Изменение разрушающего напряжения и напряжения текучести NaCl с температурой (Иоффе, Кирпичева и Левицкий)

Из рис. 11.2 прямо следует объяснение влияния напряженного состояния на температуру перехода: увеличение отношения приложенного к образцу растягивающего напряжения к касательному обязательно поднимает температуру, при которой кристаллы пересекаются. Влияние внутренних факторов нужно связывать с их воздействием на относительное смещение кривых. Объясняется, почему внутренние факторы влияют каким-то определенным образом, не входят в задачи инженерной теории. Для этого нужно создать металловедческую теорию явления хрупкости.

<sup>1</sup> Напряжение текучести измерялось ниже  $200^{\circ}\text{C}$ : а — при сжатии и б — при растяжении образца, погруженного в воду; последнее приводило к повышению напряжения хрупкого разрушения без заметного воздействия на напряжение текучести. Иоффе с сотрудниками считают, что это происходит из-за растворения поверхностного слоя, где были мельчайшие трещины. Подобно этому стравливание поверхностного слоя иногда улучшает пластичность хрома [523] и бериллия [516].

Такая теория исходит из следующих двух предпосылок:

1. Чтобы произошло разрушение, должна возникнуть высокая концентрация напряжений. На это указывает расхождение между теоретическим и измеренным пределом прочности. Теоретическое разрушающее напряжение, определенное как напряжение, производящее работу образования двух новых поверхностей на пути в 1 атомный диаметр [492], для железа будет около  $1600 \text{ кг}/\text{мм}^2$ . Сравним его с измеренным разрушающим напряжением: для стали оно обычно лежит около  $160—320 \text{ кг}/\text{мм}^2$  — для пластичного и  $8—80 \text{ кг}/\text{мм}^2$  — для хрупкого состояния. Значит, для разрушения нужна концентрация напряжений от 5- до 100-кратной. Некоторые авторы [538—542, 511, 274] указывают, что весьма эффективным концентратором напряжений является конец полосы скольжения.

2. Напряжения в местах концентрации будут иметь приблизительно равные касательную и нормальную составляющие, поэтому в общем случае может произойти или пластическая деформация, или разрушение. Крамер и Мэддин [511] и Штро [541] полагают, что решающее требование — чтобы напряжение текучести росло более круто, чем возрастает скорость нагружения или понижается температура с тем, чтобы при низкой температуре разрушение опередило деформацию (при условии быстрого создания высокой концентрации напряжений). Это положение разносильно тому, что описанную выше инженерную теорию применяют к малому объему в зоне концентрации напряжения, причем этот объем находится под существующим там высоким напряжением. Как показано ниже, такое уточнение важно с той точки зрения, что требование определенного соотношения между напряжениями текучести и разрушения становится понятным и с точки зрения атомного механизма.

Иллюстрация картины, описанной в (1) и (2) случаях, получена при наблюдениях стали под микроскопом [504]; в данном случае концентраторами напряжений были трещины, идущие по-перек частиц карбидов, вызванные, вероятно, первыми малыми деформациями в окружающем феррите. Подобные трещины были в образце и выше, и ниже критической температуры хрупкости, но ниже критической температуры они распространялись в окружающий феррит, а выше — не распространялись. Очевидно, концентрация напряжений ниже критической температуры вызывает разрушение раньше, чем она может вызвать деформацию, и наоборот.

Теперь рассмотрим подробно пункты 1 и 2.

1. Нормальное напряжение, создаваемое у конца полосы скольжения, состоящей из скопления краевых дислокаций, рассчитывалось Келером [539] и Штро [541]. Оба показали, что достигаются очень высокие значения. Келер представил свой ре-

зультат в виде функционального ряда, сумма которого для любой точки кристалла дает растягивающее напряжение в ней. Штродоводит расчет дальше с тем, чтобы определить, будет ли образовываться трещина. Если есть скопление из  $n$  дислокаций, каждая с вектором Бургера  $b$ , то все они могут обратиться в трещину, ширина которой в направлении, параллельном направлению скольжения, будет  $nb$ . Штродов рассчитывает двумя способами, произойдет ли это явление, делая допущение, что не происходит никакой пластической деформации. В первом способе рассчитывается растягивающее напряжение в области под скоплением краевых дислокаций, так как трещина образуется именно здесь. Принимается, что трещина возникнет, когда это напряжение будет удовлетворять условию Гриффитса: энергия поверхностей, образующихся при развитии трещины, меньше высвобождаемой энергией упругой деформации. Найдено, что это условие удовлетворяется, когда

$$nb \sigma_0 > 12\lambda, \quad (11.1)$$

где  $\sigma_0$  — приложенное касательное напряжение, а  $\lambda$  — энергия на 1 см<sup>2</sup> поверхностей трещины. Но этот критерий может быть неточным, поскольку, когда образуется трещина, напряжения меняются. Поэтому Штрод [543] предложил второй способ; он рассчитывал условие, при котором энергия собравшейся группы дислокаций меньше энергии, соответствующей трещине (в эту последнюю энергию входит упругая и поверхностная энергия). Расчет показывает, что когда дислокаций мало, энергия группы меньше, чем энергия для соответствующей трещины, а при большом числе дислокаций положение обратное. Найдено, что критическим условием будет уравнение (11.1), с той только разницей, что числовой коэффициент вместо 12 будет 13,2. Поэтому в качестве критического условия образования трещины по этой теории (предполагающей, как упоминалось, отсутствие какой бы то ни было пластической деформации) приемлемо взять уравнение (11.1)<sup>1</sup>.

Из уравнения (II. 1)  $n$  можно исключить, используя соотношение Эшелби, Франка и Набарро [207]

$$n = \frac{\pi L(1-\nu)\sigma_0}{Gb},$$

<sup>1</sup> Выражения Штрод для энергий трещины и скопления дислокаций показывают, что когда соотношение (11.1) удовлетворено, при переходе дислокаций из скопления в трещину выигрыш в энергии получается на самых ранних стадиях роста трещины; если для образования трещины и нужно превысить какую-то энергию активации, то она, согласно этим соотношениям, мала.

где  $L$  — протяженность скопления. Это дает выражение

$$L \sigma_0^2 > \frac{12\lambda G}{\pi(1-\nu)}. \quad (11.2)$$

Хохендорфер [542] рассчитывает критические условия образования трещины несколько иным способом. Он указывает, что сравнительно мало дислокаций могут создать относительно большую трещину, если они расположены в решетке в смежных положениях, как показано на рис. 11.3, а. Если расстояние между двумя плоскостями скольжения не превышает определенного значения (возрастающего с увеличением числа дислокаций в группе), промежуток между дислокациями будет раскрываться в трещину, как на рис. 11.3, б.

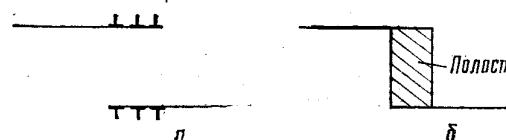


Рис. 11.3. Механизм образования трещины по Кохендорферу

Этот механизм можно крикетировать по тем соображениям, что согласно модели в исходном положении дислокации каждой группы должны отстоять одна от другой всего на 1 атомный диаметр. Чтобы сблизиться настолько тесно, надо преодолеть большие силы отталкивания, и когда дислокаций в группе мало, для этого требуются дислокации с такой большой кинетической энергией, какую они могут иметь только, если бы двигались почти со скоростью звука. Такие высокие скорости представляются невероятными [544], кроме, может быть, случаев приложения очень больших напряжений. Однако стоит трещине возникнуть, как следующие дислокации, прибывающие по показанным на рис. 11.3 плоскостям скольжения, будут беспрепятственно вливаться и расширять ее. Таким образом, трещина может в горизонтальном направлении (рис. 11.3) иметь большую протяженность, чем в вертикальном.

Хохендорфер указывает, что трещина может распространяться также и в вертикальном (рис. 11.3) направлении, если действующие плоскости скольжения наклонены относительно плоскостей скольжения, пересекающих ее на рисунке. Когда трещина станет длинной в горизонтальном направлении, рост в вертикальном направлении будет необходим, чтобы предотвратить смыкание верхней поверхности с нижней. Таким образом, при деформации трещина может расти, пока не станет достаточно большой, чтобы распространяться спонтанно под действием приложенного

напряжения, вызвав тем самым разрушение. Этот механизм создания трещины требует, таким образом, весьма сложного совпадения плоскостей скольжения. Кроме того, как только получилось расположение положительных и отрицательных дислокаций по рис. 11.3 а, концентрация напряжений локализуется в зазоре между ними таким образом, что едва ли представляется возможность снять ее посредством скольжения (взамен разрушения). Механизм по Кохендорферу не удовлетворяет, таким образом, предварительному условию (2), которое (как будет обосновано далее) необходимо, чтобы объяснить, почему переход из вязкого состояния в хрупкое бывает только в определенных случаях, в определенных металлах. Вообще, если бы механизм Кохендорфера имел место, его следовало бы считать скорее общим механизмом разрушения, чем специально связанным с переходом из вязкого в хрупкое состояние.

Из уравнений Штро можно рассчитать определяемую его теорией критическую длину трещины и растягивающее напряжение, нужное для ее расширения. Длина образующейся трещины с определяется равновесием между энергией упругой деформации, уменьшающейся с длиной, и поверхностной энергией, увеличивающейся с длиной. Для минимума энергии найдена длина

$$c = \frac{\pi L^2 \sigma_0^2 (1 - \nu)}{8\lambda G}. \quad (11.3a)$$

После подстановки  $L\sigma_0^2$  из уравнения (11.2)

$$c = 1, 5L. \quad (11.3b)$$

Длина трещины будет составлять полторы длины полосы скольжения. Поэтому, если полоса скольжения пересекала зерно полностью, то же будет и с образующейся из нее трещиной (или же она распространится по всей границе), и трещина не сможет, как правило, достичь своей равновесной длины, не меняя направления. Величина растягивающего напряжения  $\sigma$ , необходимого для развития перпендикулярной напряжению трещины длиной  $c$ , определяется Гриффитсом [491] как

$$\sigma^2 = \frac{8\lambda G}{\pi c (1 - \nu)} \quad (11.4a)$$

или при подстановке (11.2) и (11.3):

$$\sigma = 0,67 \sigma_0 \text{ (для } c = 1, 5L\text{)}, \quad (11.4b)$$

$$\sigma = 1,00 \sigma_0 \text{ (для } c = L\text{)}. \quad (11.4c)$$

Итак, если трещина перпендикулярна приложенному растягивающему напряжению, то для ее распространения достаточно растягивающего напряжения в  $2/3$  касательного. Если, как при испы-

тании на растяжение, растягивающее напряжение вдвое выше наибольшего касательного, то оно достаточно велико, чтобы развивать любую трещину, образовавшуюся при критических условиях Штро. Первая же образовавшаяся трещина приводит к немедленному разрушению. Следовательно, уравнение (11.1) дает условие разрушения.

Происходящая в процессе разрушения пластическая деформация воздействует на развитие процесса двумя путями. Во-первых, пластическая деформация во время образования трещины (вызванная концентрацией напряжений от скопившейся группировки дислокаций) будет увеличивать касательное напряжение, нужное для получения трещины данной величины, так как деформация, по сути дела, увеличивает значение  $\lambda$  в правой части уравнения (11.1). Итак, пластическая деформация должна увеличивать критическое касательное напряжение, потребное для образования наименьшей устойчивой трещины. Во-вторых пластическая деформация, идущая у вершины трещины, будет повышать нужное для распространения трещины растягивающее напряжение. Если второй эффект в достаточной мере превышает первый, положение при испытании на растяжение меняется: растягивающее напряжение не будет достаточно большим, чтобы развивать трещину как только она образовалась. Чтобы трещина развивалась, надо будет увеличить напряжение.

Прежде чем закончить рассмотрение пункта 1, уместно будет обсудить, насколько точно теория Штро предсказывает наблюдаемые разрушающие напряжения для хрупкого излома. Петч [274] определял предел хрупкой прочности железа при  $-196^\circ\text{C}$  для ряда размеров зерна, а Гринвуд и Кваррел [528] проделали то же самое на цинке. Последние нашли, произведение (*разрушающее напряжение*) $^2 \times$  (диаметр зерна) постоянным. Это выражение подобно (11.2), если отождествить  $L$  с диаметром зерна (допустив тем самым, что сдвиг проходит прямо через все зерно). Экспериментальное значение постоянной было  $9,8 \cdot 10^{15} \text{ дин}^2/\text{см}^3$ . Положив  $\lambda = 1000 \text{ эрг}/\text{см}^2$ ,  $G = 3,8 \cdot 10^{11} \text{ дин}/\text{см}^2$  и  $\nu = 0,2$ , получим теоретическое значение<sup>1</sup>, равное  $7,2 \cdot 10^{15} \text{ дин}^2/\text{см}^3$ . Соответствие хорошее. Петч нашел постоянным произведение: [*разрушающее напряжение*] — [*фиксированный параметр*] $^2 \times$  (диаметр зерна). Фиксированный параметр отождествляется со средним противодействующим напряжением от других дислокаций. Экспериментальное значение постоянной было  $6,1 \cdot 10^{16} \text{ дин}^2/\text{см}^3$  по сравнению с теоретическим, равным  $6,8 \cdot 10^{16} \text{ дин}^2/\text{см}^3$  (для  $\lambda = 4000 \text{ эрг}/\text{см}^2$ ,  $G = 8 \cdot 10^{11} \text{ дин}/\text{см}^2$  и

<sup>1</sup> Правую часть уравнения (11.2) умножаем на 4, чтобы учесть то обстоятельство, что для экспериментального значения постоянной из испытаний на растяжение взято растягивающее напряжение, а не касательное.

$\nu = 0,3$ ). Согласие вновь хорошее. Таким образом теория объясняет влияние величины зерна.

Иногда влияние зерна объясняется иначе: чем крупнее зерно, тем меньше площадь границ зерна, а следовательно,— тем большее концентрация примесей по границам зерна. Можно отметить, что для выяснения влияния величины зерна на критическую температуру хрупкости такое объяснение неудовлетворительно, если, как это было в только что упоминавшихся экспериментах, хрупкое разрушение происходит путем скола, или если количество растворенного элемента достаточно для насыщения всех границ и в самых мелкозернистых из всех использованных образцов (как например, в сплаве Cu-Sb с 1,7% Sb вес. [512]).

В табл. 11.4 даны некоторые численные значения, рассчитанные по уравнениям (11.1) — (11.4); они будут использованы

Таблица 11.4

Соотношение между  $L$  и  $\sigma_0$  для образования трещины из группы скопившихся дислокаций и соответствующие значения  $n$ ,  $c$  и  $\sigma$ .  
(принята поверхностная энергия 3000 эрг/см<sup>2</sup>,  $G=4 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup> и  $\nu=0,3$ , т. е. значения, соответствующие меди)

$L$ (длина полосы скольжения), см . . . . .	0,1	0,01	0,001	0,0001
$\sigma_0$ (приведенное касательное напряжение), $10^8$ дин/см <sup>2</sup> = 1 кГ/мм <sup>2</sup> . . . . .	2,56	8,08	25,6	80,8
$\sigma$ (приложенное растягивающее напряжение), $10^8$ дин/см <sup>2</sup> . . . . .	5,12	16,16	51,2	161,6
$n$ (число скопившихся дислокаций) . . . . .	5650	1780	565	178
$c$ (длина трещины), см . . . . .	0,15	0,015	0,0015	0,00015
$\sigma$ (растягивающее напряжение, нужное для распространения трещин длиной $c$ ), $10^8$ дин/см <sup>2</sup> . . . . .	1,71	5,39	17,1	53,9

также и при обсуждении некоторых вопросов в части Б этой главы. Принятые значения констант соответствуют меди. Первая строка таблицы — длина  $L$  полосы скольжения, вызывающей разрушение. Следующие строки относятся к критическим условиям, когда при данной длине полосы скольжения только что возникает трещина. Величина растягивающих напряжений разрушения по этой таблице при отождествлении  $L$  с диаметром зерна еще раз показывает, что теория дает правильный порядок величины разрушающего напряжения для металлов в хрупком состоянии. Число дислокаций в накопленной группе велико, и, таким образом, должен быть большим и сдвиг в точке разрушения. Как отмечено в гл. VI, это предположение еще не проверено экспериментально.

Рассмотрим теперь пункт (2). Нé видно оснований ожидать какого-либо заметного изменения концентрации напряжений или

сил сцепления с температурой. Поэтому для объяснения самого факта перехода из вязкого в хрупкое состояние обращаются к какому-то влиянию температуры на текучесть. Когда происходит хрупкое разрушение, напряжение текучести должно быть по крайней мере столь же большим, как разрушающее. Это означает, что оно должно быть во много раз выше напряжения, при котором текут чистые металлы.

По-видимому, столь высокие напряжения текучести в отожженных металлах связаны с влиянием примесей, ибо если только имеются способные к скольжению дислокации, то любое вещество с кристаллографическими плоскостями, по геометрическому и электронному строению пригодными для скольжения, будет деформироваться при низких напряжениях. Как бы то ни было, высокая структурная чувствительность критической температуры хрупкости указывает на влияние примесей. Итак, объяснение явления перехода из вязкого состояния в хрупкое сводится к влиянию примесей на напряжение текучести. Правильность такого подхода подтверждается экспериментальными данными.

Как уже упоминалось, теория предполагает, что явление зависит от наличия роста напряжения текучести при уменьшении времени приложения напряжения и понижении температуры. Такое поведение наблюдалось у сталей [545—547] и бета-латуни [511] (на тех и других образцах наблюдается переход из вязкого в хрупкое состояние), но не наблюдается у альфа-латуни или алюминия [511] (ни в одном из этих металлов перехода из вязкого в хрупкое состояние нет). Результаты для бета-латуни приведены на рис. 11.4, где напряжение текучести для трех температур испытания отложено в функции времени выдержки под нагрузкой.

Чтобы вызвать текучесть при низкой температуре, требуется тем более высокое напряжение, чем короче время, в течение которого оно действует. Результаты для альфа-латуни и алюминия были бы на этой диаграмме представлены горизонтальными линиями, подобно горизонтальной линии для бета-латуни при 28° С. Для этих металлов влияние времени было слишком мало, чтобы его можно было измерить. Самые высокие из показанных на рис. 11.4 напряжений текучести значительно меньше напряжений, которые надо создать в малом объеме у конца полосы скольжения, если должно произойти разрушение. Причины этому следующие: а) разрушение может начинаться точно в месте максимальной концентрации напряжений, в то время как ближайшая дислокация вне накопленной группы может быть на некотором расстоянии от него, где концентрация напряжений слабее; б) напряжение течения для рис. 11.4 определено для образца в целом; как указывалось в главе VI, поскольку напряжение течения у металлов с высокими пределами текучести есть вероятностная функция, значение которой зависит от числа элементарных ис-

точников скольжения (по-видимому, коротких отрезков линии дислокации [178]), его вероятное значение для малой области действия концентрации напряжения должно быть значительно выше, чем вероятное значение для образца в целом.

Показанное на рис. 11.4 влияние скорости и температуры обязательно имеет место, когда напряжение текучести существенно зависит от теплового возбуждения, ибо в этом случае напряжение текучести будет вероятностной функцией, зависящей от вре-

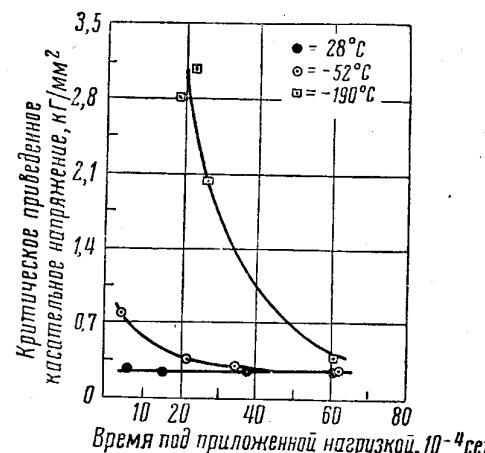


Рис. 11.4. Изменение напряжения текучести β-латуни, когда напряжение прикладывается на очень короткий отрезок времени (Крамер и Мэддин)

мени и температуры. Задержка текучести во времени при приложенном напряжении  $\sigma$  будет<sup>1</sup>

$$t = e^{U/RT} \ln 2/\nu A \quad (11.5)$$

где  $U$  — энергия активации,  $\nu$  — частота атомных колебаний, а  $A$  — некоторая постоянная.  $U$  — убывающая функция напряжения, поскольку, чем выше напряжение, тем нужно меньшее тепловое возбуждение, чтобы вызвать течение. Такие кривые, как на рис. 11.4, справедливы для материалов, у которых  $U$  меняет-

<sup>1</sup> Принимаем вероятность течения за один период колебания атомов  
 $p = Ae^{-\frac{U}{RT}}$  Среднее время задержки  $t$  — это время, для которого вероятность течения равна  $1/2$ , т. е.  $(1 - p) = 1/2$ . Отсюда, если допустить  $Ae^{-\frac{U}{RT}} \ll 1$ , следует уравнение (11.5).

ся с напряжением не слишком резко, так что  $t$  имеет существенное значение в широком интервале напряжений. Этим объясняется экспериментально установленная более тесная связь между переходом из вязкого в хрупкое состояние и наличием примесей, создающих блокировку дислокаций по Коттреллу: блокировка этого типа определяет требуемую зависимость  $U$  от напряжения [275]. С другой стороны, когда течение контролируется другим способом, например движением дислокаций в обход частиц выделений,  $U$  в окрестностях статического предела текучести меняется с напряжением крайне быстро: от нуля, когда приложенное напряжение чуть выше статического предела текучести, до очень большой величины, когда приложенное напряжение чуть ниже его [548]. Время задержки меняется тогда практически от нуля в первом случае до очень большой величины во втором. На такой диаграмме, как показанная на рис. 11.4, это отображалось бы кривой линией настолько близкой к оси ординат, что ее бы не обнаруживали; внизу она соединяется с горизонтальной линией, которую только и можно было бы обнаружить экспериментально. В таком металле концентрация напряжений будет, следовательно, вызывать пластическую деформацию раньше, чем разрушение<sup>1</sup>.

Теория легко объясняет огромную трудность рафинирования некоторых металлов до такой степени, чтобы они были пластичны при низкой температуре. Для насыщения всех дислокаций и границ зерна нужны примеси в количествах всего около  $10^{-5}$  и  $10^{-3}\%$  (атомн.) соответственно. Некоторые из металлов почти всегда содержат примеси, которые (например, углерод в железе) совершенно определенно концентрируются на несовершенствах решетки; нужное для насыщения общее количество примесей лишь немного превышает  $10^{-3}\%$  (атомн.).<sup>2</sup> Взаимодействие между различными примесями обусловлено, по-видимому, взаимным влиянием на степень сегрегации; это явление пока мало понятно и осложняет интерпретацию эффектов. Отсюда может быть следует, что теория перехода из вязкого в хрупкое состояние будет развиваться главным образом в результате изучения таких сплавов, как например Cu-Sb, где явление зависит от присутствия сравнительно большого и поддающегося регулировке количества второго элемента, а наблюдаемые эффекты сравнительно легко

<sup>1</sup> Если бы до начала разрушения достигались местные напряжения, способные создать новые дислокации, пластическая деформация всегда бы предшествовала разрушению, поскольку новые дислокации были бы не блокированы, хотя ранее существовавшие и сильно блокированы. Поэтому возможно, что в некоторых металлах блокировкой нельзя вызвать переход из вязкого состояния в хрупкое.

<sup>2</sup> Соответствует примерно  $2 \cdot 10^{-4}\%$  (вес.) таких примесей внедрения, как углерод и азот.

относятся к определенным причинам. Теория объясняет также некоторые другие явления. Так, предварительная деформация освобождает многие дислокации от блокирующих их атмосфер, и течение будет осуществляться легче. Влияние медленного охлаждения определяется усилением сегрегации примесей с большой разницей в атомных диаметрах, что приводит к блокировке дислокаций и ослаблению сцепления по границам зерна, а возможно, и по плоскостям спайности.

Некоторые другие эффекты не так легко объясняются теорией. К ним относится влияние величины зерна. Хотя снижение разрушающего напряжения с увеличением размеров зерна можно объяснить так, как сделано в (1), это не объясняет, почему увеличение зерна повышает критическую температуру хрупкости. Возможно, что чем крупнее зерно, тем с большей скоростью нарастает концентрация напряжений (по той причине, что большее число дислокаций «нажимает» сзади на ведущую дислокацию). Не видно также простого объяснения для влияния напряженного состояния. Для него, может быть, потребуется ввести в теорию рассмотрение влияния работы пластической деформации, ибо, как указывалось в связи с уравнением (11.4), если пластической деформации нет, осевое напряжение при обычном испытании на растяжение более чем достаточно для расширения любой возникшей трещины, а тогда увеличение отношения растягивающих напряжений к касательным никак не будет влиять на критическую температуру хрупкости<sup>1</sup>.

### 11.5. Перегрев и пережог

Установлено, что стали, нагревавшиеся слишком близко к ликвидусу, после охлаждения теряют свою пластичность. Разрушение происходит по границе зерна. Когда эффект очень силь-

<sup>1</sup> Для распространения трещины должна быть важной также ориентация трещины относительно растягивающего напряжения. Кроме того, напряженное состояние может воздействовать на критическую температуру также и косвенным образом. Впереди трещины распространяется волна пластической деформации; сопровождающая трещину упругая волна разгрузки в конце концов нагоняет и уничтожает ее. Поэтому совершаемая работа пластической деформации тем меньше, чем быстрее распространяется трещина [551]. Итак, величина работы зависит от того, как далеко уйдет волна пластической деформации, до того как ее догонят упругая волна — следовательно, от скорости разрушения. Чем меньше совершаемая работа пластической деформации, тем меньше критический размер трещины. Отсюда: критический размер трещины тем меньше, чем выше начальная скорость распространения трещины. Представляется неизбежным повышение скорости разрушения, а стало быть, и уменьшение критической величины трещины при увеличении приложенного растягивающего напряжения. Поэтому увеличение отношения нормального напряжения к касательному будет определять возможность разрушения при меньшем касательном напряжении, а следовательно, при более высокой температуре.

ный, его приписывают пережогу; он обусловлен, видимо, оплавлением границ зерна [549]. Когда температура не так высока, чтобы где-нибудь началось оплавление, этот эффект менее значительный. Последняя работа [550] приписывает эффект в этом случае выделению при охлаждении большого числа сульфидных частиц по границам зерна (сульфиды переходили в раствор при температуре «перегрева»). Эти частицы нельзя удовлетворительно обнаружить на обычных микрошлифах, но они видны на поверхности получающихся интеркристаллитных изломов.

Хотя перегрев и пережог — явления, по традиции ассоциирующиеся со сталью, не видно причин, почему бы подобных явлений не было и во многих других металлах<sup>1</sup>.

### Б. ИНТЕРКРИСТАЛЛИТНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В этом параграфе собраны типичные экспериментальные данные об интеркристаллитном разрушении при повышенных температурах; в следующем параграфе обсуждаются предлагавшиеся теории.

#### 11.6. Экспериментальные наблюдения

При испытании на растяжение при повышенных температурах отрыв в поликристаллических металлах происходит полностью или частично по границам зерна. Разрушение этого типа заменяет «волокнистый» транскристаллитный излом. Установлено, что для простых материалов такое поведение тем более вероятно, чем выше температура и меньше скорость деформации [11, 15, 553—559].

Переход к интеркристаллитному разрушению часто сопровождается изменением прочностных характеристик [558—561]. На графике зависимости напряжения или пластичности от температуры или от долговечности (как условно называют время до разрушения при испытании на ползучесть) часто обнаруживается перелом, подобный показанному на рис. 11.5. Перелом

<sup>1</sup> Аналогичным образом, синеломкость, имеющая место у сталей, похождит на охрупчивание титана водородом, поскольку оба эти явления существуют в интервале температур, выше и ниже которого пластичность восстанавливается. Этим они отличаются как от хладноломкости, так и от высокотемпературной хрупкости. Нижний край температурного интервала хрупкости титана, содержащего водород, много ниже соответствующей температуры для явления синеломкости [552]. Эта температура является, по-видимому, функцией скорости диффузии соответствующего растворенного элемента: в одном случае водорода в титане, в другом — элементов внедрения в железе.

обусловлен, по-видимому, наличием двух идущих под углом одна к другой кривых (для вязкого транскристаллитного и для интеркристаллитного разрушения). Найденное экспериментально Гринвудом, Миллером и Свитером для альфа-латуни соотношение между пластичностью и температурой, приведенное на рис. 11.6, относится к типу, показанному на рис. 11.5. Включены данные для разных скоростей деформации, иллюстрирующие обычно наблюдалась тенденцию: увеличение скорости деформации повышает температуру, при которой эффект начинает быть

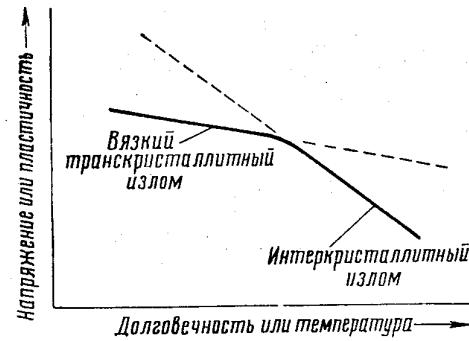


Рис. 11.5. Влияние типа разрушения при ползучести или в испытаниях на растяжение

заметным. Иногда интеркристаллитному разрушению сопутствует еще более низкая пластичность, чем здесь (разрушение может, например, произойти при удлинении в 1%), в других же случаях переход от транскристаллитного к интеркристаллитному разрыву не оказывает заметного влияния ни на пластичность, ни на прочность (286, 553). В таком случае, по-видимому, почти совпадают две линии, расположенные на рис. 11.5 под углом.

Следует добавить, что перелом кривой, как на рис. 11.5, не обусловлен неизменно переходом от транскристаллитному разрушению. Тилеманн и Паркер [553] для некоторых сталей нашли, что перелом есть только при испытании в окислительной атмосфере, а изломы были интеркристаллитными по обе стороны перелома. Вероятно, в таком случае зернограницевые трещины начинаются у поверхности и, если времени достаточно (как это может быть при медленном испытании), проникают внутрь. Разумно полагать, что любой процесс, дающий достаточно крутое падение напряжения (или пластичности) в функции долговечности, будет вызывать перелом, подобный тому, что показан на рис. 11.5.

Существуют исключения из правила, что образование интеркристаллитных трещин тем более вероятно, чем выше температура и чем меньше скорость деформации. Иногда, если увеличить время испытания, понизив напряжение, пластичность снова возрастает (соответствующий график дается рисунком 11.7). Такое поведение легко понятно у дисперсионно твердеющих материалов, где оно вызвано, вероятно, перестарением [562—564]. Сообщалось, однако, о двух явных исключениях для простых бинарных сплавов. При испытании на ползучесть бинарных твердых растворов магния в алюминии интеркристаллитное разрушение наблюдается при промежуточных, но не при высоких температурах [560]. Повышение температуры ударных испытаний сплавов Cu-Vi приводит к сильному падению пластичности, которая частично восстанавливается при дальнейшем повышении темпера-

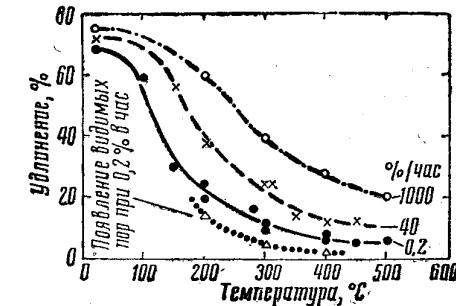


Рис. 11.6. Влияние скорости деформации и температуры на пластичность а-латуни (Гринвуд, Миллер и Свите)

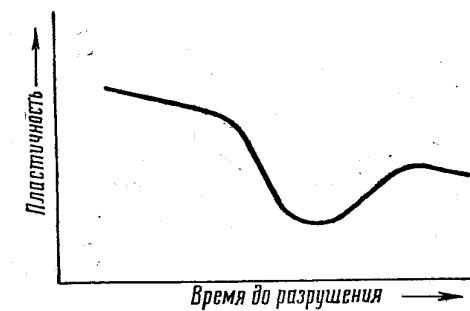


Рис. 11.7.

туры [153]. Возможное объяснение обсуждается в следующем параграфе.

Представляется, что величина зерна здесь не так важна, как для хладноломкости, хотя при горячих испытаниях меди на растяжение и наблюдали, что с увеличением размеров зерна возрастает и температура, при которой становятся заметными интеркристаллитные трещины (об этом свидетельствует и пластичность) [250].

Опыт применения жаропрочных сплавов показывает, что предрасположение к интеркристаллитному разрушению при высоких температурах — свойство, довольно чувствительное к структуре. Некоторые частные примеры (влияние магния в алюминии и висмута в меди) уже упоминались. Можно привести другие примеры: так, алюминий технических марок при ползучести легко разрушается по границам зерна, тогда как при сравнимых испытаниях чистого алюминия это не происходит [560]. Поведение сталей<sup>1</sup> и свинца [565] очень во многом зависит от точного состава. Паркер и Мартин [556] сообщают, что изменение в термической обработке меди (закалка вместо медленного охлаждения от температуры отжига), не дающее видимых изменений в микроструктуре, может увеличивать склонность к интеркристаллитному разрушению (как полагают, от перераспределения примесей между объемом и границами зерна).

Склонность к высокотемпературной хрупкости сильно меняется также от одного чистого металла или бинарного твердого раствора к другому. Например, в алюминии высокой чистоты интеркристаллитные надрывы редки, а интеркристаллитного разрушения не бывает, пока не достигнута температура всего на градус-два ниже точки плавления [130]. Вместе с тем, медь (и «бескислородная высокой чистоты» [561], и сорт чистотой в 99,999% [250]) и альфа-латунь [561] (приготовленная из электролитических меди и цинка) при повышенной температуре легко растрескиваются (при этом трещины распространяются по границам зерна) и до некоторой степени охрупчены. Интересно отметить, что ни в одном из этих металлов не было, насколько известно, достаточно вредных примесей, чтобы создать серьезную концентрацию у границ зерна. Следовательно, если хрупкость вызвана примесями, для механизма охрупчивания должно быть возможным действие при меньшем количестве примесей, чем нужно для насыщения границ зерна.

Интересный эффект имеет место в некоторых медных сплавах, легированных сурьмой. В таких сплавах интеркристаллитные трещины наблюдаются при тем более низкой температуре, чем выше концентрация сурьмы. Интеркристаллитное разрушение у этих сплавов сопровождается понижением пластичности. Сурьма вызывает также переход из вязкого состояния в хрупкое, температура которого тем выше, чем больше содержание сурьмы. В конце концов два интервала хрупкости перекрываются, и температурного интервала пластичного состояния нет. На рис. 11.8 дана иллюстрирующая это положение серия кривых. При ~2% (вес.) Sb обычная пластичность меди явно исчезает (от 0° К и до точки плавления) [512].

<sup>1</sup> См., например [563, 553].

Важная, но несколько недооцениваемая характеристика интеркристаллитного разрушения при ползучести — начальное расположение и развитие надрывов. Сообщалось о следующих наблюдениях: сначала образуются маленькие полости; их наблюдали почти на пределе разрешения микроскопа [561]. Стадия, на которой их впервые можно обнаружить в альфа-латуни, отмечена на рис. 11.6 пунктирной линией. Согласно одному сообщению [561], центры их зарождения тем дальше отстоят один от

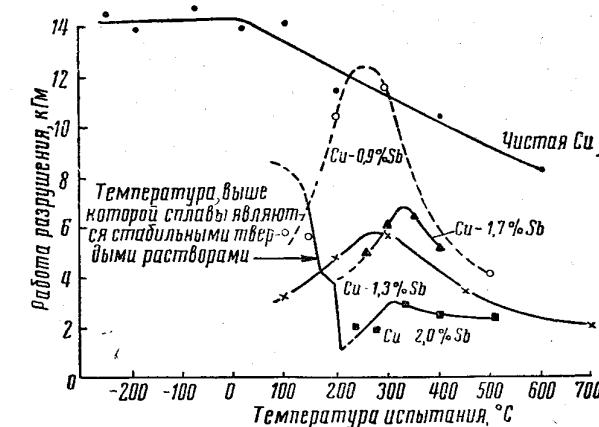


Рис. 11.8. Расширение интервалов горячей хрупкости и хладноломкости (до их перекрытия) в меди под влиянием сурьмы (Гопкин)

другого, чем выше температура. Этим явно предполагается, что чем выше температура, тем меньше образуется расщелин. После достижения видимых размеров расщелины продолжают расти. Соприкоснувшись, они сливаются [561, 563]; рис. 11.9 иллюстрирует эту стадию. В конце концов одна из расщелин становится достаточно большой, чтобы спонтанно распространяться под действием приложенного напряжения. Согласно утверждениям, приводимым в литературе, и микроструктурам, полости образуются в основном в поперечных границах зерен [561, 563, 553, 555, 566, 567], хотя меньшие полости обычно видны и на некоторых других границах. Избирательность выглядит особенно сильной на поздней стадии, но тогда она может определяться отчасти тем, что на поперечных границах полости растут и коагулируют до легко видимых размеров быстрее, чем на границах, где идет сдвиг. Поры иногда образуются у вершин зерен, но исключительных преимуществ для таких мест нет; поры скорее образуются вдоль поперечных границ. Рис. 11.9 в этом отношении типичен.

На положение пор, как сообщалось (в альфа-латуни [561]), влияет разность ориентаций кристаллов по обе стороны границы, ибо когда на границе кончается двойник, часто одной разориентировке сопутствуют поры, а другой — нет<sup>1</sup>. Пример этому можно видеть на рис. 11. 9 (верхняя часть). Хорошо развитые расщелины могут меняться по форме от узких трещин до скругленных пор или даже пор, вытянутых в направлении растяжения. В любом данном материале, испытанном при определенных условиях, все полости имеют одинаковую форму. Полости типа тонких трещин связаны с низкой пластичностью, скругленные или вытянутые в направлении растяжения — с заметной пластичностью. Изредка поры образуются и внутри зерна [555]. Однако предпочтение границам зерна очень, очень сильное.

Совершенно ясно, что когда разрушение начинается от поверхности образца, у поверхности будет больше трещин, чем внутри. Такое распределение наблюдалось не только при (некоторых) испытаниях на воздухе, но иногда и в опытах, проведенных в вакууме, достаточно хорошем, чтобы получить блестящую полированную поверхность, так что окисление, по-видимому, не участвовало.

### 11. 7. Теории

Основная задача теории — объяснить, как полости образуются и вырастают до размеров, от которых они спонтанно расширяются приложенным напряжением, ибо понижение прочности и пластичности очевидное следствие этого процесса. Выдвинуто две гипотезы, но ни одна из них критически не изучалась.

Первая гипотеза предложена Зинером [538] и Эбороллом [568]. По ней проскальзывание по границам зерна, где действует касательное напряжение, вызывает концентрацию напряжений по концам скользящей границы, и это создает трещину. Такое положение показано на рис. 11. 10; трещина образовалась у вершины зерна.

Эта гипотеза в некоторых случаях применима, но она не может всегда быть правильным объяснением. Во-первых, потому, что, по некоторым наблюдениям, немногие полости начинаются от вершин зерна. Во-вторых, потому, что при обычных значениях свободной энергии поверхности сомнительно, чтобы концентрация напряжений всегда была столь велика, чтобы возникла трещина. Правда, это можно оценить, сравнивая напряжение разрушения, которое дает эксперимент, с напряжением, нужным для образования трещины по теории Штро. Эту теорию здесь можно

<sup>1</sup> Не сообщалось, чтобы поры образовывались на самих двойниковых границах.

применить, поскольку проскальзывание одного кристалла по другому эквивалентно прохождению дислокаций; к обстановке в районе  $P$  применимы уравнения (11. 1 — 11. 4). Допускаем, что трещина образуется медленно. Соответствующей характеристической поверхности, подставляемой в уравнения, будет разность между свободной энергией поверхности и половиной свободной энергии границы зерна; ниже она обозначается  $\lambda_{разн}$ . Для чистой меди  $\lambda_{разн}$  будет около одной четверти от поверхностной энергии, принятой при расчете значений для табл. 11. 4, так что значения  $\sigma_0$ ,  $\sigma$  и  $\mu$  для образования трещин в меди при повышенных температурах будут составлять около половины соответствующих значений в табл. 11. 4. Отождествляя  $L$  с длиной границы зерна, получим при величине зерна 0,1 мм критическое приложенное растягивающее напряжение около  $8 \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup> ( $8 \text{ кг}/\text{мм}^2$ ). Эксперимент, однако, показывает, что интеркристаллитное разрушение меди вызывает напряжения, по величине на порядок меньшие этого. Кроме того, рассчитанное напряжение — минимальное значение, поскольку допускалось, что у вершины зерна деформация только упругая; на деле же идет пластическая деформация [485, 450, 211], снимающая созданную данным приложенным напряжением концентрацию напряжений. Чем выше температура, тем при меньшем напряжении идет пластическая деформация, поэтому, чем выше температура, тем меньше максимальная концентрация напряжений, которую можно создать. Напротив того, склонность к интеркристаллитному разрушению сильнее при более высоких температурах<sup>1</sup>. С другой стороны, в жаропрочных металлах, выдерживающих при высоких температурах напряжения более чем в  $10^9$  дин/см<sup>2</sup>, зарождение трещины у вершины зерна из этих энергетических соображений представляется правдоподобным. Микроскопически зарождение трещин наблюдали слишком мало, чтобы сделать вывод, будто вершины зерен никогда не бывают преимущественными местами зарождения.

Вторая гипотеза выдвинута Гринвудом [569, 570, 561], Крюссаром и Фридлем [571] и Кохендорфером [572] и основывается на представлении, что пластическая деформация создает вакансии в избытке против равновесной концентрации [573]<sup>2</sup>. С точки зрения термодинамики, вакансии подобны растворенным атомам, поэтому в металле, пересыщенном вакансиями, они будут выделяться в виде полостей.

<sup>1</sup> Отношение нормальной составляющей к касательной у вершины зерна зависит от взаимного расположения трех границ и при соответствующем симметричном расположении может обратиться в бесконечность. В таком положении не будет никакой пластической деформации и никакой релаксации напряжений, но такое расположение должно быть редким.

<sup>2</sup> См. также [407].

Если такое выделение имеет место, легко объясняются некоторые основные эксперименты, где наблюдали межзеренные нарывы. В частности, довольно равномерное распределение полостей вдоль границ (как например, на рис. 11.9)— это как раз то, чего следовало ожидать при выделении по границам зерна

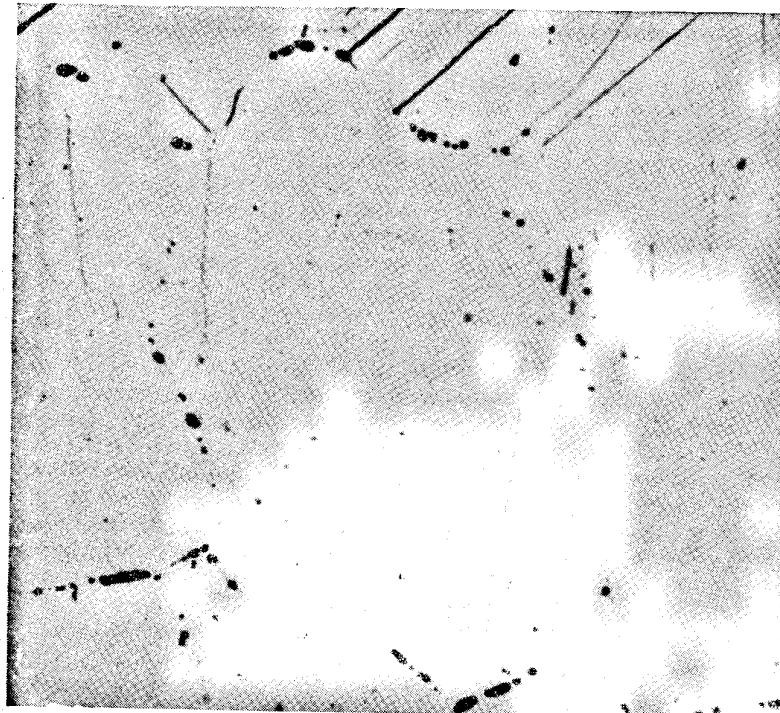


Рис. 11.9. Межзеренные полости в  $\alpha$ -латуни после растяжения на 5% при  $400^\circ$ .  $\times 200$  (Гринвуд, Миллер и Свайтер)

фазы из пересыщенного раствора (за исключением того, что поперечным границам оказывается предпочтение). Однако, такая избирательность предстает как необходимое следствие, когда вакансии создаются пластической деформацией: по границам, не перпендикулярным приложенному растягивающему напряжению, касательные напряжения будут постепенно сниматься проскальзыванием; они должны сниматься также и в прилегающих к этим границам участках зерна. Следовательно, в этих областях ва-

кансиев генерируются меньше, чем где бы то ни было<sup>1</sup>. Обычное усиление склонности к интеркристаллитному разрушению с температурой согласуется с увеличением энергии, обеспечивающей выделение. Эта энергия представляется как

$$\Delta F = RT \ln x, \quad (11.6)$$

где  $x$ —отношение действительной концентрации к равновесной.  $\Delta F$  увеличивается с температурой благодаря тому, что  $x$  с ростом температуры убывает не слишком быстро.

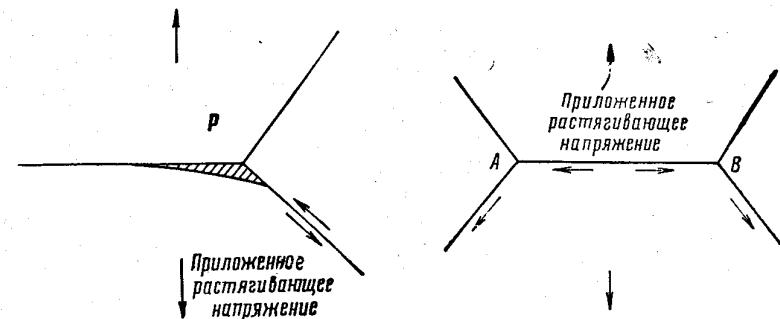


Рис. 11.10.

Рис. 11.11. Развитие гидростатических напряжений вдоль поперечной границы зерна

Невероятно, однако, чтобы полости зарождались прямо путем пересыщения металла вакансиями, ибо для этого или требуется пересыщение порядка  $10^5$ \*, что должно быть много больше

<sup>1</sup> Кроме того, имеющиеся напряжения перемещают вакансию к поперечным границам. При образовании вакансии объемом  $b^3$  гидростатическое напряжение  $P$  совершает работу  $Pb^3$ . Вблизи поперечной границы зерна гидростатическое напряжение будет обычно выше, чем где-либо в другом месте, потому что зерно растягивается в направлении, параллельном поперечной границе, результате проскальзывания по смежным границам, как изображено на рис. 11.11. Возникающее таким образом поперечное (вдоль  $AB$ , рис. 11.11) растяжение в сочетании с приложенным напряжением образует систему гидростатических напряжений. Когда приложено растягивающее напряжение  $5 \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup>, гидростатическое напряжение совершает над вакансией работу приблизительно в 0,01 эв. Это дает небольшой градиент энергии, движущий вакансию к поперечным границам. Если иметь в виду низкие абсолютные концентрации вакансий, этот градиент мал. Но поскольку он обладает, грубо говоря, сферической симметрией (с центром на поперечной границе), а границы зерна представляют собой пути быстрой диффузии, величина градиента может быть достаточной, чтобы помочь в объяснении преимущественной локализации полостей у поперечных границ.

\* Это можно видеть, рассматривая уравнения, описывающие образование зародышей. Энергия активации образования зародышей, рассчитанная обыч-

пересыщения, создаваемого при ползучести, или же скорости диффузии при ползучести должны быть много выше, чем они есть. Имеющиеся факты указывают, что создаваемая ползучестью концентрация вакансий лишь немногим выше статической равновесной концентрации<sup>1</sup>.

Вторая теория объясняет, таким образом, как, в соответствии с наблюдениями, полость может расти в любой точке границы зерна. Но ни одна из теорий вообще не может объяснить зарождения полостей. Ключ к возможному решению этой проблемы дает тот факт, что микроскопически наблюдаемые полости образуются иногда в образцах, использованных в экспериментах с диффузией. Здесь пересыщение вакансиями является единственной возможной причиной [574—581]. Полагают, что действительные концентрации вакансий в этих экспериментах лишь немногим выше статической равновесной концентрации [583, 584]. Представляется поэтому, что должны быть зародыши, на которых вакансии могут выделяться при совсем низких пересыщении. В свете рентгенографических доказательств наличия пор в отожженном [408], а также и в наклепанном [409, 410] металле проще всего предположить, что эти поры действуют как зародыши. Факты позволяют считать это возможным: по оценке поры в отожженной меди имеют средний радиус (если считать их сферическими) — около 40 Å (хотя размер их, вероятно, сильно варьирует

ным способом (по равновесию между свободными энергиями поверхности и объема), будет

$$W = \frac{16\pi b^6 L^2 \lambda_{\text{разн}}^3}{3(\Delta F)^2}, \quad (11.7)$$

где  $L$  — число Авогадро. Пора принимается сферической; соответствующий критический радиус поры

$$\frac{r}{b} = \frac{2b^2 \lambda_{\text{разн}} L}{\Delta F}, \quad (11.8)$$

$\Delta F$  дано уравнением (11.6). Чтобы образование зародышей шло с наблюдаемыми скоростями,  $W$  не должно превышать примерно 200000 кал/моль. При  $\lambda_{\text{разн}} = 1000$  эрг/см<sup>2</sup> это означает, что  $\Delta F$  должно быть около 10000 кал/моль, для чего нужна концентрация вакансий в несколько сот тысяч раз больше равновесной.

<sup>1</sup> Количественные данные приводят Баффингтон и Коэн [582], измерявшие скорость самодиффузии железа при 890°C и разных скоростях деформации. Они нашли, что скорость диффузии пропорциональна скорости деформации. При скорости деформации в 20%/час диффузия была в 10 раз быстрее, чем в статическом опыте при той же температуре. Если весь этот прирост обусловлен избыточными вакансиями, то по дырочной теории диффузии действительная концентрация вакансий при этой скорости деформации была в 10 раз больше статической равновесной концентрации. Тогда при скоростях ползучести, приемлемых для техники, отношение действительной концентрации вакансий к равновесной будет лишь немногим больше единицы.

ется). Их количество оценивается примерно в 10<sup>13</sup> на 1 см<sup>3</sup>, чему соответствует около 1000 пор на 0,1 мм<sup>2</sup> зернограничной поверхности раздела. Пора радиусом 40 Å будет расти при примерно двойном пересыщении вакансиями. Поэтому представляется возможным, чтобы самые крупные из присутствующих пор могли расти при той концентрации вакансий, какая есть в их окружении. Однако при испытании на ползучесть подавляющее большинство пор образуется по границам, а не в объеме зерна, в экспериментах же с диффузией это не так<sup>1</sup>. Среди опубликованных микрофотоснимков диффузионных образцов есть два примера, где избирательность образования пор по границам зерна сильная [576, 574], четыре — где предпочтение границам зерна было слабое [577, 579, 580, 585] и пять — где границам зерна не было никакого предпочтения [578—581, 585]. Могут искать некоторые различия в условиях экспериментов, за счет которых можно отнести эту разницу в поведении. Очевидные различия — в том, что в опытах с ползучестью температура ниже, чем в опытах с диффузией, и есть проскальзывание по границам зерна. Не ясно, какое значение может иметь здесь первое, но действие проскальзывания, возможно, увеличивает некоторые полости на границах зерна, которые становятся после этого местами преимущественного выделения. Возможный механизм увеличения показан на рис. 11.12. Проскальзывание может также действовать, раскрывая ступеньки в границах зерна<sup>2</sup> — при условии, что высота их всего 1—2 атомных диаметра (чтобы энергия активации оставалась малой). Исходную ступеньку может создать полоса скольжения. Образовавшаяся полость может затем расти по этапам, показанным на рис. 11.13 (первая стадия показана пунктирной, вторая — штриховой и третья — сплошной линиями). Этот механизм подобен предложенному Кохендорфером [572] механизму образования полостей внутри зерна от совместного действия пересекающихся плоскостей скольжения.

Если поры образуются этими двумя способами, то внутренними факторами, определяющими наблюдаемую скорость образования зародышей, будут концентрация вакансий и  $\lambda_{\text{разн}}$ , поскольку они определяют минимальный размер стабильной поры, число и размер имеющихся пор или ступенек и скорость проскальзывания по границам зерна. При заданной общей скорости растяжения скорость проскальзывания по границам с температурой

<sup>1</sup> Наличие у границ зерна свободной энергии не приводит к такому же сильному преимущественному выделению полостей по границам зерна, как в случае выделения второй фазы. Требующаяся энергия новой поверхности раздела в первом случае зависит от ( $\lambda_{\text{поверхности}} - \lambda_{\text{границы}}$ ), тогда как во втором — она зависит от ( $\lambda_{\text{границы I}} - \lambda_{\text{границы II}}$ ), что при отсутствии поверхностной сегрегации будет значительно меньше.

<sup>2</sup> Аналогичный механизм предложил Джифкинс [586].

~~рой обычно возрастает.~~ Отсюда вытекает другая причина усиления склонности к интеркристаллитному разрушению с ростом температуры.

Как только образована полость, большая сравнительно с атомными размерами, из различных внутренних факторов три будут определять скорость ее расширения. Один — это концентрация вакансий; если все другое остается неизмененным, скорость увеличения полости пропорциональна пересыщению ими. Другой — форма полости; она, вероятно, определяется главным образом двугранным углом; полость будет с острыми краями, если отношение свободных энергий наружной поверхности и границы зерна мало, и скругленной — если это отношение велико. Полосы с острыми краями вызывает большую концентрацию напряжений по границе зерна, что способствует расширению полости. Третий фактор — это способность материала выдерживать касательные напряжения, ибо если концентрация касательных и растягивающих

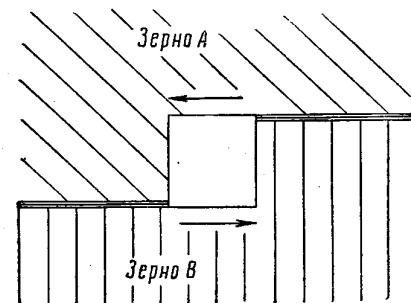


Рис. 11.12.

напряжений около полости одинакова, то чем большие касательные напряжения способен выдержать материал, тем сильнее может быть концентрация растягивающих напряжений,  $\lambda_{разн}$ , следовательно, представляется одним из важных факторов образования и роста полостей. Это неизбежно должно быть так, поскольку, как бы полости ни образовывались, определяющим фактором должна быть нужная для новой поверхности энергия, которая при образовании полостей по границам зерна зависит от  $\lambda_{разн}$ .

Поэтому представляется важным то обстоятельство, что сегрегация примесей может сильно сокращать  $\lambda_{разн}$ . Чтобы иллюстрировать эту возможность, можно привести данные для меди, помещенной в пары свинца [97]. Свободная энергия поверх-

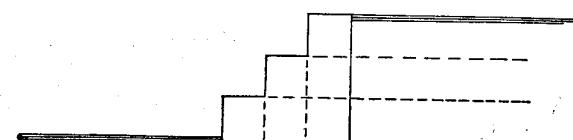


Рис. 11.13.

ности меди в парах свинца при  $350^{\circ}\text{C}$  равна  $420 \text{ эрг}/\text{см}^2$ , в то время как свободная энергия границы зерна в меди при тех же условиях —  $640 \text{ эрг}/\text{см}^2$ . Отсюда  $\lambda_{разн}$  равно  $200 \text{ эрг}/\text{см}^2$  против примерно  $3000 \text{ эрг}/\text{см}^2$  для меди в инертной атмосфере. Если поверхности полости будут покрыты свинцом, создавать полости станет много легче, чем если бы они оставались чистыми. В самом деле, если сегрегация делает  $\lambda_{разн}$  достаточно низким, механизм концентрации напряжений может создавать и расширять полости у вершин зерен даже при низких приложенных напряжениях. Полное насыщение поверхности создается, по-видимому, чем-то вроде мономолекулярного слоя. Для образования мономолекулярного слоя на поверхностях полостей нужно крайне малое количество примеси. Поэтому всегда малые количества примеси могут сильно увеличивать склонность к межкристаллитному растрескиванию. Это, наверное, имеет место для свинца в меди<sup>1</sup>. Если для получения равновесной концентрации на свободной поверхности нужно больше растворенного элемента, чем половина того, что есть на границах зерна при равновесной сегрегации, то для достижения примерно равновесного состояния должна пройти диффузия растворенного элемента. Если полость не расширяется, пока сегрегация не уменьшит свободную энергию поверхности у ее края до достаточно низких значений, то скорость расширения полости контролируется скоростью диффузии (как в процессе, предложенном Орованом [493] для стекла, когда скорость распространения трещины определяется скоростью подачи к вершине трещины вещества, снижающего поверхностную энергию). Сегрегации на свободной поверхности и на границах зерна склонны к рассасыванию при повышении температуры, и, таким образом,  $\lambda_{разн}$  в общем возрастает. Это может быть одной из причин, почему иногда в недиисперсионно твердеющих материалах образование трещин при высоких температурах идет не так легко. Окислительные атмосферы воздействуют на некоторые металлы, вызывая межкристаллитное растрескивание, идущее от поверхности внутрь. Растрескивание происходит, если адсорбция кислорода влияет качественно так же, как свинец в меди; явление напоминает интеркристаллитное проникновение ртути в латунь. Трещина не может распространяться быстрее, чем это позволяет скорость поступления кислорода.

Другой важный фактор образования и роста полостей по описанному механизму — это пересыщение вакансиями, создаваемое эффективными способами их получения. Одним из таких эффективных процессов является «переползание» краевых дислокаций

<sup>1</sup> Эборолл и Грэгори [587] связывают горячеломкость медных сплавов, вызываемую свинцом, с уменьшением поверхностной энергии, также им вызванным.

вокруг частиц выделений (как это, вероятно, происходит в сложных сплавах); при этом порождается большое число вакансий [571]. Высокая локальная концентрация вакансий будет ускорять образование и рост полостей, и это может объяснить, почему некоторые сложные сплавы разрушаются с образованием интеркристаллитного излома при очень малом удлинении. Пересыщение вакансиями определяется также разницей в эффективности других путей устранения вакансий, кроме образования пор. Чем эффективнее эти пути, тем меньше пересыщение вакансиями при прочих равных условиях. Представляется, например, что в алюминии вакансии быстро захватываются дислокациями, поскольку быстро идет полигонизация [324, 342], а в меди они захватываются медленно, так как медленней выглядит полигонизация [319]. В соответствии с этими различиями зернограничные полости при ползучести бывают в алюминии крайне редко, а в меди — во множестве. Таким образом, неэффективное устранение вакансий в меди может способствовать развитию интеркристаллитного разрушения<sup>1</sup>. Поскольку эти различия не зависят от наличия примесей, они являются возможной причиной разного природного предрасположения совершенно чистых металлов к интеркристаллитному разрушению.

<sup>1</sup> Отчасти подобным же образом можно объяснить уже упоминавшееся обратное влияние температуры на интеркристаллитное разрушение сплавов Al-Mg. Грант [560] находил интеркристаллитные трещины после испытаний при 260 и 370°C, но не при 480°C. Представляется, что ниже 400°C магний собирается на дислокациях и границах зерна, так как эти сплавы, термообработанные ниже этой температуры, дают резкий порог текучести, как в железе, а закаленные от температур выше этой — не дают [165]. Скопившиеся на дислокациях растворенные атомы понижают вероятность захвата вакансий, ибо, если захват вакансий тем не менее происходит, зубец дислокации перемещается на одно межатомное расстояние, т. е. удаляется от растворенного атома, так что энергия взаимодействия зубца с растворенным атомом этим увеличивается. Тогда вы свобождаемая захватом вакансии энергия меньше, чем при отсутствии растворенного атома, так что вероятность захвата понижается. Из-за этого эффекта при испытаниях ниже ~ 400°C магний будет усиливать предрасположение к интеркристаллитным надрывам, но не будет сильно влиять при испытаниях выше 400°C. Такое поведение и обнаружил Грант. Аналогичный процесс может иметь место в разбавленных твердых растворах Cu-Bi, где пластичность восстанавливается при достаточном повышении температуры испытания [153]. В общем можно полагать, что от этого эффекта блокировки зубцов усиливается влияние сегрегации через  $\lambda_{\text{разн.}}$

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Roberts-Austen, Royal Institution Lecture, 26 March 1886.
2. W. C. Roberts-Austen, An Introduction to the Study of Metallurgy, 5-th ed., 1902.
3. J. W. Meiller, The Crystallisation of Iron and Steel, 1905, p. 68 (см. также W. C. Brann, Metallic Alloys, 1908, p. 94).
4. H. C. Sorby, J. Iron Steel Inst., 1887, (1), 255.
5. J. A. Ewing, W. Rosenthal, Proc. Roy. Soc., A65, 1899, 85.
6. J. E. Stead, J. Iron Steel Inst., 1898, 53, 145 (также J. Iron Steel Inst., 1898, 54, 137).
7. A. Ewing, W. Rosenthal, Phil. Trans. Roy. Soc., 1900, A193, 353.
8. W. Guertler, Metallographie, Berlin, 1912.
9. F. P. Bowden, Inst. Metals Symposium, Properties of Metallic Surfaces,\* 1953, Discussion, p. 334.
10. G. Beilby, J. Inst. Metals, 1911, 6, 5.
11. W. Rosenthal, J. C. W. Humphrey, J. Iron Steel Inst., 1913, 87, 219.
12. J. E. Sears, Trans. Camb. Phil. Soc., 1908—1912, 21, 105.
13. F. Osmond, Discussion on Transformation of Steel, J. Iron Steel Inst., 1911, 84, 61.
14. G. D. Bengough, J. Inst. Met., 1912, 7, 168.
15. W. Rosenthal, D. Ewen, J. Inst. Met., 1913, 10, 119.
16. Z. Jeffries, J. Amer. Inst. Metals, 1917—1918, 11, 300 (также Science of Metals, Mc Graw-Hill, 1924, стр. 167).
17. W. Rosenthal, D. Ewen, J. Inst. Metals, 1913, 10, 125.
18. W. Rosenthal, D. Ewen, J. Inst. Metals, 1912, 8, 149.
19. И. А. Одинг, М. Г. Лозинский, ДАН СССР, 1952, 86, (4), 707.
20. C. H. Desch, в обсуждении (18).
21. B. Chalmers, R. King, R. Shuttleworth, Proc. Roy. Soc., 1948, A193, 465.
22. G. R. Fonda, Phys. Rev., 1923, 21, 343.
23. W. Rosenthal, J. L. Haughton, K. E. Bingham, J. Inst. Met., 1920, 23, 261.
24. W. Rosenthal, Dictionary of Applied Physics, 1923, 412.
25. F. Osmond, W. C. Roberts-Austen, Phil. Trans. Roy. Soc., 1896, A187, 417.
26. W. Guertler, в обсуждении (17).
27. T. S. Ké\*\*, Phys. Rev., 1947, 71, 533.
28. C. H. Desch, The Chemistry of Solids, 1934, Cornell Univ. Press, стр. 58.
29. C. Quincke, Proc. Roy. Soc., 1905, A 76, 431.
30. Z. Jeffries, R. S. Archer, Science of Metals, Mc Graw-Hill, 1924, стр. 73.

\* Есть русский перевод: Свойства металлических поверхностей, ИЛ, 1954.

\*\* Есть русский перевод в об. «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954, 198.

31. F. Hargreaves, R. J. Hills, J. Inst. Met., 1929, 41, 257.  
 32. W. Rosenhain, в обсуждении (31).  
 33. F. Hargreaves, ответ, дискуссия по (31), стр. 286.  
 34. B. Chalmers, Proc. Roy. Soc., 1937, A162, 120.  
 35. K. T. Aust, B. Chalmers, Proc. Roy. Soc., 1950, A201, 210.  
 36. K. T. Aust, B. Chalmers, Proc. Roy. Soc., 1950, A204, 359.  
 37. C. G. Dunn, F. W. Daniels, M. J. Bolton, J. Metals, 1950, 2, 1245.  
 38. A. P. Greenough, R. King, J. Inst. Metals, 1951, 79, 415.  
 39. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., 1948, 60, 391.  
 40. T. S. Ké\*, J. Appl. Phys., 1949, 20, 274.  
 41. J. M. Burgers, Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wet. Amsterdam, 1939, 42, 293.  
 42. W. L. Bragg, Proc. Phys. Soc., 1940, 52, 54.  
 43. W. T. Read, W. Shockley, Phys. Rev., 1950, 78, 275.  
 44. R. Smoluchowski, Phys. Rev., 1952, 87, 482.  
 45. J. Friedel, B. Cullity, C. Crussard, Acta Met., 1953, 1, 79.  
 46. N. F. Mott, Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 859.  
 47. W. T. Read\*\*, Dislocations in Crystals, McGraw-Hill, 1953.  
 48. J. H. Van der Merwe, Proc. Phys. Soc., 1950, A63, 616.  
 49. F. C. Frank, Symposium on Plastic Deformation, Carnegie Inst. of Tech., Pittsburgh, 1950, стр. 150.  
 50. H. Brooks, Metal Interfaces, ASM, 1952, стр. 35.  
 51. A. H. Cottrell\*\*\*, Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Oxford Univ. Press, 1953.  
 52. W. T. Read, W. Shockley, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley & Sons, N.-Y.; Chapman & Hall, Ltd., 1952, стр. 352.  
 53. C. G. Dunn, F. Lionetti, J. Metals, 1949, 1, 125.  
 54. W. M. Lomer, J. F. Nye, Proc. Roy. Soc., 1952, A212, 576.  
 55. E. Fukushima, A. Okawa, J. Phys. Soc. Japan, 1953, 8, 609.  
 56. E. A. Guggenheim, Modern Thermodynamics, London, 1933.  
 57. J. W. Gibbs, Collected Works, v. 1, Longmans Green, 1906, стр. 315.  
 58. R. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc., 1950, A63, 444.  
 59. C. Herring, Structure and Properties of Solid Surfaces, Chicago Univ. Press, 1953, стр. 5.  
 60. R. C. Brown, Proc. Phys. Soc., 1947, 59, 429.  
 61. C. Gurney, Proc. Phys. Soc., 1949, A62, 639.  
 62. R. Shuttleworth, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, 1952, стр. 343.  
 63. C. H. Desch, J. Inst. Met., 1919, 22, 241.  
 64. D. Harker, E. R. Parker, Trans. Amer. Soc. Metals, 1945, 34, 156.  
 65. C. H. Smith, Trans. AIMME, 1948, 175, 15.  
 66. B. Chalmers, Proc. Roy. Soc., 1949, A196, 64.  
 67. C. G. Dunn, F. W. Daniels, M. J. Bolton, J. Metals, 1950, 2, 368.  
 68. R. L. Fullman, J. Appl. Phys., 1951, 22, 456.  
 69. J. B. Hess — ссылка 25 в Metal Interfaces, Amer. Soc. Metals, 1952, стр. 134.  
 70. S. Amelinckx, Physica, 1953, 19, 1173.  
 71. W. Rosenhain, D. Ewen, J. Inst. Metals, 1912, 8, 149.  
 72. J. B. Hess, Metal Interfaces, Amer. Soc. Metals, 1951, 146.

\* Есть русский перевод в сб. «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954, 313.

\*\* Есть русский перевод: В. Т. Рид, Дислокации в кристаллах, Металлургиздат, 1957.

\*\*\* Есть русский перевод: А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, 1958.

73. F. C. Thompson, Trans. Faraday Soc., 1922, 17, 391.  
 74. J. C. Fisher, J. H. Hollomon, D. Turnbull, J. Metals, 1949, 1, 691.  
 75. H. Brooks, Metal Interfaces, Amer. Soc. Metals, 1951.  
 76. D. Turnbull, J. Chem. Phys., 1950, 18, 769.  
 77. J. Niström, Arkiv Fysik, 1949, 1, 359.  
 78. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, D. Michell, G. W. West, Proc. Roy. Soc., 1952, A215, 507.  
 79. G. W. Sears, J. Appl. Phys., 1950, 21, 721.  
 80. I. Sawai, M. Nishida, Z. anorg. Chem., 1930, 190, 375.  
 81. G. Tammann, W. Boehm, Ann. Phys., 1932, 12, 820.  
 82. H. Udin, A. J. Shaler, J. Wulff, J. Metals, 1949, 1, 1936.  
 83. J. H. Van Vlack, J. Metals, 1951, 3, 251.  
 84. R. Fricke, F. R. Meyer, Z. phys. Chem., 1938, A181, 409.  
 85. G. F. Hüttig и др., Z. anorg. Chem., 1941, 247, 221.  
 86. G. J. Ogilvie, J. Inst. Metals, 1953, 81, 491.  
 87. P. J. E. Forsyth, G. J. Metcalfe, R. King, B. Chalmers, Nature, 1946, 158, 875.  
 88. M. R. Achter, R. Smoluchowski, Physics of Powder Metallurgy, McGraw-Hill, 1951, стр. 83.  
 89. C. Herring, Physics of Powder Metallurgy, McGraw-Hill, 1951, стр. 157.  
 90. R. F. Fullman, J. Appl. Phys., 1951, 22, 448.  
 91. A. T. Gwathmey, A. F. Benton, J. Chem. Phys., 1940, 8, 431.  
 92. R. Fricke, Z. phys. Chem., 1952, 52 B, 284.  
 93. K. Hueng, G. Wyllie, Proc. Phys. Soc., 1949, 62 A, 180.  
 94. F. H. Buttner, E. R. Funk, H. Udin, J. Phys. Chem., 1952, 56, 657.  
 95. F. H. Buttner, E. R. Funk, H. Udin, J. Phys. Chem., 1952, 56, 657.  
 96. F. H. Buttner, Metal Interfaces, стр. 129.  
 97. G. L. J. Bailey, H. C. Watkins, Proc. Phys. Soc., 1950, B 63, 350.  
 98. C. F. Baes, H. H. Kellogg, J. Metals, 1953, 5, 643.  
 99. П. В. Гельд, С. К. Чумарёв, ДАН СССР, 1952, 83, (6), 877.  
 100. H. Udin, Metal Interfaces, стр. 121.  
 101. E. R. Funk, H. Udin, J. Wulff, J. Metals, 1951, 3, 1206.  
 102. C. S. Smith, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, 1952, стр. 377.  
 103. O. Kubashevski, E. Li. Evans, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1951.  
 104. N. K. Adams, Physics and Chemistry of Surfaces, 2-nd ed., Oxford, 1938.  
 105. T. B. Smith, Analytical Processes, Arnold, 1940, стр. 337.  
 106. C. T. Конобеевский\*, J. Inst. Metals, 1943, 69, 400.  
 107. R. L. Fullman, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, 1952, стр. 336.  
 108. J. C. Fisher, J. H. Holloman, D. Turnbull, Science, 1949, 109, 168.  
 109. D. Turnbull, J. H. Holloman, Physics of Powder Metallurgy, McGraw-Hill, 1951, стр. 109.  
 110. Alexander и др., Physics of Powder Metallurgy, McGraw-Hill, 1951, стр. 209.  
 111. F. H. Buttner, H. Udin, J. Wulff, J. Metals, 1951, 3, 1209.  
 112. C. S. Smith, Trans. AIMME, 1948, 175, 15.  
 113. K. K. Ikeue, C. S. Smith, Trans. AIMME, 1949, 185, 762.  
 114. G. Wulff, Z. Kristall., 1901, 34, 449.  
 115. C. Herring, Phys. Rev., 1951, 82, 87.

\* Опубликовано также в ЖЭТФ, 1943, (6), 185.

116. J. Plateau, *Statique expérimental et théorique des liquides*, Ghent, 1873.
117. Kelvin, Phil. Mag., 1887, 24, 503.
118. W. M. Williams, C. S. Smith, J. Metals, 1952, 4, 755.
119. Kelvin, Proc. Roy. Soc., 1894, A55, 1.
120. E. Scheil, Z. Metallkunde, 1935, 27, 199.
121. E. Scheil, H. Wurst, Z. Metallkunde, 1936, 28, 340.
122. C. S. Smith, Metal Interfaces, ASM, 1952, стр. 69.
123. J. L. Meijering, Acta Met., 1953, 1, 607.
124. F. C. Hull, W. J. Houk, J. Metals, 1953, 5, 565.
125. M. H. Farmer, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1955.
126. C. S. Smith, Trans. ASM, 1953, 45, 533.
127. B. Chalmers, Proc. Roy. Soc., 1940, A175, 100.
128. G. Chaudron, P. Lacombe, N. Yannquis, Comptes Rendus, 1948, 228, 1372, также Nature, 1948, 162, 854.
129. A. Berghezan, P. Lacombe, G. Chaudron, Comptes Rendus, 1950, 231, 576.
130. W. I. Pumphrey, J. V. Lyons, J. Inst. Metals, 1953, 82, 33.
131. F. Montariol, P. Albert, G. Chaudron, Rev. Métall., 1953, 50, 768.
132. C. Boulanger, Rev. Métall., 1954, 51, 210.
133. C. Smith, L'Etat solide, Solvay Conf., Brussels, 1952, стр. 34.
134. F. W. Jones, P. Leech, C. Sykes, Proc. Roy. Soc., 1942, A181, 154.
135. M. L. V. Gayler, W. E. Carrington, J. Inst. Met., 1947, 73, 625.
136. H. K. Hardy, J. Inst. Metals, 1949, 75, 707.
137. A. G. Guy, C. S. Barrett, R. F. Mehl, Trans. AIMME, 1948, 175, 216.
138. R. T. Howard, M. Cohen, Trans. AIMME, 1947, 172, 413.
139. L. H. Beck, C. H. Smith, J. Metals, 1952, 4, 1079.
140. C. S. Smith, L. Guttmann, J. Metals, 1953, 5, 81.
141. H. Kostron, Archiv für Metallkunde, 1949, 3, 193.
142. H. Kostron, Archiv für Metallkunde, 1949, 3, 229.
143. W. Dickenschied, Métaux-Corros., 1954, 29, 14.
144. R. L. Fullman, J. Metals, 1953, 5, 447.
145. F. Roberts, J. Z. Young, J. Inst. Electr. Engrs, Television Conference, 1952.
146. G. A. Homes, J. Gouzou, Rev. Métall., 1951, 48, 251.
147. J. W. Gibbs, Scientific Papers, v. I (Thermodynamics), 1906, стр. 219.
148. R. F. Mehl, Trans. ASM, 1941, 29, 752.
149. B. С. Горский, Phys. Z. Sowjetunion, 1935, 8, 475.
150. A. H. Cottrell, Report on Strength of Solids, Proc. Phys. Soc., 1948, стр. 30.
151. H. Lipson, A. M. B. Parker, J. Iron Steel Inst., 1944, 149, 123.
152. J. C. Slater, Introduction to Chemical Physics, McGraw-Hill, 1939.
153. E. Voce, A. P. C. Hallowes, J. Inst. Metals, 1947, 73, 323.
154. J. E. Dorn, P. Pietrowsky, T. E. Tietz, J. Metals, 1950, 2, 933.
155. N. P. Allen, T. H. Schofield, A. E. L. Tate, Nature, 1951, 168, 378.
156. A. H. Cottrell, S. C. Hunter, F. R. N. Nabarro, Phil. Mag., 1953, 44, 1064.
157. C. Zener \*, Phys. Rev., 1948, 74, 639.
158. N. J. Petch, J. Iron Steel Inst., 1943, 147, 221.

\* Есть русский перевод в сб. «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954, 344.

159. Б. Я. Пинес, J. Phys. Sov. Un., 1940, 3, 309.
160. International Critical Tables, 3, стр. 46.
161. G. W. C. Kaye, T. H. Labey, Longmans' Green, 1948, стр. 38.
162. J. C. Mertz, C. H. Mathewson, Trans. AIMME, 1937, 127, 59.
163. R. F. S. Hegeman, Rev. Mod. Phys., 1946, 18, 409.
164. H. J. Axon, W. Hume-Rothery, Proc. Roy. Soc., 1948, A193, 1.
165. V. A. Phillips, A. J. Swain, R. Eborall, J. Inst. Metals, 1953, 81, 625.
166. V. A. Phillips, J. Inst. Metals, 1953, 81, 649.
167. F. Seitz \*, Physics of Metals, McGraw-Hill, 1943.
168. F. Seitz, W. T. Read, J. Appl. Phys., 1941, 12, 100.
169. C. A. Wert, J. Metals, 1950, 2, 1242.
170. J. K. Stanley, J. Metals, 1949, 1, 752.
171. L. J. Dijkstra, J. Metals, 1949, 1, 252.
172. G. Borelius, S. Berglund, Arkiv für Fysik, 1951, 4, 173.
173. R. M. Barrer \*\*, Diffusion in and through Solids, Camb. Univ. Press, 1951.
174. W. Jost, Diffusion, Academic Press, 1952.
175. H. Bückle, Z. Elektrochem., 1943, 49, 238.
176. C. A. Wert, Phys. Rev., 1950, 79, 601.
177. A. Beerwald, Z. Elektrochem., 1939, 45, 789.
178. A. H. Cottrell, B. A. Bilby, Proc. Phys. Soc., 1949, A62, 49.
179. A. H. Cottrell, G. M. Leak, J. Iron Steel Inst., 1952, 172, 301.
180. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press, 1947, стр. 380.
181. M. T. Stewart, R. Thomas, K. Waughope, W. C. Wengard, B. Chalmers, Phys. Rev., 1951, 83, 657.
182. T. H. Schofield, F. W. Cuckow, J. Inst. Metals, 1947, 73, 377.
183. L. E. Samuels, J. Inst. Metals, 1949, 76, 91.
184. D. McLean, J. Inst. Metals, 1952, 81, 121.
185. D. McLean, J. Inst. Metals, 1947, 73, 791.
186. E. C. W. Perryman, J. Metals, 1953, 5, 906.
187. L. E. Samuels, J. Inst. Metals, 1954, 82, 227.
188. T. Trotter, D. McLean, C. J. B. Clews, Metallurgical Applications of the Electron Microscope, Inst. Metals, 1949, стр. 75.
189. J. B. Cohen, A. Hurlich, M. Jacobson, Trans. Amer. Soc. Metals, 1947, 39, 109.
190. E. C. W. Perryman, J. Metals, 1953, 5, 911.
191. R. E. S. Walters, Acta Met., 1954, 2, 890.
192. D. McLean, L. Northcott, J. Iron Steel Inst., 1948, 158, 169.
193. B. C. Woodfine, J. Iron Steel Inst., 1953, 173, 240.
194. D. McLean, J. Iron Steel Inst., 1953, 174, 360.
195. W. L. Bragg, J. F. Nye, Proc. Roy. Soc., 1947, 190, 477.
196. M. Metzger, J. Intrater, J. Metals, 1953, 5, 821.
197. T. H. Blewitt, R. R. Colman, J. K. Redman, Phys. Rev., 1954, 93, 891.
198. W. B. Pearson, Phil. Mag., 1954, 45, 1087.
199. J. W. Stout, Acta Met., 1953, 1, 753.
200. D. McLean, J. Inst. Metals, 1948, 74, 95.
201. P. A. Jacquet, Comptes Rendus, 1953, 237, 1248.
202. N. F. Mott, Phil. Mag., 1952, 43, 1151.
203. Schmid, Phys. Zeit., 1930, 31, 892.
204. M. A. Jaswon, A. J. E. Foreman, Phil. Mag., 1952, 43, 201.

\* Есть русский перевод: Ф. Зейтц, Физика металлов, ГТТИ, 1947.

\*\* Есть русский перевод (с издания 1941 г.); Р. М. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948.

205. A. K. Head, Proc. Phys. Soc., 1953, 66B, 793.  
 206. D. K. Kuhlmann-Wilsdorf, H. Wilsdorf, Acta Met., 1953, 1, 394.  
 207. J. D. Eshelby, F. C. Frank, F. R. N. Nabarro, Phil. Mag., 1951, 42, 351.  
 208. N. K. Chen, R. B. Pond, J. Metals, 1952, 4, 1085.  
 209. R. Becker, P. Haasen, Acta Met., 1953, 1, 325.  
 210. R. Maddin, E. H. Harrison, R. W. Gelinas, Acta Met., 1953, 1, 460.  
 211. D. McLean, J. Inst. Metals, 1952, 81, 133.  
 212. R. von Mises, Z. angew. Math. Mech., 1928, 8, 161.  
 213. G. I. Taylor, J. Inst. Metals, 1938, 62, 307.  
 214. W. Boas, G. J. Ogilvie, Acta Met., 1954, 2, 655.  
 215. K. Lücke, H. Lange, Z. Metallkunde, 1952, 43, 55.  
 216. F. D. Rosi, J. Metals, 1954, 6, 1009.  
 217. Sommer, Trans. AIMME, 1934, 113, 273.  
 218. R. Karnop, G. Sachs, Z. Phys., 1927, 41, 116.  
 219. Д. Г. Курносов, Н. М. Тронина, М. В. Якутович, ЖТФ, 1948, 18, 197.  
 220. A. F. Brown, R. W. K. Honeycombe, Phil. Mag., 1951, 42, 1146.  
 221. D. K. Kuhlmann-Wilsdorf, H. Wilsdorf, Naturwiss., 1951, 38, 502.  
 222. W. M. Lomer, Phil. Mag., 1951, 42, 1327.  
 223. A. H. Cottrell, Phil. Mag., 1952, 43, 645.  
 224. R. D. Heidenreich, W. Shockley, Report on Strength of Solids, Physical Society, 1948, p. 57.  
 225. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., 1951, 64B, 729.  
 226. E. Schmid, W. Boas\*, Plasticity of Crystals.  
 227. E. N. da C. Andrade, C. Henderson, Phil. Trans. Roy. Soc., 1951, 244A, 177.  
 228. F. von Göler, G. Sachs, Z. Phys., 1929, 55, 581.  
 229. R. Maddin, C. H. Mathewson, W. R. Hibbard, Trans. AIMME, 1948, 175, 86.  
 230. R. Maddin, C. H. Mathewson, W. R. Hibbard, Trans. AIMME, 1949, 185, 527.  
 231. C. Crussard, B. Jaoul, Rev. Métall., 1950, 47, 589.  
 232. T. Kawada, J. Phys. Soc. Japan, 1951, 6, 362.  
 233. J. J. Gilman, Acta Met., 1953, 1, 426.  
 234. R. Clark, B. Chalmers, Acta Met., 1954, 2, 80.  
 235. K. T. Aust, N. K. Chen, Acta Met., 1954, 2, 632.  
 236. T. Kawada, J. Phys. Soc. Japan, 1952, 7, 240.  
 237. C. H. Mathewson, G. H. Edmunds, Trans. AIMME, 1928, 80, 311.  
 238. V. M. Urié, H. L. Wain, J. Inst. Metals, 1952, 81, 153.  
 239. W. Boas, M. E. Hargreaves, Proc. Roy. Soc., 1948, A193, 89.  
 240. H. C. H. Carpenter, C. F. Elam, Proc. Roy. Soc., 1921, A100, 329.  
 241. R. F. Miller, Trans. AIMME, 1934, 111, 135.  
 242. E. A. Calnan, B. D. Burns, J. Inst. Metals, 1950, 77, 445.  
 243. W. T. Pell-Walpole, J. Inst. Metals, 1943, 69, 131.  
 244. R. W. K. Honeycombe, W. Boas, Aust. J. Sci. Res., 1948, A1, 70.  
 245. L. M. Clarebrough, Aust. J. Sci. Res., 1950, A3, 72.  
 246. F. N. Rhines, R. Ward, Metals and Alloys, 1939, 10, 129.  
 247. Bo O. W. L. Ljunggren, J. Iron Steel Inst., 1940, 141, 341.

\* Есть русский перевод: Е. Шмид, В. Боас, Пластичность кристаллов, в особенности металлических, ГОНТИ, 1938.

248. R. Eborall, M. Lack, V. A. Phillips, Bull. Inst. Metals, 1952, 1, 58.  
 249. H. Möller, F. Brasse, Arch. Eisenhüttenw., 1955, 26, 231.  
 250. R. P. Carreker, W. R. Hibbard, Acta Met., 1953, 1, 654.  
 251. F. von Göler, G. Sachs, Z. Phys., 1929, 55, 602.  
 252. G. Sachs, J. Weerts, Z. Phys., 1930, 62, 473.  
 253. H. Angus, P. Summers, J. Inst. Metals, 1925, 33, 115.  
 254. W. H. Bassett, C. H. Davies, Trans. AIMME, 1919, 60, 428.  
 255. R. Karnop, G. Sachs, Z. Phys., 1929, 53, 605.  
 256. J. C. Fisher, Acta Met., 1954, 2, 9.  
 257. K. M. Carlsen, R. W. K. Honeycombe, J. Inst. Metals, 1955, 38, 449.  
 258. J. C. Fisher, E. W. Hart, R. H. Pry, Acta Met., 1953, 1, 336.  
 259. E. Orowan, Symposium on Internal Stresses, Inst. Metals, 1947, стр. 451.  
 260. C. A. Edwards, L. B. Pfeil, J. Iron Steel Inst., 1925, 112, 79.  
 261. A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen, Berlin, 1941.  
 262. E. A. Calnan, C. J. B. Clews, Phil. Mag., 1950, 41, 1085.  
 263. T. Kawada, J. Phys. Soc. Japan, 1940, 5, 60.  
 264. A. Berghezan, Doctorate Thesis, Univ. of Paris, 1952.  
 265. U. Dehlinger, Phys. Zeit., 1933, 34, 836.  
 266. R. F. Miller, W. E. Milligan, Trans. AIMME, 1937, 124, 229.  
 267. F. D. Rosi, C. H. Mathewson, Trans. AIMME, 1950, 188, 1159.  
 268. H. Schwartzbart, J. R. Low, J. Metals, 1949, 1, 637.  
 269. A. N. Holden, J. H. Holloman, J. Metals, 1949, 1, 179.  
 270. A. H. Cottrell, A. T. Churchman, J. Metals, 1949, 1, 877.  
 271. F. L. Vogel, R. M. Brick, J. Metals, 1953, 5, 700.  
 272. J. Winlock, W. E. Leiter, Trans. ASM, 1937, 25, 163.  
 273. C. A. Edwards, H. N. Jones, B. Walters, J. Iron Steel Inst., 1939, 139, 341.  
 274. N. J. Petch, J. Iron Steel Inst., 1953, 174, 25.  
 275. A. H. Cottrell, Symposium on Plastic Deformation of Crystalline Solids, Pittsburgh, 1950, стр. 60.  
 276. D. McLean, Nature, 1953, 172, 300.  
 277. A. N. Holden, J. Metals, 1952, 4, 182.  
 278. T. Vreeland, D. S. Wood, D. S. Clark, Acta Met., 1953, 1, 414.  
 279. D. Hanson, M. A. Wheeler, J. Inst. Metals, 1931, 45, 229.  
 280. C. L. Clark, A. E. White, Amer. Soc. Test. Mat., 1932, 32, 492.  
 281. J. McKeown, J. Inst. Metals, 1937, 60, 201.  
 282. K. von Hanfstengel, H. Hanemann, Z. Metallk., 1938, 30, 41.  
 283. W. A. Wood, G. R. Wilms, W. A. Rachinger, J. Inst. Metals, 1951, 79, 159.  
 284. A. I. Blank, H. L. Burghoff, Amer. Soc. Test. Mat., 1951, 51, 981.  
 285. D. Hanson, Trans. AIMME, 1939, 133, 15.  
 286. P. Shahinian, J. R. Lane, Trans. ASM, 1953, 45, 177.  
 287. J. McKeown, R. Eborall, R. D. S. Lushey, Metallurgia, 1954, 50, (297), 13.  
 288. D. McLean, J. Inst. Metals, 1953, 81, 293.  
 289. R. C. Gifkins, J. Inst. Metals, 1952, 81, 417.  
 290. F. L. Vogel, W. G. Pfann, H. E. Casey, E. E. Thomas, Phys. Rev., 1953, 90, 489.  
 291. S. Amelinckx, Acta Met., 1954, 2, 848.  
 292. C. de Beaulieu, J. Talbot, G. Chaudron, Comptes Rendus 1954, 239, 270.  
 293. L. Northcott, J. Iron Steel Inst., 1932, 126, 267.

294. L. Northcott, J. Inst. Metals, 1936, 59, 225.  
 295. G. Wyon, J. M. Marchant, Comptes Rendus, 1954, 238, 2420.  
 296. P. Lacombe, A. Berghezan, Comptes Rendus, 1948, 226, 2152.  
 297. F. R. N. Nabarro, Advances in Physics, 1952, 1, 319.  
 298. C. H. M. Jenkins, G. A. Mellor, J. Iron Steel Inst., 1935, 132, 179.  
 299. C. Crussard, Rev. Métall., 1944, 41, 111.  
 300. R. W. Cahn, J. Inst. Metals, 1949, 76, 121.  
 301. A. H. Cottrell\*, Progress in Metal Physics, v. 1, Butterworths, London, 1949.  
 302. E. Teghtsoonian, B. Chalmers, Canad. J. Phys., 1952, 30, 388.  
 303. J. N. Kellar, P. B. Hirsch, J. S. Thorp, Nature, 1950, 165, 554.  
 304. R. D. Heidenreich, J. Appl. Phys., 1949, 20, 993.  
 305. A. E. L. Tate, D. McLean, J. Inst. Metals, 1952, 80, 390.  
 306. E. C. W. Perryman, Acta Met., 1954, 2, 26.  
 307. W. A. Wood, Proc. Phys. Soc., 1940, 52, 110.  
 308. P. Gay, A. Kelly, Acta Cryst., 1953, 6, 165.  
 309. C. G. Dunn, F. W. Daniels, J. Metals, 1951, 191, 147.  
 310. J. Talbot, C. de Beaulieu, G. Chaudron, Comptes Rendus, 1954, 238, 2162.  
 311. P. A. Jacquet, Acta Met., 1954, 2, 770.  
 312. A. Guinier, P. Lacombe, Métaux et Corrosion, 1948, 23, 212.  
 313. P. Lacombe, L. Beaujard, Rev. Métall., 1948, 45, 317.  
 314. H. Lambot, L. Vassamillet, Comptes Rendus, 1952, 235, 1332.  
 315. P. Lacombe, L. Beaujard, J. Inst. Metals, 1947, 74, 1.  
 316. W. A. Wood, J. W. Suiter, J. Inst. Metals, 1952, 80, 501.  
 317. P. A. Jacquet, Comptes Rendus, 1954, 238, 2165.  
 318. D. McLean, A. E. L. Tate, Rev. Métall., 1951, 48, 765.  
 319. A. Franks, D. McLean, Phil. Mag., 1956, (8), 1, 101.  
 320. A. Seeger, A. Schoeck, Bristol Conf. on Dislocation, 1954.  
 321. G. B. Greenough, E. M. Smith, J. Inst. Metals, 1950, 77, 435.  
 322. G. B. Greenough, C. M. Bateman, E. M. Smith, J. Inst. Metals, 1952, 80, 545.  
 323. D. McLean, M. H. Farmer, J. Inst. Metals, 1954, 83, 1.  
 324. G. R. Wilms, W. A. Wood, J. Inst. Metals, 1949, 75, 693.  
 325. J. S. Servi, J. T. Norton, N. J. Grant, J. Metals, 1952, 4, 965.  
 326. R. W. Cahn, I. J. Bear, R. Bell, J. Inst. Metals, 1954, 82, 481.  
 327. D. McLean, J. Inst. Metals, 1952, 80, 507.  
 328. D. McLean, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1955.  
 329. P. J. E. Forsyth, J. Inst. Metals, 1954, 82, 449.  
 330. P. J. E. Forsyth, J. Inst. Metals, 1951, 80, 181.  
 331. M. Pruna, P. Lehr, G. Chaudron, Rev. Métall., 1954, 51, 589.  
 332. M. Hultgren, B. Heerlander, Trans. AIMME, 1947, 172, 493.  
 333. H. C. H. Carpenter, J. M. Robertson, Metals, v. II, p. 856.  
 Q. U. P., London, 1939.  
 334. J. J. Oberley, J. Metals, 1954, 6, 1025.  
 335. R. C. Gifkins, J. W. Kelly, Acta Met., 1953, 1, 320.  
 336. J. Washburn, E. R. Parker, J. Metals, 1952, 4, 1076.  
 337. C. H. Li, E. H. Edwards, J. Washburn, E. R. Parker, Acta Met., 1953, 1, 223.  
 338. D. W. Bainbridge, C. H. Li, E. H. Edwards, Acta Met., 1954, 2, 322.  
 339. U. Dehlinger, L'Etat Solide, Solway Conf. Report, Brussels, 1952, p. 415.  
 340. D. McLean, N. P. L. Conference, H. M. S. O., 1956.

\* Есть русский перевод: УФН, 46, (2), 179, 1952.

341. E. H. Edwards, J. Washburn, E. R. Parker, J. Metals, 1953, 5, 1525.  
 342. D. McLean, J. Inst. Metals, 1953, 81, 287.  
 343. J. W. Kelly, R. C. Gifkins, J. Inst. Metals, 1954, 82, 475.  
 344. C. H. Li, J. Washburn, E. R. Parker, J. Metals, 1953, 5, 1223.  
 345. O. D. Sherby, J. E. Dorn, J. Metals, 1953, 5, 324.  
 346. B. Ancker, E. R. Parker, J. Metals, 1954, 6, 1155.  
 347. M. Smialowski, Z. Metallkunde, 1937, 29, 133.  
 348. J. W. Rutter, B. Chalmers, Canad. J. Phys., 1953, 31, 15.  
 349. K. F. Hulme, Acta Met., 1954, 2, 810.  
 350. K. E. Puttick, R. King, J. Inst. Metals, 1952, 80, 537.  
 351. G. Masing, Z. Metallkunde, 1929, 21, 282.  
 352. L. Northcott, J. Iron Steel Inst., 1941, 143, 49.  
 353. L. Delisle, J. Metals, 1953, 5, 660.  
 354. L. Delisle, Rev. Métall., 1953, 50, 660.  
 355. M. S. Hunter, D. L. Robinson, J. Metals, 1953, 5, 717.  
 356. J. C. Fisher, J. Appl. Phys., 1951, 22, 74.  
 357. R. T. P. Whipple, Phil. Mag., 1954, 45, 1225.  
 358. D. Turnbull, R. E. Hoffmann, Acta Met., 1954, 2, 419.  
 359. A. D. le Claire, Phil. Mag., 1951, 42, 468.  
 360. R. E. Hoffman, D. Turnbull, J. Appl. Phys., 1951, 22, 634.  
 361. E. S. Wajda, Acta Met., 1954, 2, 184.  
 362. E. S. Wajda, G. A. Shirn, H. B. Huntington, Acta Met., 1955, 3, 39.  
 363. L. Slifkin, D. Lazarus, T. Tomizuka, J. Appl. Phys., 1952, 23, 1032.  
 364. G. A. Shirn, E. S. Wajda, H. B. Huntington, Acta Met., 1953, 1, 513.  
 365. A. D. le Claire\*, Progress in Metal Physics, 4, 265, Pergamon Press, London, 1953.  
 366. P. Clauising, Physica, 1927, 7, 193.  
 367. I. Langmuir, J. Franklin Inst., 1934, 217, 543.  
 368. R. Flanagan, R. Smoluchowski, J. Appl. Phys., 1952, 23, 785.  
 369. M. C. Inman, D. Johnston, W. L. Mercer, R. Shuttleworth, Radioisotope Conference, 2, Butterworths, London, 1955.  
 370. P. J. Fenham, Aust. J. Sci. Res., 1950, 3, 105.  
 371. R. S. Barnes, Nature, 1950, 166, 1032.  
 372. M. R. Achter, R. Smoluchowski, J. Appl. Phys., 1951, 22, 1260.  
 373. S. R. L. Couling, R. Smoluchowski, J. Appl. Phys., 1954, 25, 1538.  
 374. F. N. Rhines, C. Wells, Trans. ASM, 1939, 27, 625.  
 375. A. P. Greenough, Phil. Mag., 1952, 43, 1075.  
 376. C. Herring, J. Appl. Phys., 1950, 21, 459.  
 377. C. Birchennall, R. F. Mehl, Trans. AIMME, 1950, 188, 144.  
 378. W. Seith, A. Keil, Z. Metallkunde, 1933, 25, 104.  
 379. E. Scheil, K. Schessl, Z. Naturforschung, 1949, 49, 524.  
 380. A. A. Hendrickson, E. S. Machlin, J. Metals, 1954, 6, 1035.  
 381. W. C. Winegard, Acta Met., 1953, 1, 320.  
 382. Amer. Soc. Metals Symposium «Grain Control in Industrial Metallurgy», 1949.  
 383. J. E. Burke, The Migration of Grain Boundaries, Amer. Soc. Metals Symposium «Atom Movements», 1951, p. 209.  
 384. P. A. Beck, Interface Migration in Recrystallisation, Amer. Soc. Metals Symposium «Metal Interfaces», 1952, p. 208.

\* Есть русский перевод в сб. «Успехи физики металлов», 1, Металлургиздат, 1956.

385. R. L. Fullman. Boundary Migration during Grain Growth, Amer. Soc. Metals Symposium «Metal Interfaces», 1952, p. 179.
386. J. E. Burke, D. Turnbull\*, Recrystallisation and Grain Growth, Progress in Metal Physics, 1952, 3, 220.
387. P. A. Beck, Annealing of Cold-Worked Metals, Advances in Physics, 1954, 3, 245.
388. H. C. H. Carpenter, C. F. Elam, J. Inst. Metals, 1920, 24, 83.
389. C. Crussard, Rev. Métall., 1944, 41, 139.
390. P. A. Beck, P. R. Sperry, J. Appl. Phys., 1950, 21, 150.
391. H. G. Müller, Z. Phys., 1935, 96, 307.
392. W. A. Anderson, R. F. Mehl, Trans. AIMME, 1945, 161, 140.
393. K. Eickhoff, K. Lücke, Z. Metallkunde, 1952, 43, 118.
394. W. Rosenhain, V. H. Stott, Proc. Roy. Soc., 1933, A140, 9.
395. H. Quinney, G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc., 1937, A163, 157.
396. T. Suzuki, Sci. Rep. Tohoku Univ., 1949, 1A, 193.
397. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. W. West, Phil. Mag., 1953, 44, 913.
398. H. Suzuki, Sci. Rep. Tohoku Univ., 1953, 5A, 413.
399. М. Корнфельд, Ф. Рыбалко, Phys. Z. Sowjet., 1938, 12, 658.
400. P. Lacombe, A. Berghezan, Métaux et Corrosion, 1949, 25, 1.
401. P. A. Beck, P. R. Sperry, Hsun Hu, J. Appl. Phys., 1950, 21, 420.
402. G. W. Rathenau, L'Etat Solide, Solway Conf. Rep., Brussels, 1952.
403. J. S. Bowles, W. Boas, J. Inst. Metals, 1948, 74, 501.
404. J. E. Burke, J. Metals, 1950, 2, 1324.
405. М. Корнфельд, Phys. Z. Sowjet., 1934, 6, 170.
406. M. Cook, T. L. Richards, J. Inst. Metals, 1944, 70, 159.
407. T. Broom, Advances in Physics, 1954, 3, 26.
408. J. Blin, A. Guinier, Comptes Rendus, 1951, 233, 1288.
409. J. Blin, A. Guinier, Comptes Rendus, 1953, 236, 2150.
410. J. Blin, Comptes Rendus, 1953, 237, 720.
411. P. A. Beck, Trans. AIMME, 1937, 124, 351.
412. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, Trans. Faraday Soc., Discussion Reports, 1949, 5, 33 и 48.
413. F. Montariol, R. Reich, P. Albert, G. Chaudron, Comptes rendus, 1954, 238, 815.
414. C. Zener, C. S. Smith, Trans. AIMME, 1948, 175, 15.
415. J. E. Burke, Trans. AIMME, 1949, 180, 73.
416. P. A. Beck, дискуссия к (415) в J. Metals, 1949, 1, 882.
417. A. H. Cottrell, Phil. Mag., 1953, 44, 829.
418. D. McLean, L. Northcott, J. Inst. Met., 1946, 72, 538.
419. T. S. Ké, J. Appl. Physics, 1949, 20, 1227.
420. D. G. Cole, P. Feltham, E. Gilliam, Proc. Phys. Soc., 1954, B67, 131.
421. R. Hasiguti, J. Phys. Soc. Japan, 1950, 5, 14.
422. K. Lücke, Z. Metallk., 1950, 41, 114.
423. М. Корнфельд, В. Павлов, Phys. Z. Sowjet., 1937, 12, 301.
424. H. Müller, Z. Phys., 1935, 96, 279.
425. R. Kapoor, G. Sachs, Z. Phys., 1930, 60, 464.
426. M. Cook, T. L. Richards, J. Inst. Metals, 1947, 73, 1.
427. B. F. Decker, D. Harker, Trans. AIMME, 1950, 188, 887.
428. J. K. Stanley, Trans. AIMME, 1945, 162, 116.
429. W. E. Seymour, D. Harker, Trans. AIMME, 1950, 188, 1001.
430. C. S. Robinson, J. Appl. Phys., 1942, 13, 647.
431. J. E. Burke, J. Appl. Phys., 1947, 18, 1028.

\* Есть русский перевод в сб. «Успехи физики металлов», 1, Металлургиздат, 1956.

432. J. E. Burke, W. Chandler, см. (386).
433. F. D. Rosi, B. H. Alexander, Trans. AIMME, 1950, 188, 1217.
434. R. Ward, G. E. C. Report, 1947, (Pittsfield, Mass.).
435. H. Trefftz, D. Turnbull, см. (386).
436. P. A. Beck, J. C. Kremer, L. J. Demer, M. L. Holzworth, Trans. AIMME, 1948, 175, 372.
437. J. C. Fisher, см. (385).
438. O. O. Miller, Trans. Soc. Metals, 1951, 43, 260.
439. D. Turnbull, J. Metals, 1951, 191, 661.
440. D. McLean, Rev. Métall., 1956, 53, 139.
441. P. A. Beck, J. Appl. Phys., 1949, 20, 633.
442. R. W. Cahn, Proc. Phys. Soc., 1950, A63, 323.
443. T. J. Tiedema, Proc. Acad. Sci. Amst., 1950, 53, 1422.
444. P. A. Beck, H. Hu, J. Metals, 1949, 1, 627.
445. P. A. Beck, M. L. Holzworth, P. R. Sperry, Trans. AIMME, 1949, 180, 163.
446. J. P. Nielsen, J. Metals, 1954, 6, 1084.
447. W. G. Burgers, T. J. Tiedema, Acta Met., 1953, 1, 234.
448. W. G. Burgers, Y. H. Lui, T. J. Tiedema, Proc. Acad. Sci. Amst., 1951, B54, 459.
449. P. A. Beck, Acta Met., 1953, 1, 230.
450. G. W. von, C. Crussard, Rev. Métall., 1951, 48, 121.
451. H. C. Chang, N. J. Grant, J. Metals, 1953, 5, 305.
452. M. H. Farmer, N. P. L. Creep, Conference, H.M.S.O., 1956.
453. H. C. H. Carpenter, J. M. Robertson, Metals, Oxford, 1939.
454. C. Zener, Trans. AIMME, 1946, 167, 550.
455. Rayleigh\*, Theory of Sound, 1894, p. 306.
456. J. Snook, Physica, 1939, 6, 591; 1942, 9, 862.
457. A. H. Barnes, C. Zener, Phys. Rev., 1940, 58, 87.
458. C. Zener, Phys. Rev., 1941, 60, 906.
459. C. Zener\*\*, Elasticity and Anelasticity, University of Chicago Press, 1948.
460. T. S. Ké\*\*\*, J. Appl. Phys., 1950, 21, 414.
461. L. Rotherham, A. D. N. Smith, G. B. Greenough, J. Inst. Metals, 1951, 79, 439.
462. L. Rotherham, S. Pearson, J. Metals, 1956, 8, 881.
463. T. S. Ké, Trans. AIMME, 1948, 176, 448.
464. L. Rotherham, S. Pearson, J. Metals, 1956, 8, 894.
465. K. J. Marsh, Acta Met., 1954, 2, 530.
466. W. Betteridge, J. Inst. Metals, 1953, 82, 149.
467. C. D. Starr, E. C. Vicars, A. Goldberg, J. E. Dorn, Trans. Amer. Soc. Metals, 1953, 45, 275.
468. W. Köster, L. Bangert, W. Lang, Z. Metallkunde, 1955, 46, 84.
469. T. S. Ké\*\*\*\*, Phys. Rev., 1947, 72, 41.
470. D. R. Marsh, L. D. Hall, J. Metals, 1953, 5, 937.
471. D. F. Gibbons, J. Metals, 1953, 5, 1245.
472. E. N. da C. Andrade, Phil. Mag., 1934, 17, 698.
473. F. N. Rhines, N. P. L. Creep Conference, H.M.S.O., 1956.
474. B. Fazan, O. D. Sherby, J. E. Dorn, J. Metals, 1954, 6, 919.
475. J. E. Dorn, N. P. L. Creep Conference, H.M.S.O., 1956.

\* Есть русский перевод: Дж. В. Рэлей, Теория звука, т. 1 и 2, Изд. 2-е, ГТИ, 1955.

\*\* Есть русский перевод в сб. «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954.

\*\*\* См. там же, 324.

\*\*\*\* См. там же, 223.

476. H. C. Chang, N. J. Grant, *J. Metals*, 1953, 4, 1175.  
 477. W. A. Rachinger, *J. Inst. Metals*, 1952, 81, 33.  
 478. D. McLean, M. H. Farmer, *J. Inst. Metals*, 1956, 85, 41.  
 479. E. Fukushima, A. Okawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 1953, 8, 280.  
 481. T. S. Ké\*, *Phys. Rev.*, 1948, 73, 267.  
 482. A. D. le Claire, *Progr. Met. Phys.*, 1949, 1, 306.  
 483. W. Boas, P. J. Fenham, *Nature*, 1949, 164, 1127.  
 484. W. Boas, P. J. Fenham, *Nature*, 1950, 165, 178.  
 485. W. Betteridge, A. W. Franklin, *J. Inst. Metals*, 1951, 80, 147.  
 486. W. P. Rees, B. E. Hopkins, *J. Iron Steel Inst.*, 1952, 172, 403.  
 487. W. P. Rees, B. E. Hopkins, H. R. Tipler, *J. Iron Steel Inst.*, 1954, 177, 93.  
 488. B. E. Hopkins, H. R. Tipler, *J. Iron Steel Inst.*, 1954, 177, 110.  
 489. T. J. Agnor, M. E. Shank, *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 939.  
 490. E. P. Klier, *Trans. ASM*, 1951, 43, 935.  
 491. A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1920, A221, 163.  
 492. M. Polanyi, *Z. Phys.*, 1921, 7, 323.  
 493. E. Orowan, *Report of Progress in Physics*, 1948—1949, 12, 185.  
 494. R. Cazaud, *Métaux-Corros.*, 1952, 27, 475.  
 495. J. E. Stead, *J. Iron Steel Inst.*, 1898, 1, 180.  
 496. E. Houdremont, H. J. Wieser, *Arch. Eisenhüttenw.*, 1954, 25, 435.  
 497. R. H. Greaves, J. A. Jones, *J. Iron Steel Inst.*, 1925, 112, 123.  
 498. H. Jolivet, G. Vidal, *Rev. Métall.*, 1944, 41, 387.  
 499. J. D. Fast, *International Foundry Congress*, Amsterdam, 1949.  
 500. F. Wever, W. A. Fisher, H. Engelbrecht, *Stahl und Eisen*, 1954, 74, 1515.  
 501. J. K. Stanley, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1952, 44, 1097.  
 502. B. E. Hopkins, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1952, 44, 1111.  
 503. J. R. Low, R. G. Feustal, *Acta Met.*, 1953, 1, 185.  
 504. N. P. Allen, W. P. Rees, B. E. Hopkins, H. R. Tipler, *J. Iron Steel Inst.*, 1953, 174, 108.  
 505. L. D. Jaffe, D. S. Buffum, *Trans. AIMME*, 1949, 180, 513.  
 506. A. Preece, R. D. Carter, *J. Iron Steel Inst.*, 1953, 173, 387.  
 507. A. H. Sully, E. A. Brandes, K. W. Mitchell, *J. Inst. Metals*, 1953, 81, 585.  
 508. A. H. Sully\*\*, *Chromium*, Butterworths, 1954.  
 509. J. H. Rendall, S. T. M. Johnstone, W. E. Carrington, *J. Inst. Metals*, 1953, 82, 345.  
 510. J. H. Bechtold, *J. Metals*, 1953, 5, 1469.  
 511. I. R. Kramer, R. Maddin, *J. Metals*, 1952, 4, 197.  
 512. L. M. T. Hopkin, *J. Inst. Metals*, 1956, 84, 102.  
 513. R. H. Greaves, J. A. Jones, *J. Inst. Metals*, 1925, 34, 85.  
 514. P. H. Morton, R. Treon, W. M. Baldwin, *J. Mech. Phys. Solids*, 1954, 2, 177.  
 515. C. J. Smithells\*\*\*, *Tungsten*, Chapman and Hall, 3-rd ed.  
 516. A. R. Kaufmann, P. Gordon, D. W. Lillie, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1950, 42, 785.

\* Есть русский перевод в сб. «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954, 234.

\*\* Есть русский перевод: А. Х. Салли, Хром, Металлургиздат, 1958.

\*\*\* Есть русский перевод: Колин Дж. Смителлс, Вольфрам, Металлургиздат, 1958.

517. H. S. Kalish, F. J. Dunkerley, *Trans. AIMME*, 1949, 180, 637.  
 518. C. J. Gallagher, *Phys. Rev.*, 1952, 88, 721.  
 519. L. Graf, H.-R. Lacour, K. Seiler, *Z. Metallkunde*, 1953, 44, 113.  
 520. Е. М. Савицкий, *ДАН СССР*, 1948, 62, 349 (также *Metal Progress*, 1949, 56, 126).  
 521. R. Lowrie, *J. Metals*, 1952, 4, 1093.  
 522. H. L. Wain, F. Henderson, *Proc. Phys. Soc.*, 1953, B66, 515.  
 523. H. L. Wain, F. Henderson, S. T. M. Johnstone, *J. Inst. Metals*, 1954, 83, 133.  
 524. H. T. Greenaway, *J. Inst. Metals*, 1954, 83, 121.  
 525. F. Henderson, S. T. Quass, H. L. Wain, *J. Inst. Metals*, 1954, 83, 126.  
 526. F. Wever, W. A. Fisher, H. Engelbrecht, *Stahl und Eisen*, 1954, 74, 1521.  
 527. L. D. Jaffe, F. L. Carr, D. C. Buffum, *J. Metals*, 1953, 5, 1147.  
 528. G. W. Greenwood, A. G. Quarrel, *J. Inst. Metals*, 1954, 82, 551.  
 529. E. J. Ripling, W. M. Baldwin, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1951, 43, 778.  
 530. E. J. Ripling, W. M. Baldwin, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1952, 44, 1047.  
 531. E. J. Ripling, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1954, 46, 184.  
 532. E. J. Ripling, W. M. Baldwin, *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, 1951, 51, 1023.  
 533. O. Lissner, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1953, 24, 27.  
 534. A. F. C. Brown, *J. Appl. Phys.*, 1954, 5, 280.  
 535. P. Ludwik, *Z. Metallkunde*, 1926, 18, 269.  
 536. А. Иоффе, М. В. Кирличева, М. А. Левицкий, *Z. Physik*, 1924, 22, 286.  
 537. Н. Н. Давиденков, *Динамические испытания металлов*, Москва, 1936.  
 538. C. Zener, *ASM Symposium «Fracturing of Metals»*, 1948, стр. 3.  
 539. J. S. Koehler, *Phys. Rev.*, 1952, 85, 480.  
 540. N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A220, 1.  
 541. A. N. Stroh, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A223, 404.  
 542. A. Kochendörfer, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1954, 25, 751.  
 543. A. N. Stroh, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A218, 391.  
 544. J. D. Eshelby, *Birmingham Conference on Dislocations*, July 1954.  
 545. D. S. Clark, D. S. Wood, *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, 1949, 49, 717.  
 546. D. S. Clark, D. S. Wood, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1951, 43, 571.  
 547. D. S. Clark, D. S. Wood, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1952, 44, 726.  
 548. N. F. Mott, F. R. N. Nabarro, *Conference on the Strength of Solids*, Physical Soc., 1947, p. 1.  
 549. A. Preece, J. Nutting, A. Hartley, *J. Iron Steel Inst.*, 1950, 164, 37.  
 550. T. Ko, D. Hanson, *J. Iron Steel Inst.*, 1950, 164, 51.  
 551. E. O. Hall, *J. Phys. Mech. Solids*, 1953, 1, 227.  
 552. E. J. Ripling, *J. Metals*, 1956, 8, 502.  
 553. R. H. Theilemann, E. R. Parker, *Trans. AIMME*, 1939, 135, 559.  
 554. E. R. Parker, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1941, 29, 269.  
 555. C. H. M. Jenkins, E. H. Bucknall, E. A. Jenkinson, *J. Inst. Metals*, 1944, 70, 57.  
 556. D. L. Martin, E. R. Parker, *Trans. AIMME*, 1944, 156, 126.  
 557. G. V. Smith, *Properties of Metals at Elevated Temperatures*, McGraw-Hill, 1950, p. 156.  
 558. I. S. Servi, N. J. Grant, *J. Metals*, 1951, 3, 909.  
 559. N. J. Grant, A. G. Bucklin, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1959, 45, 151.

560. N. J. Grant, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.  
 561. J. N. Greenwood, D. R. Miller, J. W. Suiter, *Acta Met.*, 1954, 2, 250.  
 562. G. Sachs, W. F. Brown, D. P. Newman, *Z. Metallkunde*, 1953, 44, 233.  
 563. C. H. M. Jenkins, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.  
 564. R. W. Ridley, H. J. Tapsell, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.  
 565. J. N. Greenwood, H. K. Worner, *Proc. Aust. Inst. Min. Engns.* 1936, 104, 385.  
 566. A. E. White, C. L. Clark, R. L. Wilson, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1937, 25, 863.  
 567. A. E. White, C. L. Clark, R. L. Wilson, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1938, 26, 52.  
 568. R. Eborall, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.  
 569. J. N. Greenwood, *J. Inst. Metals, Bull.*, 1952, 1, 104.  
 570. J. N. Greenwood, *J. Inst. Metals, Bull.*, 1952, 1, 121.  
 571. C. Crussard, J. Friedel, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. C., 1956.  
 572. A. Kochendörfer, N. P. L. Creep Conference, H. M. S. O., 1956.  
 573. F. Seitz, *Phys. Rev.*, 1950, 239.  
 574. C. G. Kuczynski, *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 632.  
 575. L. C. Correia da Silva, R. F. Mehl, *J. Metals*, 1951, 3, 155.  
 576. A. D. le Claire, R. S. Barnes, *J. Metals*, 1951, 3, 1060.  
 577. G. C. Kuczynski, B. H. Alexander, *J. Appl. Phys.*, 1951, 22,  
 344  
 578. R. S. Barnes, *Proc. Phys. Soc.*, 1952, B65, 512.  
 579. R. W. Baluffi, B. H. Alexander, *J. Appl. Phys.*, 1952, 23, 953.  
 580. R. W. Baluffi, B. H. Alexander, *J. Appl. Phys.*, 1952, 23, 1237.  
 581. H. Bückle, J. Blin, *J. Inst. Metals*, 1952, 80, 385.  
 582. F. S. Buffington, M. Cohen, *J. Metals*, 1952, 4, 859.  
 583. F. Seitz, *Acta Met.*, 1953, 1, 355.  
 584. R. W. Baluffi, *Acta Met.*, 1954, 2, 194.  
 585. R. W. Baluffi, L. L. Seigle, *Acta Met.*, 1955, 3, 170.  
 586. R. C. Gifkins, *Acta Met.*, 1956, 4, 98.  
 587. R. Eborall, P. Gregory, *J. Inst. Met.*, 1955, 84, 88.  
 588. W. L. Bragg, *Symposium on Internal Stresses, Inst. Metals*, 1947,  
 221.

## ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
76	Табл. 3.2, графы 1 и 2, 3 св.	В вакууме 85 82	В вакууме 85 82	Перев.
76	То же, графа 3, 8 св.	исключая	исключая 85	Ред. изд.
76	То же, 8 сн.	исключая	исключая 84	»
283	15 св.	хладноемкос и	хладноломкости	Тип.

каз 105