



Physical Metallurgy

by

Bruce Chalmers

GORDON MCKAY PROFESSOR OF METALLURGY
DIVISION OF ENGINEERING AND
APPLIED PHYSICS
HARVARD UNIVERSITY

John Wiley & Sons, Inc.
Chapman & Hall, Limited
New York
London

Б. ЧАЛМЕРС

ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Перевод с английского В. А. АЛЕКСЕЕВА
и В. К. ГРИГОРОВИЧА
под редакцией А. К. НАТАНСОНА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1963

669.011.7

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие к русскому изданию	7
Предисловие	9
Глава 1. Строение атома	
1.1. Ядро	13
1.2. Электроны	14
1.3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	19
1.4. «Возбужденные состояния»	20
1.5. Ионизационные потенциалы	21
Дополнительная литература	21
Глава 2. Агрегаты атомов	
2.1. Устойчивость структуры	22
2.2. Электроны в агрегате	23
2.3. Условие минимальной свободной энергии	28
2.4. Структуры кристаллических твердых тел	34
2.5. Равновесные кристаллические структуры элементов	35
2.6. Структура жидкостей и паров	46
2.7. Сплавы	48
2.8. Равновесие между твердыми и жидкими сплавами	65
2.9. Промежуточные фазы	74
Дополнительная литература	87
Глава 3. Структурно нечувствительные свойства	
3.1. Классификация свойств	88
3.2. Структурно нечувствительные свойства	89
3.3. Упругие свойства	92
3.4. Температура плавления	95
3.5. Тепловое расширение	96
3.6. Магнитные свойства	101
3.7. Электрические свойства	101
Дополнительная литература	102
Глава 4. Дефекты в кристаллах	
4.1. Типы дефектов	103
4.2. Точечные дефекты	104
4.3. Линейные дефекты	106
4.4. Поверхностные дефекты	122
Дополнительная литература	148
Глава 5. Структурно чувствительные свойства	
5.1. Взаимосвязь между напряжением, деформацией и временем	149
5.2. Пластическая деформация	149
5.3. Ползучесть	191
5.4. Неупругость	201
5.5. Разрушение	204
5.6. Механические свойства	224
5.7. Магнитные свойства	234
Дополнительная литература	240
Глава 6. Переход из одного состояния в другое	
6.1. Получение изделий заданной формы с определенной структурой	241
6.2. Затвердевание	241

6.3. Образование зародышей	245
6.4. Дефекты решетки, возникающие при затвердевании	257
6.5. Затвердевание жидкости из двух и более компонентов	258
6.6. Двухфазные сплавы	271
6.7. Структура, образующаяся при затвердевании	281
6.8. Пористость	285
6.9. Ликвация	290
6.10. Влияние условий теплоотвода	293
6.11. Некоторые практические приложения	294
6.12. Гальваностегия	299
6.13. Выращивание кристаллов из газовой фазы (пара)	301
6.14. Плавление	303
6.15. Растворение	303
Дополнительная литература	314
Глава 7. Деформация, радиационное повреждение и процессы возврата	
7.1. Структура деформированных металлов	315
7.2. Радиационные «повреждения»	321
7.3. Процессы возврата	329
7.4. Формоизменение металлов	350
7.5. Сварка в твердом состоянии	359
Дополнительная литература	363
Глава 8. Превращения в твердом состоянии	
8.1. Классификация превращений в твердом состоянии	364
8.2. Бездиффузионные (мартенситные) превращения	366
8.3. Диффузия	375
8.4. Дисперсные выделения и растворение	392
8.5. Эвтектоидное превращение	422
8.6. Упорядочение и разупорядочение	446
8.7. Реакции с окружающей средой	448
Дополнительная литература	454

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Поставленная XXII съездом КПСС задача развития металлургической промышленности и разработки новых сталей и сплавов для народного хозяйства, и особенно для реактивной, атомной техники и радиоэлектроники, требует широкого ознакомления советских металлургов — инженеров, научных работников и студентов — с новейшими достижениями физического металловедения за рубежом. В этой связи предлагаемая книга несомненно заслуживает внимания.

Книга профессора Гарвардского университета Б. Чалмерса, редактора сборников «Успехи физики металлов» и международного журнала «Acta Metallurgica», представляет современный курс физического металловедения, написанный на хорошем научном уровне и вместе с тем доступный самому широкому кругу читателей, включая студентов специальных техникумов и инженерно-технических работников смежных с металлургией областей.

Изложение классических представлений об атомно-кристаллическом строении металлов, соединений и сплавов хорошо увязано с термодинамическим и кинетическим анализом условий равновесия в металлических системах, составляющими основу теории диаграмм состояния и процессов превращений в металлах и сплавах.

С большим мастерством написаны главы «Дефекты в кристаллах и «Структурно чувствительные свойства», где автор вводит читателя в круг таких важных проблем современного физического металловедения, как теория несовершенств в кристаллах, механизм пластической деформации и разрушения металлов, строение межзеренных границ, природа тонкой структуры металлов и пр.

Просто и достаточно строго изложены представления о процессах кристаллизации металлов и сплавов, отражающие, в частности, и результаты собственных исследований автора.

В связи с развитием атомной техники совершенно необходимой и актуальной представляется глава «Деформация, радиационное повреждение и процессы возврата». Обстоятельно изложены современные представления о мартенситных превращениях, их термодинамике и кинетике, а также теория процессов диффузии и дисперсионного твердения. Рассмотрена теория эвтектоидного превращения в сталях. Большим достоинством книги является также удачное сочетание классических представлений металловедения, основанных на термодинамике металлических систем и рентгеноструктурном анализе, с новейшими положениями развивающейся теории дефектов в кристаллах.

Книга может служить полезным дополнением к имеющимся в Советском Союзе курсам металловедения и физики металлов С. С. Штейнберга, Я. И. Френкеля, Г. С. Жданова, А. П. Гуляева, Я. С. Уманского, Б. Н. Финкельштейна и др.

В. К. Григорович

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель написания настоящей книги — изложить в логическом и систематизированном порядке представления и понятия, которые привели за последние десятилетия к значительному прогрессу в познании поведения металлов и сплавов. Отправная позиция заключалась в том, что поведение того или иного металла однозначно определяется его свойствами и «средой» (напряжение, температура и т. д.) и что свойства однозначно определяются строением металла в самом широком смысле этого понятия. В свою очередь строение металла однозначно определяется его химическим составом и «предысторией». Было бы неправильно утверждать, что все звенья этой цепи детально изучены; но они достаточно ясны, чтобы понять соответствующие явления с качественной, а некоторые из них даже с количественной стороны.

Материал в книге излагается так, чтобы дать представление о физической сути различных процессов и явлений и по возможности сравнить экспериментальные данные с теоретическими предсказаниями применительно к реальным случаям. Поскольку главное внимание уделяется физическим представлениям, применимым к реальным случаям, представлялось нецелесообразным загружать книгу количественными данными. При необходимости сведения о конкретных свойствах того или иного материала можно разыскать в соответствующих справочниках.

Автор надеется, что эта книга явится первым учебным пособием для студентов, уже имеющих необходимую подготовку по химии и физике; последнее важно еще и потому, что весь подход и позиция автора могут показаться студентам, ранее не изучавшим физические науки, странными и чуждыми. Автор надеется также, что настоящая книга позволит металловедам, обучавшимся еще до формирования современного

физического металловедения, ознакомиться с новыми воззрениями в данной области.

Автор не стремился к такой полноте изложения, какая характерна для многих прежних учебных пособий. Делалось это по соображениям двоякого рода. Во-первых, многие конкретные подробности приносят пользу лишь после того, как будет заложен основной фундамент соответствующей отрасли знаний. Во вторых, студенту все равно придется обращаться ко многим источникам в поисках ответов на вопросы, возникшие у него в процессе работы над книгой. Нет такой книги, которая отвечала бы на все возможные вопросы. Ответы на них даются многими авторами и с разных позиций. Изложению многих охватываемых в настоящей книге тем автор мог придать оттенок собственных воззрений и взглядов. Нельзя также ту или иную теорию или представление считать последним и окончательным словом по данному вопросу.

Полезно коротко рассказать о существующей специальной литературе. Читатель может с ней ознакомиться, проследив по источникам за возникновением и развитием какой-либо теории. Тема рождается в лаборатории или в мозгу исследователя. Обычно ее излагают в статье, которая публикуется в том или ином из научно-технических журналов¹. По вопросам физического металловедения ежегодно публикуется до 12000 статей. Само собой разумеется, что нет никакой возможности все их просмотреть. Рефераты всех заслуживающих внимания статей публикуются в реферативных журналах.

В этой связи в наше время все более важную роль приобретают обзорные статьи, в которых обычно дается критический анализ современного состояния знаний в той или иной отрасли. Подобные статьи обзорного характера публикуются в различном виде. Часто их помещают в регулярно выпускаемых сборниках *Progress in Metal Physics*. Как правило, в подобных

¹ Вопросам металлургии и металловедения специально посвящены следующие журналы: *Acta Metallurgica*, *Journal of Metals*, *Transaction of the American Society for Metals*, *Journal of the Institute of Metals*, *Journal of the Iron and Steel Institute*, *Физика металлов и металловедение* (Металловедение и термическая обработка и т. д.). Статьи о металлах появляются и во многих других периодических изданиях.

изданиях «второго эшелона» даются исчерпывающие библиографические сведения о первоначальных оригинальных работах. Еще более обстоятельные обзоры по специальным вопросам появляются в виде отдельных монографий. Важные количественные характеристики публикуются время от времени в разных справочниках. Из них для читателей, на которых рассчитана настоящая книга, полезнее всего справочники *Metals Handbook* и *Metals Reference Book*.

Учитывая то, что по большей части излагаемых в настоящей книге вопросов имеются обзорные статьи и монографии, автор решил не давать ссылок на оригинальные статьи, а изложить в конце каждой главы некоторые свои рекомендации о дополнительной литературе для чтения. Целесообразно, чтобы читатель «проследил» от начала до конца за той или иной конкретной темой. Это даст ему навыки работы с литературой, позволит ознакомиться с путями развития наших познаний по конкретному предмету до настоящего времени и оценить возможности дальнейшего прогресса.

В настоящей книге вопросы экспериментальной методики не излагаются. Их очень много и они весьма разнообразны, начиная от приемов подготовки металла для исследования под микроскопом, рентгеноструктурного анализа, измерения температуры, о чем в достаточно полной мере говорится в специализированных книгах, и кончая вопросами ядерного резонанса и радиационного повреждения, которые сравнительно новы и изучены еще далеко не полно. Со «стандартной» экспериментальной методикой как составной частью курса физического металловедения можно познакомиться в лаборатории в ходе приобретения навыков по постановке опытов, наблюдению за теми или иными явлениями и проведению определенных количественных измерений.

Предлагаемую читателю книгу автор писал прежде всего в виде учебного пособия для студентов, впервые серьезно сталкивающихся с физическим металловедением. Она должна заложить фундамент, на котором в последующем можно возводить здание более обстоятельных и современных знаний по предмету. На мой взгляд, курс физического металловедения, скорее научной, чем описательной дисциплины, можно читать

студентам на любом уровне их подготовки, но полезнее это делать после того, как теоретическая подготовка студентов достигла сравнительно высокого уровня. Автор надеется, что книга окажется доступной студентам и старших и начальных курсов, если они выбрали своей специальностью такую интересную и благодарную отрасль, какой является физическое металловедение.

Брюс Чалмерс

СТРОЕНИЕ АТОМА

1.1. Ядро

Можно принять, что все атомы построены из различного числа протонов, нейтронов и электронов, основные свойства которых указаны в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Свойства элементарных частиц

	Заряд, эл. стат. ед.	Масса, g
Протон	$4,802 \times 10^{-10}$	$1,672 \times 10^{-24}$
Нейтрон	0	$1,675 \times 10^{-24}$
Электрон	$4,802 \times 10^{-10}$	$9,107 \times 10^{-28}$

Каждый атом имеет ядро, состоящее из протонов и нейтронов, сосредоточенных в объеме, намного меньшем объема атома, и электронов, находящихся вне ядра; число электронов равно числу протонов в ядре. Это число — атомный номер Z — характеризует химический элемент, которому принадлежит данный атом.

Поскольку масса электрона составляет лишь $1/1800$ массы протона, можно считать, что масса атома сосредоточена в ядре; ядро имеет радиус порядка 10^{-12} см, в то время как радиус атома составляет от 10^{-8} до 10^{-7} см.

Электрический заряд протона равен по величине и противоположен по знаку заряду электрона, поэтому атом в целом электрически нейтрален. Когда состояние электрической нейтральности нарушается путем добавления или удаления электронов, атом становится ионом.

Ядро атома, кроме протонов, содержит примерно равное число нейтронов, увеличивающих массу ядра, не изменяя его заряда. Различные изотопы элемента соответствуют атомам с различным числом нейтронов в ядре при постоянном числе (Z) протонов. Масса атома зависит от общего числа (N) протонов

и нейтронов, но N не кратно массе протона (или нейтрона), потому что энергия связи протонов и нейтронов в ядре соответствует, согласно уравнению $E = mc^2$, некоторому дефекту массы. Химический «атомный вес» является средневзвешенным атомных масс различных изотопов элемента. Изменениями свойств и различием в поведении разных изотопов элементов для целей этой книги можно пренебречь.

1.2. Электроны

Существуют различные способы описания положения электронов вне ядра. Они могут быть представлены вращающимися вокруг ядра по круговым или эллиптическим орбитам без потери энергии при движении. При этом разрешены только те орбиты, которые характеризуются суммой дискретных целых и полуцелых квантовых чисел. Можно также описать положение электрона с помощью волнового уравнения, которое определяет вероятность нахождения электрона в любой точке системы, состоящей из рассматриваемого атома и всех других связанных с ним атомов.

Четыре квантовых числа. Для большинства целей данной книги удобно считать электроны движущимися по орбитам вокруг ядра. Положение электрона определяется следующими четырьмя квантовыми числами.

Первое квантовое число n возникает из постулата Бора: электрон может оставаться, не излучая энергии, лишь на круговых орбитах, для которых угловой момент электрона представляет интеграл, кратный $h/2\pi$, где h — постоянная Планка. Возможные орбиты поэтому имеют угловые моменты $h/2\pi$, $2h/2\pi$, $3h/2\pi$... Эти орбиты характеризуются $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$... Радиус орбит пропорционален n^2 для данного элемента, но зависит также от заряда ядра (Z).

Необходимость второго квантового числа вызывается тем, что существует серия эллиптических орбит, которые соответствуют приблизительно той же самой энергии, что и круговая орбита, но при иных угловых моментах. Второе квантовое число l отражает тот факт, что эллиптические орбиты могут иметь различные эксцентриситеты, что отвечает целочисленным значениям l ; или что угловые моменты, так же как и энергия, могут изменяться лишь при переходе от одного стационарного состояния к другому. Второе квантовое число l также выражается целым числом и должно быть меньше n . Случаю круговой орбиты соответствует $l = n - 1$.

Третье квантовое число m_l может рассматриваться в качестве компонента углового момента, направленного вдоль оси

внешнего приложенного магнитного поля. m_l может принимать любые целочисленные значения от $+l$ до $-l$, включая нуль. Четвертое квантовое число m_s может принимать значения, равные $+1/2$ и $-1/2$, и представляет компонент магнитного момента, возникающего вследствие наличия у электрона вращательного механического момента — спина.

«Состояние» электрона полностью определяется его четырьмя квантовыми числами, причем согласно принципу исключения В. Паули, в каждом «состоянии» системы может находиться только один электрон. С этой точки зрения каждый отдельный изолированный атом представляет целую систему. Усложнения, которые возникают, когда атомы, сближаясь, образуют части определенной системы, составляют главную тему этой книги.

В атоме, находящемся в нормальном состоянии, электроны занимают наиболее низкие энергетические уровни, и поэтому распределение этих электронов в изолированном нейтральном атоме элемента зависит исключительно от его атомного числа. Трудности в установлении этого расположения для тяжелых элементов заключаются в том, что не всегда можно предсказать, каким квантовым состояниям должны соответствовать самые низкие энергии.

Электронные конфигурации элементов. Для описания квантового состояния электронов приняты спектроскопические обозначения; за цифрой, указывающей число n следует буква s , p , d или f соответственно для l , равного 0, 1, 2 или 3, причем число таких электронов указывается сверху; например, $(1s)^2$ соответствует атому с двумя электронами, для которых $n = 1$, $l = 0$.

Общее возможное число электронов с данной комбинацией n и l следует из вышеуказанных правил; например, если $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm 1/2$, то общее число электронов равно двум; для $n = 2$, $l = 0$ или 1, $m_l = 0$ при $l = 0$, $m_l = 0$ или ± 1 при $l = 1$, $m_s = \pm 1/2$ общее число электронов $(2s)^2 + (2p)^6 = 8$ и т. д.

В табл. 2 приведены электронные конфигурации элементов.

Электронные конфигурации и химические свойства. Заслуживают внимания некоторые особенности этой таблицы. Из нее видно, что элементы с атомными номерами 3, 11, 19, 37, 55 и 87 (литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций) соответствуют начальной стадии заполнения оболочек, когда в квантовой «оболочке» с главным квантовым числом $n = 2, 3, 4, 5, 6$ и 7 появляется первый электрон. Эти элементы — щелочные металлы — имеют совершенно идентичные химические свойства. Специфической особенностью их электронных конфигураций является наличие одного электрона на внешней неза-

ТАБЛИЦА 2. Электронные конфигурации элементов

Элемент и атомный номер	Главное и побочное квантовые числа									
	n	l								
$1H$ $2He$	1 2	0 2								
$3Li$ $4Be$ $5B$ $6C$	2 2 2 2	1 2 2 2								
$7N$ $8O$ $9F$ $10Ne$	2 2 2 2	2 2 2 2	3 4 5 6							
$11Na$ $12Mg$ $13Al$ $14Si$	2 2 2 2	2 2 2 2	6 6 6 6	1 2 2 2						
$15P$ $16S$ $17Cl$ $18Ar$	2 2 2 2	2 2 2 2	6 6 6 6	3 4 5 6						
$19K$ $20Ca$ $21Sc$ $22Ti$	2 2 2 2	2 2 2 2	6 6 6 6	6 6 6 6	1 2 2 2					
$23V$ $24Cr$ $25Mn$ $26Fe$ $27Co$ $28Ni$	2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6	6 6 6 6 6 6	3 5 5 6 7 8					
$29Cu$ $30Zn$ $31Ga$ $32Ge$	2 2 2 2	2 2 2 2	6 6 6 6	6 6 6 6	6 10 10 10					
$33As$ $34Se$ $35Br$ $36Kr$	2 2 2 2	2 2 2 2	6 6 6 6	6 6 6 6	6 10 10 10	3 4 5 6				

Продолжение табл. 2

Элемент и атомный номер	Главное и побочное квантовые числа										
	1 —	2 —	3 —	4 0	1	2	3	5 0	1	2	6 0
37Rb	2	8	18	2	6			1			
38Sr	2	8	18	2	6			2			
39Y	2	8	18	2	6	1		2			
40Zr	2	8	18	2	6	2		2			
41Nb	2	8	18	2	6	4		1			
42Mo	2	8	18	2	6	5		1			
43Tc	2	8	18	2	6	6		1			
44Ru	2	8	18	2	6	7		1			
45Rh	2	8	18	2	6	8		1			
46Pd	2	8	18	2	6	10		—			
47Ag	2	8	18	2	6	10		1			
48Cd	2	8	18	2	6	10		2			
49In	2	8	18	2	6	10		2	1		
50Sn	2	8	18	2	6	10		2	2		
51Sb	2	8	18	2	6	10		2	3		
52Te	2	8	18	2	6	10		2	4		
53I	2	8	18	2	6	10		2	5		
54Xe	2	8	18	2	6	10		2	6		
55Cs	2	8	18	2	6	10		2	6		1
56Ba	2	8	18	2	6	10		2	6		2
57La	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2
58Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6		2
59Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6		2
60Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6		2
61Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6		2
62Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6		2
63Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6		2
64Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1	2
65Tb	2	8	18	2	6	10	8	2	6	1	2
66Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6		2
67Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6		2
68Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6		2
69Tu	2	8	18	2	6	10	13	2	6		2
70Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6		2
71Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1	2
72Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2	2

Продолжение табл. 2

Элемент и атомный номер	Главное и побочное квантовые числа											
	1	2	3	4	5	1	2	3	6	1	2	7
$n =$ $l =$	—	—	—	—	0	1	2	3	0	1	2	0
73Ta	2	8	18	32	2	6	3		2			
74W	2	8	18	32	2	6	4		2			
75Re	2	8	18	32	2	6	5		2			
76Os	2	8	18	32	2	6	6		2			
77Ir	2	8	18	32	2	6	7		2			
78Pt	2	8	18	32	2	6	8		2			
79Au	2	8	18	32	2	6	10		1			
80Hg	2	8	18	32	2	6	10		2			
81Tl	2	8	18	32	2	6	10		2	1		
82Pb	2	8	18	32	2	6	10		2	2		
83Bi	2	8	18	32	2	6	10		2	3		
84Po	2	8	18	32	2	6	10		2	4		
85At	2	8	18	32	2	6	10		2	5		
86Rn	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
87Fr	2	8	18	32	2	6	10		2	6		1
88Ra	2	8	18	32	2	6	10		2	6		2
89Ac	2	8	18	32	2	6	10		2	6	1	2
90Th	2	8	18	32	2	5	10		2	6	2	2
91Pa	2	8	18	32	2	6	10	2	2	6	1	2
92U	2	8	18	32	2	6	10	3	2	6	1	2
93Np	2	8	18	32	2	6	10	5	2	6		2
94Pu	2	8	18	32	2	6	10	6	2	6		2
95Am	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6		2
96Cm	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6	1	2

полненной оболочке. Этим элементам предшествуют инертные газы — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон, которые характеризуются малой химической активностью. Общим признаком их строения является образование электронами заполненных оболочек или подоболочек. Другой группой элементов, химическое поведение которых имеет много общего, являются галогены — фтор, хлор, бром, йод и астатий, в атомах которых не хватает одного электрона для заполнения внешней оболочки. Эти примеры приводят к заключению, что химические свойства

элементов тесно связаны с электронами, обладающими наиболее высокими значениями числа n .

1.3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Общие закономерности изменения свойств отражаются периодической системой элементов Д. И. Менделеева, одна из форм которой представлена в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

																		H																			He						
																		Li	Be	B	C	N	O	F	Ne																		
																		3	4	5	6	7	8	9	10																		
																		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A																		
																		11	12	13	14	15	16	17	18																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																										
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																										
Cs	Ba	La	Ce	Pr...	Vb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																						
55	56	57	58	59	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																						
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf																																
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98																																

Периодическая таблица усложнена тем, что электроны $4s$ появляются у калия и кальция до того, как заполняется $3d$ -уровень, а $3d$ -уровень заполняется до максимального числа электронов, равного 10 (цинк) до того, как электроны займут $4p$ -уровень. Число электронов на уровне $4s$ равно поэтому одному или двум для элементов от калия до цинка и элементы в этом периоде не показывают той простой последовательности изменения свойств, которую можно было бы ожидать на основании закономерностей периодической системы, проявляющихся от водорода до кальция. Элементы с атомными номерами 21—30 (от скандия до цинка) называются «первой группой переходных элементов».

Сходная последовательность электронных конфигураций была найдена для элементов с атомными номерами 39—48, у которых уровень $5p$ не начинает заполняться, пока не будет заполнен уровень $4d$, содержащий 10 электронов. Это приводит к появлению второй группы переходных элементов.

Уровень $4f$ остается незанятым вплоть до заполнения уровня $6s$, содержащего два электрона; элементы с атомными номерами 57—70 (от лантана до иттербия) соответствуют заполнению $4f$ -уровня 14 электронами. При этом оболочки, соответствующие квантовым числам $n = 5$ и $n = 6$, остаются практически неизменными. Эти элементы называются редкоземельными металлами или лантаноидами и имеют, как и можно было ожидать, очень близкие химические свойства, соответствующие сходству их внешних электронных оболочек.

Трансурановые элементы (93...) представляют другую группу, аналогичную лантаноидам, которая соответствует заполнению электронами уровня $5f$ *.

1.4. «Возбужденные состояния»

Кроме строения индивидуальных атомов (которое отличается от строения атомов в агрегатах), необходимо рассмотреть условия, при которых атом будет находиться в состоянии, отличном от нормального. Нормальное состояние — это то, при котором электроны размещаются на наиболее низких энергетических уровнях, т. е. таким образом, что в атоме не существует незанятого уровня, который имел бы более низкую энергию, чем любой другой уже занятый уровень.

Поглощение энергии атомом может соответствовать увеличению энергии одного или нескольких его электронов, которые

¹ Точнее, лантаноидам соответствует группа актиноидов от тория ($Z = 90$) до лоуренсия ($Z = 103$), общее число которых также равно четырнадцати в соответствии с заполнением $5f$ -оболочки 14 электронами. *Прим. пер.*

могут либо переходить на более высокие незанятые уровни, либо совершенно отрываются от атома. В любом случае это приводит к появлению более низкого незанятого уровня и переходу атома в такое «возбужденное состояние», из которого он может вернуться к нормальному состоянию путем испускания энергии и возвращения электронов на их нормальные энергетические уровни.

Уровни, занимаемые при этих процессах, подобны ранее описанным, но соответствуют в общем более высоким значениям квантовых чисел, чем уровни, занимаемые электронами в атоме, находящемся в нормальном, невозбужденном состоянии. Энергия, излучаемая в виде электромагнитных колебаний (рентгеновы, ультрафиолетовые лучи или видимый свет), имеет частоту ν , которая определяет количество излучаемой энергии E в соответствии с уравнением $E = h\nu$, где h — постоянная Планка.

1.5. Ионизационные потенциалы

Энергия, которая необходима для удаления электрона из оболочки атома, называется ионизационным потенциалом; последовательность I, II, III... ионизационных потенциалов соответствует последовательному удалению электронов, в результате чего атом приобретает положительный заряд, равный 1, 2, 3 и т. д. единиц. Ионизационный потенциал зависит от квантового состояния удаляемого электрона и от заряда атома или иона, из которого он удаляется. Чтобы удалить электрон из положительно заряженного иона, необходимо затратить большую работу, чем при удалении его из нейтрального атома. Так, например, потенциалы в вольтах, требуемые для удаления первых пяти электронов атома углерода, соответственно равны: 11,2; 24,7; 47,6; 64,2 и 390. Большой разрыв между четвертым и пятым значениями потенциала наблюдается потому, что первые четыре электрона удаляются с уровня $n = 2$, в то время как пятый — с уровня $n = 1$. Это вновь указывает на устойчивость заполненной оболочки.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Более подробное обсуждение электронных конфигураций и их интерпретацию на основе квантовой механики можно найти во многих специальных монографиях и руководствах. Применительно к изучению металлов этот материал рассмотрен в книге W. Hume-Rothery. *Atomic Theory for students of Metallurgie*, London, 1952. (Есть русский перевод: В. Юм-Розери. *Атомная теория для металлургов*, Металлургиздат, 1955).

АГРЕГАТЫ АТОМОВ

2.1. Устойчивость структуры

Существует неопределенно большое число способов расположения атомов относительно друг друга; большинство таких расположений самопроизвольно переходит в более устойчивые группировки. Цель настоящего обсуждения — рассмотреть критерии, которые определяют наиболее устойчивые системы взаимного расположения некоторой группы атомов. При этом устойчивым является такое расположение, в которое стремятся перейти любые другие группировки.

Самопроизвольное изменение происходит без затраты внешней работы и уменьшает способность системы совершать внешнюю работу, а следовательно, и ее свободную энергию.

Свободная энергия F системы может быть выражена как

$$F = U - TS + pV,$$

где U — внутренняя энергия, т. е. величина, на которую энергия системы меньше энергии, соответствующей полному отделению атомов друг от друга;

T — температура;

S — энтропия;

p — давление;

V — объем.

Для конденсированных систем, т. е. твердых и жидких тел, объем которых мало изменяется при умеренном изменении давления, произведение pV играет второстепенную роль и основное внимание нужно поэтому обратить на внутреннюю энергию, температуру и энтропию. При низких температурах на устойчивое расположение атомов доминирующее влияние оказывает величина U . Поэтому сначала рассмотрим влияние образования агрегата из отдельных атомов на величину внутренней энергии. Вклад T и S будет обсужден позже.

2.2. Электроны в агрегате

Дозволенные энергетические уровни электронов в свободном атоме были уже рассмотрены в гл. 1. Однако в агрегате, составленном из атомов, энергии электронов изменяются и между отдельными составными частями системы возникают электростатические силы. В этом случае нельзя ограничиться рассмотрением одного электрона с определенным набором квантовых состояний, а необходимо принимать во внимание все атомы данного агрегата. Энергии электронов каждого атома при приближении других атомов будут изменяться. Вместо индивидуального уровня, существующего в отдельно взятом атоме, появляется полоса уровней. Каждый уровень в такой полосе несколько отличается от другого такого же уровня, но поскольку эти уровни связаны со многими атомами, они располагаются чрезвычайно близко один к другому, образуя полосу для множества атомов в каждом кристалле. Поэтому можно считать, что полоса состоит как бы из непрерывной серии энергетических уровней. Необходимо, однако, делать различие между «внутренними» электронами, которые существенно не изменяют своего состояния при сближении атомов, и «внешними» электронами, энергии которых изменяются в значительной степени. Постоянство внутренних уровней подтверждается тем фактом, что характеристические рентгеновские частоты почти не зависят от агрегатного состояния атомов. Этот факт позволяет производить идентификацию химических элементов в сложных образцах методом спектрального анализа.

Взаимодействие между атомами может привести к образованию агрегатов только в том случае, если при этом понижается их энергия. Необходимо поэтому рассмотреть, каким образом энергия атома может уменьшаться при сближении его с другими атомами. Вопрос заключается в том, может ли приближение других атомов дать возможность электронам занять более низкие энергетические уровни, чем те, которые свойственны изолированному атому. Если это возможно, то низшим энергетическим состоянием для этой группы атомов будет такое, при котором электроны распределены указанным образом.

Существуют два основных метода рассмотрения проблемы энергии электронов в агрегате атомов. Можно считать электроны и энергетические уровни локализованными; в этом случае в данный момент времени электрон либо движется свободно, либо связан с определенным атомом. С другой стороны, состояние электрона может быть описано волновым уравнением, которое для агрегатов, составленных из атомов, дает конечные значения; в этом случае уже не рассматриваются энергетичес-

кие уровни отдельных атомов, а анализируются свойства агрегата в целом. Какое приближение нужно выбрать, зависит от рассматриваемой проблемы. Ни при одном из них в настоящее время невозможно получить точных предсказаний, но каждое для соответствующих конкретных условий дает полезную физическую картину.

Ионная, или гетерополярная связь. Простейший случай межатомной связи — электрон, отделившийся от атома одного типа, занимает более низкий энергетический уровень в атоме второго типа. В результате этого агрегат будет состоять уже не из нейтральных атомов, а из положительных и отрицательных ионов. Например, энергия единственного $2s$ электрона натрия сравнительно высока. Иначе говоря, для удаления этого электрона и образования иона нужно затратить лишь небольшую работу. Это типично для элементов с малым числом электронов на внешних оболочках (электроположительные элементы). Для сравнения укажем, что из атомов инертных газов чрезвычайно трудно удалить электроны, так как их число как раз соответствует образованию застроенной или заполненной внешней оболочки. Отсюда также следует, что атомы с почти заполненной внешней оболочкой, например атомы хлора, очень легко присоединяют электроны (электроотрицательные элементы). *Понижение* энергии при присоединении электрона к атому хлора оказывается большим, чем *повышение* энергии, соответствующее отделению электрона от атома натрия. Это приводит к тому, что происходит передача электронов от электроположительных к электроотрицательным атомам. Поэтому агрегат из нейтральных атомов натрия и хлора быстро превращается в агрегат из положительных ионов натрия и отрицательных ионов хлора. Энергия такого агрегата понижается еще более в результате того, что ближайшими соседями каждого иона одного знака оказываются ионы противоположного знака, что происходит в результате электростатического притяжения ионов с противоположными зарядами. Типичное расположение ионов в двух измерениях показано на рис. 1. Каждый ион в плоскости этого рисунка имеет четырех ближайших соседей противоположного знака и окружен на несколько большем расстоянии кольцом из четырех ионов того же знака.

Размещение атомов фактически является трехмерным, т. е. состоящим из слоев, указанных на рис. 1, которые расположены так, что нормаль к плоскости чертежа проходит попеременно через положительные и отрицательные ионы. Рис. 1 представляет поэтому сечение такого размещения любой из трех взаимно перпендикулярных плоскостей. Каждый ион имеет шесть ближайших соседей противоположного знака и 12 ближайших соседей второго порядка того же знака. Так как рас-

стояние между неодинаковыми ионами меньше, чем между одинаковыми, электростатические силы притяжения между первыми больше, чем силы отталкивания между вторыми. Решетка сжималась бы неограниченно, если бы каждый ион был заменен точечным зарядом, как это было для простоты предположено выше. Однако должны быть приняты во внимание допол-

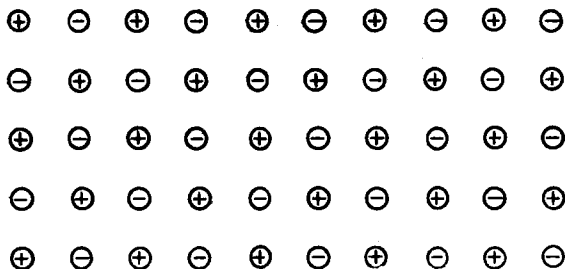


Рис. 1. Сечение ионного кристалла

нительные силы электростатического отталкивания, которые возникают между внешними электронными оболочками двух сближающихся ионов и в том случае, если эти ионы имеют противоположные заряды. Силы притяжения и отталкивания уравновешиваются при определенном расстоянии между ионами.

Было установлено, что в такой решетке положительный ион не связан с определенным отрицательным ионом, а следовательно, понятие *молекулы* для структур, которые обычно образуют кристаллы, оказывается непригодным. Следует отметить, что термин «кристалл» описывает такое расположение атомов в решетке, которое может быть получено методом трансляции в соответствующих координатных направлениях некоторой элементарной группы или «элементарной ячейки».

Необходимо различать «кристаллическую решетку», представляющую систему узлов с идентичным окружением из таких же узлов, и «кристалл», который можно рассматривать как структуру, состоящую из идентичных «групп» атомов, сходным образом расположенных относительно каждого узла решетки.

Ковалентная, или гомеополлярная связь. Вторым путем понижения энергии атомов при образовании агрегата заключается в «разделении» электронов между атомами, имеющими частично заполненные внешние оболочки. Таким образом, два атома хлора, каждый из которых имеет одну вакансию на уровне $3p$, могут владеть парой общих электронов. Подобно этому атом германия имеет четыре электрона в оболочке с $n = 4$; он может «разделять» каждый из этих электронов с соседним атомом или, иначе говоря, «разделять» четыре этих электрона со свои-

ми четырьмя ближайшими соседями. Таким образом, каждый атом обладает восемью коллективизированными электронами, что обеспечивает наиболее низкую энергию группы из восьми электронов.

Этот тип связи называется ковалентным, или гомеоплярным. Можно видеть, что разделение электронов (совместное владение) возможно только, когда атомы расположены так близко один к другому, что каждый электрон может переходить с «орбиты» одного атома на «орбиту» другого, не отрываясь полностью от каждого из них, или, иначе говоря, если волновые функции, представляющие соответствующие электронные плотности, перекрываются в достаточной степени. Минимальное значение энергии достигается при сближении атомов на определенное малое расстояние. Эту связь можно также представить как электростатическое притяжение между «разделенными» электронами и положительным ионом, который образуется, когда эти электроны удаляются от атома. В случае ковалентной связи могут возникать либо молекулы, либо кристаллы. Два атома хлора, «разделяя» два электрона, образуют молекулу хлора; в германии каждый атом окружен четырьмя соседями, с каждым из которых он «разделяет» два электрона. Это приводит к тому, что каждый атом германия является центром тетраэдра из германиевых атомов. Такая конфигурация может быть распространена в любом направлении, что приводит к образованию трехмерной кубической структуры типа алмаза. Ковалентная связь может возникать также и между неодинаковыми атомами, как, например, в случае химического соединения InSb . Существует много соединений, связь в которых является промежуточной между ионной и ковалентной.

Металлическая связь. В случае ионной и ковалентной связи можно считать, что энергетические уровни электронов не изменяются при приближении других атомов. Однако это невозможно, когда электроны легко отделяются и не захватываются почти заполненными оболочками. В таких случаях необходимо рассматривать энергетические уровни электронов вне застроенной оболочки скорее как характеристику агрегата, чем как характеристику данного атома. Каждый электронный уровень расширяется в энергетическую полосу, возникающую в результате взаимодействия атомов. Эта полоса в принципе должна рассматриваться состоящей из дискретных уровней, достаточно многочисленных, чтобы вместить все электроны. Такие полосы принадлежат всему агрегату в целом и поэтому электроны уже не связаны больше со своими атомами (это относится, конечно, только к валентным электронам). Энергии электронов оказываются более низкими, когда они находятся в энергетических полосах, чем в случае, когда они связаны с изолированными уров-

нями атомов. Поэтому энергия агрегата меньше энергии изолированных атомов, и здесь, таким образом, вновь имеется понижение энергии вследствие электростатического притяжения между электронами и положительными ионами. Сближение ионов в результате действия этих сил притяжения ограничивается взаимным отталкиванием ионов и их заполненных электронных оболочек.

«Металлическая» связь может существовать только, когда образуются положительные ионы. Однако совершенно нет необходимости делать резкое разграничение между металлической и ковалентной связями. До известной степени правильнее рассматривать металлическую связь как распространение ковалентной на тот случай, когда электроны идентичных катионов часто обмениваются местами.

Силы Ван-дер-Ваальса. Четвертый источник энергии связи возникает в результате того, что при сближении нейтральных атомов появляются силы взаимного притяжения вследствие перераспределения в пространстве отрицательного заряда электронов. Это и называется типом связи Ван-дер-Ваальса. Эти силы много слабее, чем при других типах связи, но для некоторых твердых тел они имеют определенное значение.

Определение понятия «металл». Выше с помощью представлений об орбитальных электронах было дано описание четырех типов связи. Однако последние могут быть представлены также и через волновые функции. Такое описание является более строгим и позволяет количественно объяснить уменьшение энергии в результате образования агрегата из атомов; кроме того, оно показывает, что все четыре типа связи строго не разграничены и взаимно не исключают друг друга, на что указывалось и в предыдущем параграфе. Вероятно, более правильно рассматривать межатомную связь в большинстве случаев как сочетание этих различных типов связи.

Понятие «металл», используемое далее, определяет агрегат атомов, в котором связь такова, что его электроны могут свободно перемещаться в зависимости от приложенного электрического поля, даже если это поле чрезвычайно мало; кроме того, в металле число электронов, которые могут перемещаться таким образом, сравнимо с числом атомов. Это описание не является строгим определением металла, но оно выражает одно из наиболее типичных свойств металлического состояния. Оно не дает оснований утверждать, металл данный элемент или нет, но позволяет определить, обладает ли данный кристалл металлическими характеристиками. Существуют, однако, промежуточные случаи: например, германий, будучи при обычных температурах полупроводником, при высоких температурах приобретает металлические свойства.

2.3. Условие минимальной свободной энергии

Цель последующего обсуждения — выяснение условий, определяющих структуру агрегата атомов. Конкретная структура не является специфической особенностью данного коллектива атомов, потому что одно и то же вещество может существовать в различных формах, например твердой и жидкой. Совершенно очевидно, что температура — лишь одно из условий, определяющих структуру. Следовательно, энергия агрегата сама по себе еще не определяет устойчивости его структуры. Температура вещества соответствует средней кинетической энергии тепловых колебаний атомов этого вещества; величина *средней* кинетической энергии равна $\frac{1}{2} kT$ на каждую степень свободы (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). В газе эта тепловая энергия соответствует свободному движению атомов или молекул на расстояния, намного превышающие собственные размеры этих атомов и молекул, без их взаимных столкновений. В твердых или жидких телах атомы могут перемещаться лишь на небольшие расстояния и тепловое движение каждого атома можно рассматривать как колебания с определенной средней частотой, но непрерывно изменяющимися направлением и амплитудой. Как и в любой другой колеблющейся системе энергия колебания атома переходит из кинетической в потенциальную и обратно. Тепловая энергия атомов в твердом теле связана с температурой таким же точно образом, как и в газе. Однако энергия атомов, которая в газе является кинетической энергией движения, в твердом теле распределяется между кинетической и потенциальной энергией. Последняя возникает из сил отталкивания, которые проявляются, когда атомы приближаются к конечным точкам амплитуды своих колебаний. Кинетическая энергия атома становится максимальной, когда он проходит через среднюю точку колебания; потенциальная энергия в этот момент равна нулю, а кинетическая равна kT . Когда атом достигает конечной точки своей амплитуды, его кинетическая энергия уменьшается до нуля, а потенциальная возрастает до kT . Средние значения кинетической и потенциальной энергии равны каждое $\frac{1}{2} kT$. Действительные величины кинетической энергии в каждый данный момент подчиняются распределению Больцмана. Это приводит к тому, что часть атомов p , имеющая кинетическую энергию выше некоторой величины Q , определяется уравнением

$$p = \exp(-Q/kT).$$

Графически это представлено на рис. 2. Температура определяет, поэтому, какая часть атомов в любой данный момент

имеет энергию больше заданной величины Q . Атом в кристалле обычно находится в состоянии тепловых колебаний около положения, отвечающего минимальной энергии. Поэтому, чтобы передвигаться от своего среднего положения к любой другой точке, атом должен иметь более высокую энергию, чем Q .

Отсюда следует, что температура определяет вероятность того, что данный атом обладает достаточной энергией, чтобы

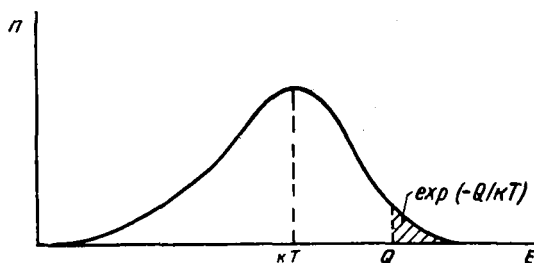


Рис. 2. Кривая распределения тепловой энергии

изменить свое положение. Это видно из рис. 3, а, на котором имеется два близко расположенных энергетических минимума A и B ; точка C представляет «активированное состояние», через которое атом должен пройти по пути от A к B или от B к A .

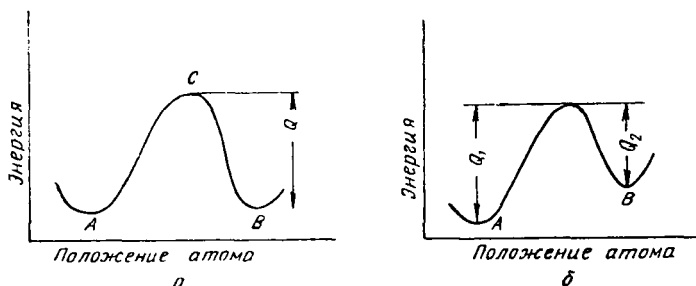


Рис. 3. Процесс активации

Атом из точки A может перейти в точку B только в том случае, если в некоторый момент он приобретает энергию Q и если будут выполнены некоторые другие условия. Это же справедливо и в случае, когда точке B соответствует более высокая энергия, чем точке A , как показано на рис. 3, б. Из него следует, что атомы не всегда могут находиться в наинизших энергетических положениях, хотя в случае, показанном на рис. 3, б, вероятность атома вернуться в положение A больше, чем ве-

роятность его перехода из A в B . Поэтому атом больше времени будет проводить в точке A , нежели в точке B , т. е. будет находиться большую часть времени в наиболее низком энергетическом положении, хотя будет пребывать некоторое время и в положении B .

Это обсуждение показывает, что один критерий минимальной энергии сам по себе еще не определяет взаимного расположения атомов. Очевидно, что тепловое движение стремится перевести атомы в более высокие энергетические положения. Результатирующий эффект зависит от температуры.

Необходимо предположить или вывести экспериментально, что возможно лишь конечное число различных способов взаимного расположения атомов. Каждое такое расположение называется *фазой*. Фаза во всех точках имеет одну и ту же структуру и отделена от другой фазы поверхностью или *границей раздела*. Обсуждение вопроса о том, какая фаза устойчива при данных условиях, можно начать с анализа процессов на границе раздела, где фазы находятся в контакте одна с другой; при этом одна фаза может расти за счет другой или эти фазы могут находиться в равновесии одна с другой.

Равновесие между фазами; кинетика процесса. Рассмотрим физические процессы, которые управляют относительной устойчивостью различных взаимных расположений атомов в фазах,

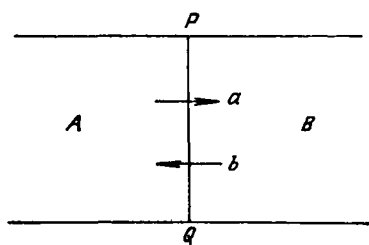


Рис. 4. Движение атомов у поверхности раздела фаз

в условиях контакта поверхности двух фаз. Для анализа возьмем два таких возможных расположения атомов или фазы A и B , состоящие из сходных атомов (рис. 4). Чтобы определить, какая из этих форм устойчива, предположим, что они контактируют по поверхности PQ . Рост или отсутствие роста одной из фаз за счет другой зависит от того, в каком направлении (из состояния A в состояние B или из состояния B в состояние A) переходит больше атомов в единицу времени. Две фазы находятся в равновесии, если обе эти скорости равны. Для большей наглядности целесообразно рассматривать A как кристалл твердого тела, а B — как жидкость; однако последующее рассмотрение имеет общее значение и справедливо для любых двух возможных состояний одинаковых атомов. Предположим, что фаза A обладает более низкой внутренней удельной энергией (на атом), чем фаза B и что атомы могут переходить из состояния A в состояние B и обратно.

Атом данной фазы, находящийся вблизи поверхности разде-

ла, будет перемещаться по направлению к другой фазе и станет частью последней в том случае, если этот атом удовлетворяет одновременно следующим условиям: обладает достаточно высокой энергией, чтобы в течение некоторого времени освободиться от своих ближайших соседей (эта энергия равна нулю, если фаза представляет пар или газ); перемещается по направлению к другой фазе; наконец, достигает такой точки, в которой он мог бы стать частью второй фазы.

Скорость этого процесса зависит от следующих параметров:

- 1) числа атомов на единицу поверхности раздела фаз;
- 2) числа случаев в секунду (частоты), когда каждый атом будет обладать энергией, превышающей требуемую величину;
- 3) вероятности того, что атом будет двигаться в соответствующем направлении;
- 4) вероятности того, что атом достигнет точки, где он может быть «воспринят» второй фазой.

Более точно это можно выразить следующим образом:

1. Число атомов на единицу межфазовой поверхности d_A или d_B представляет функцию плотности фазы и взаимного расположения в ней атомов. Вообще говоря, по сравнению с кристаллическими фазами оно несколько ниже для жидких и немного меньше для паров или газов.

2. Вероятность того, что атом, являющийся частью некоторого множества атомов, обладает тепловой энергией Q при температуре T , определяется уравнением

$$p = \exp(-Q/kT),$$

где Q — тепловая энергия, необходимая для того, чтобы атом мог передвигаться от A к B или от B к A (энергия активации. — Прим. пер.). Для этих двух процессов требуются различные количества тепловой энергии, потому что атомы в состоянии A и B обладают различными внутренними («нетепловыми») энергиями. Значения обеих энергий активации для переходов из A к B и из B к A будут обозначаться через Q_a и Q_b соответственно. Если атом совершает ν_A или ν_B колебаний в секунду, то он будет обладать необходимой энергией $\nu_A \exp(-Q/kT)$ и $\nu_B \exp(-Q/kT)$ раз в секунду.

3. Вероятность того, что данный атом обладает необходимой составляющей движения, нормальной к поверхности, учитывается множителями G_a и G_b . Эти множители зависят от кривизны поверхности раздела, но этим обстоятельством для наших целей можно пренебречь (см. 6.3).

4. Если атом обладает достаточной энергией и перемещается в нужном направлении, то он может пересечь поверхность раздела и стать частью другой фазы или может вернуться в результате упругого столкновения. Вероятность того, что он бу-

дет ассимилирован другой фазой, выражается коэффициентом аккомодации A_a или A_b . Практически удельная энергия испарения (перехода в пар) значительно ниже при конденсации пара в жидкость вследствие гораздо более высокой плотности жидкости и много ниже для затвердевания (перехода из жидкого в твердое состояние). В последнем случае атом может быть воспринят кристаллом только тогда, когда он достигнет позиции, очень близкой к его нормальному положению в кристалле.

Скорость перехода от A к B определяется выражениями

$$R_a = d_A A_a G_a v_A \exp(-Q_a/kT)$$

или

$$R_a = B_a \exp(-Q_a/kT),$$

где B_a — произведение d_A , A_a , G_a и v_A , представляющее число переходов в секунду через единицу поверхности раздела фаз в том случае, если бы все атомы обладали достаточной энергией в течение всего рассматриваемого времени.

Скорость перехода от B к A равна соответственно

$$R_b = B_b \exp(-Q_b/kT).$$

Две фазы находятся в равновесии, т. е. могут сколь угодно долго сосуществовать в контакте одна с другой, при температуре T_p , которая определяется условием $R_a = R_b$.

При T_p

$$B_a \exp(-Q_a/kT_p) = B_b \exp(-Q_b/kT_p)$$

или

$$\frac{B_a}{B_b} = \exp\left(\frac{Q_a - Q_b}{kT_p}\right) \text{ или } \ln \frac{B_a}{B_b} = \frac{Q_a - Q_b}{kT_p}.$$

$Q_a - Q_b$ представляет разность удельных энергий (на атом) для двух фаз, т. е. скрытую теплоту или теплоту превращения.

Температура равновесия определяется выражением

$$T_p = [(Q_a - Q_b)/k] \ln(B_b/B_a),$$

которое состоит из «энергетического» члена $Q_a - Q_b$ и вероятностного члена $\ln(B_b/B_a)$. Отсюда следует также, что при температурах выше T_p R_a больше, чем R_b и что все вещество очень скоро перейдет в форму фазы B . При температурах ниже T_p устойчивой формой является фаза A .

Таким образом, установлено, что две фазы, обладающие различными энергиями, могут находиться в равновесии при такой температуре, когда эта разность энергий в точности уравновешивается различием в геометрических характеристиках двух

различных взаимных расположений атомов. Отсюда следует также, что равновесной фазой ниже такой температуры будет фаза с более низкой внутренней энергией на атом.

Равновесие между фазами: термодинамика процесса. Другой возможный способ выражения условия равновесия таков: «активированное состояние» представляет наименьшую возможную энергию, необходимую для перехода от B к A и от A к B ; отсюда следует, что разность между Q_a и Q_b равна разности внутренних (нетепловых) энергий U_A и U_B на атом для двух состояний A и B . Поэтому

$$U_A - U_B = kT_p \ln B_a/B_b$$

или

$$U_A - kT_p \ln B_a = U_B - kT_p \ln B_b.$$

Параметры d , A , G и ν соответствуют физическим свойствам, связанным с геометрией фазы и частотой колебаний атомов в ней; они определяют вероятность межфазовых переходов. Это, очевидно, обусловлено энтропией S фазы, которая может быть представлена как логарифм вероятности данного взаимного расположения атомов, или других расположений, энергетически не отличимых от первого. Условия равновесия через энтропии могут быть выражены как

$$U_A - T_p S_A = U_B - T_p S_B,$$

что соответствует кинетическому критерию, рассмотренному выше, если принять, что

$$\Delta S = k \ln B_a/B_b.$$

Выше мы пренебрегли влиянием давления; оно обычно не имеет существенного значения в физическом металловедении. Однако оно может оказывать влияние на условия равновесия, если плотности фаз существенно различны. В таком случае выражение свободной энергии приобретает следующий вид

$$U_A - T_p S_A + pV_A = U_B - T_p S_B + pV_B.$$

В этом кинетическом выражении принята во внимание дополнительная работа, необходимая для достижения компонентом активированного состояния, равная давлению, умноженному на изменение объема, приходящегося на один атом. Это основано на том, что достижение активированного состояния, сопровождается некоторым увеличением объема, занимаемого атомом, на что должна быть затрачена некоторая работа. Это приводит к возрастанию величины Q , которая зависит от объема приходящегося на один атом в рассматриваемой фазе. Анализ кинетики процесса позволяет для фаз, содержащих один тип атомов, определить скорость, с которой одна фаза переходит в

другую и в некоторых случаях найти условия равновесия. Эти последние совпадают с термодинамическими условиями равновесия однокомпонентной системы, т. е. системы, содержащей только один сорт атомов.

Условие равновесия заключается в том, что свободная энергия системы приобретает низшее возможное значение. Иначе говоря, если присутствует какая-либо другая фаза, находящаяся в контакте с равновесной фазой или фазами, то она будет стремиться перейти в эту равновесную фазу или фазы.

Поэтому равновесные условия определяют направление любого самопроизвольного изменения, т. е. изменения, которое происходит в системе без затраты внешней работы. Все эти изменения идут в направлении достижения равновесного состояния.

Можно видеть также, что фаза не обязательно превращается в более устойчивую фазу, если между ними не существует поверхности раздела. Условия, которые требуются для создания поверхности раздела, обычно более сложны и поэтому менее устойчивая фаза может сохраняться из-за трудностей зарождения более стабильной фазы. Это подробно рассматривается в гл. 6.

Реакция не обязательно происходит с конечной скоростью, даже если существует поверхность раздела, потому что температура может быть столь низкая, что kT мало по сравнению с Q . В этом случае $\exp(-Q/kT)$ будет очень мало и реакция будет идти с исчезающе малой скоростью.

2.4. Структуры кристаллических твердых тел

Из обсуждения ясно, что наиболее низкая энергия взаимного расположения атомов не обязательно соответствует их устойчивому расположению при данной температуре. При достаточной высокой температуре устойчивым оказывается расположение с более высокой энергией, которому соответствует более высокая энтропия. Было найдено, однако, что существуют лишь три основных типа взаимного расположения атомов, которые соответствуют стабильным состояниям, а именно кристаллическому, жидкому и парообразному (или газообразному) состояниям.

О кристаллическом состоянии атомов или ионов уже упоминалось выше. Оно представляет тип структуры с наиболее низкой энергией. Более детально оно будет рассмотрено ниже.

Отличительная особенность кристаллической формы материи — распространение на очень большое число атомов пра-

вильного взаимного расположения. Оно выражается в постоянстве расстояний между средними положениями соседних атомов и постоянстве числа атомов, находящихся на этих расстояниях. Все эти факторы обуславливают минимальную энергию и устойчивость фазы.

2.5. Равновесные кристаллические структуры элементов

Каждый элемент имеет по меньшей мере одну кристаллическую структуру, которая представляет равновесную форму его существования в области температур ниже точки плавления. Эти структуры представлены в табл. 4, из которой видно, что ряд элементов может существовать в двух и более аллотропических или полиморфных модификациях.

Наибольшее число полиморфных превращений найдено у плутония, который существует в виде шести различных модификаций. Температурные области существования этих шести твердых фаз, а также их некоторые свойства, даны в табл. 5.

Кристаллическую структуру можно описать двумя различными способами. Первый заключается в том, чтобы определить структуру посредством выделения «элементарной ячейки», форма которой (кубическая, тетрагональная и т. д.) и ее размеры (стороны куба и т. д.) характеризуют структуру. Кроме того, должно быть указано число и положение атомов в элементарной ячейке. Последнее обычно выражается в координатной системе, оси которой представляют ребра элементарной ячейки, а в качестве единиц выбираются размеры этой ячейки.

Так, элементарная ячейка г. ц. к. структуры представляет куб, причем атомы размещаются в каждом углу и в центрах каждой грани куба. Это показано на рис. 5. Такая структура описывается элементарной кубической ячейкой, имеющей параметр a , с атомами, находящимися в точках $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ и $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, как показано на рис. 6. Все остальные положения атомов в кристалле могут быть получены трансляцией (перемещением) элементарной ячейки на расстояния, кратные a по трем координатным направлениям.

В другом методе описания структуры используется понятие «упаковки» атомов. Гранецентрированная кубическая структура может быть построена следующим образом: пусть слой атомов, рассматриваемых как твердые сферы, располагаются в плоскости таким образом, что атомы в нем обладают наиболее плотной упаковкой. Это расположение соответствует случаю, когда каждый атом имеет шесть ближайших соседей, находящихся с ним в контакте (рис. 7). Теперь рассмотрим

ТАБЛИЦА 4. Кристаллические структуры элементов

Элемент	Структура ¹	Область температур	
Li	О. ц. к. Г. ц. к. Комп. гекс., $c/a = 1,563$	Образуются в процессе пластической деформации при низких температурах То же	
Na			
K			
Rb			
Cs			
Cu	Г. ц. к.		
Ag	Г. ц. к.		
Au	Г. ц. к.		
Be	Комп. гекс., $c/a = 1,568$ Комп. п. гекс., $c/a = 1,623$	< 464 °C > 464 °C	
Mg			
Ca			
Sr			
Ba			
Zn	Комп. гекс., $c/a = 1,856$		
Cd	Комп. гекс., $c/a = 1,886$		
Hg	Простая ромб.		
Al	Г. ц. к.		
Sc	{ (α) (β)	Комп. гекс., $c/a = 1,585$ О. ц. к.	
Y			
La	{ (α) (β) (γ)	Комп. гекс., $c/a = 1,588$	< 310 °C
		Комп. гекс., $c/a = 1,613$	> 310 °C
		Г. ц. к.	868 °C
Ga	Орторомб.		
In	Г. ц., тетрагон., $c/a = 1,075$		
Tl	{ (α) (β)	Комп. гекс., $c/a = 1,598$	< 234 °C
		О. ц. к.	> 234 °C
Ti	{ (α) (β)	Комп. гекс., $c/a = 1,587$	< 882 °C
		О. ц. к.	> 882 °C
Zr	{ (α) (β)	Комп. гекс., $c/a = 1,592$	< 867 °C
		О. ц. к.	> 867 °C
Hf	{ (α) (β)	Комп. гекс., $c/a \times 1,587$	< 1690 °C
		О. ц. к.	> 1690 °C
Th	Г. ц. к.		
C	{ (алмаз) (графит)	Типа алмаза	
Si		» графита	
Ge	{ (серое) (белое)	» алмаза	
		» »	
		» »	
Sn		Тетрагон., $c/a = 0,546$	< 16 °C
Pb		Г. ц. к.	> 16 °C

Продолжение табл. 4

Элемент	Структура ¹	Область температур
V Nb Ta Pa	О. ц. к. О. ц. к. О. ц. к. О. ц. тетрагон., $c/a = 0,825$	
P (черный) As Sb Bi	Орторомб. Ромб. » »	
Cr Mo W U { (α) (β) (γ)	О. ц. к. О. ц. к. О. ц. к. Орторомб. Тетрагон. О. ц. к.	662 °C 662—770 °C >770 °C
Se Te Po	Гекс. » Простая куб. (?)	
Mn { (α) (β) (γ) (δ) Tc Re	Куб сложн. » Г. ц. к. О. ц. к. Комп. гекс., $c/a = 1,604$ Комп. гекс., $c/a = 1,614$	< 727 °C 727—1094 °C 1094—1134 °C > 1134 °C
Fe { (α) (γ) (δ) Co { (α) (β) Ni Ru Rh Pd Os Ir Pt Ce { (α) (β) (γ) (δ)	О. ц. к. Г. ц. к. О. ц. к. Комп. гекс., $c/a = 1,623$ Г. ц. к. Г. ц. к. Комп. гекс., $c/a = 1,582$ Г. ц. к. Г. ц. к. Комп. гекс., $c/a = 1,579$ Г. ц. к. Г. ц. к. Г. ц. к. Комп. гекс., $c/a = 1,62$ Г. ц. к. О. ц. к.	< 906 °C 906—1401 °C > 1401 °C < 400 °C > 400 °C От —150 до —10 °C От —10 до 725 °C 725—795 °C

Продолжение табл. 4

Элемент	Структура	Область температур
Pr {	(α)	$< 798^\circ\text{C}$ $798-935^\circ\text{C}$
	(β)	
Nd	Комп. гекс., $c/a = 1,613$	
Eu	О. ц. к.	
Gd	Комп. гекс., $c/a = 1,587$	
Tb	Комп. гекс., $c/a = 1,580$	
Dy	Комп. гекс., $c/a = 1,579$	
Ho	Комп. гекс., $c/a = 1,580$	
Er	Комп. гекс., $c/a = 1,582$	
Tm	Комп. гекс., $c/a = 1,580$	
Yb {	(α)	$< 798^\circ\text{C}$ $798-824^\circ\text{C}$
	(β)	
Lu	Г. ц. к.	
	О. ц. к.	
	Комп. гекс., $c/a = 1,584$	

Примечания: 1. О. ц. к. — объемноцентрированная кубическая, Г. ц. к. — гранецентрированная кубическая; Комп. гекс. — компактная гексагональная. 2. Кристаллические структуры по данным на 1962 г. (Прим. пер.)

ТАБЛИЦА 5. Аллотропические формы плутония

Фаза	Область температур $^\circ\text{C}$	Кристаллическая структура	Плотность $\text{г}/\text{см}^3$	Коэффициент линейного расширения $^\circ\text{C} \times 10^6$	Изменение объема при превращении %
α	< 120	Простая монокл.	19,8	50,8	$\alpha \rightarrow \beta$ 8,9
β	120—210	Сложная	17,6	38,0	$\beta \rightarrow \gamma$ 2,4
γ	210—300	Г. ц. орторомб.	17,2	$a = 20$ $b = 40$ $c = 84$	$\gamma \rightarrow \delta$ 6,7
δ	300—450	Г. ц. к.	15,9	-8,6	$\delta \rightarrow \delta'$ -0,4
δ'	450—470	О. ц. тетрагон.	16,0	$a = 305$ $c = 659$	$\delta' \rightarrow \epsilon$ -3,0
ϵ	470—640	О. ц. к.	16,5	30	

последовательность таких слоев, расположенных один над другим по возможности наиболее плотно. Центр каждого данного атома располагается над точкой, находящейся на равном расстоянии от центров трех атомов нижележащего слоя. Точки А на рис. 8 показывают такие положения атомов. Занятой оказы-

вается только половина подобных положений, и поэтому существует два возможных способа в выборе расположения каждого слоя относительно другого, находящегося над ним. Можно представить эти два относительных положения символами Δ и ∇ . Символ Δ используется для обозначения положения слоя, смещенного относительно другого, лежащего под ним, на

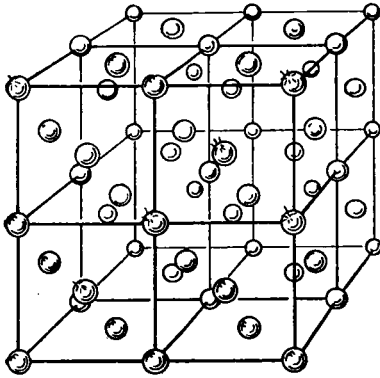


Рис. 5. Расположение атомов в кристалле с гранецентрированной кубической решеткой

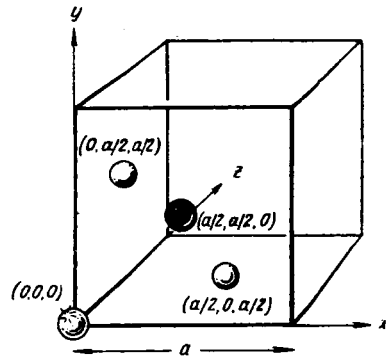


Рис. 6. Элементарная ячейка гранецентрированного кубического кристалла

величину вектора \overline{PQ} на рис. 8. Символ ∇ соответствует на том же рисунке смещению вектора \overline{PR} .

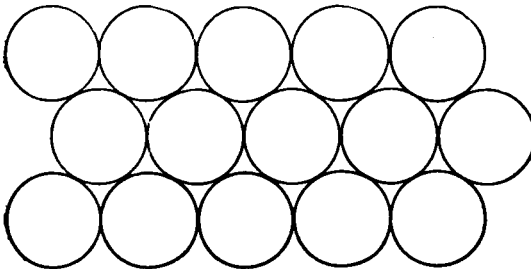


Рис. 7. Плотнупакованный слой атомов

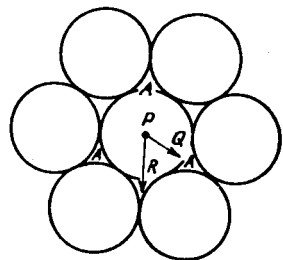


Рис. 8. Положения атомов во втором слое

Кристаллическая структура может быть построена при определенной последовательности размещения таких слоев. Для каждого последующего слоя необходимое соотношение может быть представлено путем чередования символов Δ или ∇ . В реальных кристаллах возможны два варианта последова-

тельного размещения слоев $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\dots$ или $\triangle\nabla\triangle\nabla\triangle\dots$. В каждом из этих случаев любой атом имеет 12 ближайших соседей на одинаковом расстоянии; единственным различием является относительное положение второго ближайшего соседа и более далеких соседей. Структура, обозначаемая через $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\dots$, идентична гранецентрированной кубической

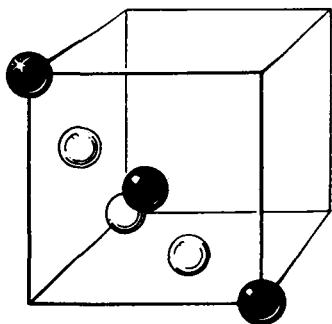


Рис. 9. Плотнупакованная плоскость в элементарной ячейке гранецентрированной кубической структуры

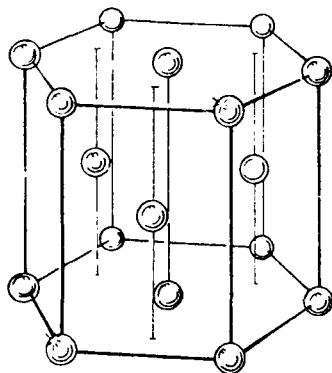


Рис. 10. Плотнупакованная гексагональная структура

структуре. На рис. 9 показано расположение плотноупакованных плоскостей в элементарной ячейке такой структуры. Шесть атомов, позиции которых указаны на рисунке, образуют плотноупакованную плоскость. Другое возможное расположение $\triangle\nabla\triangle\nabla\triangle\dots$ соответствует плотноупакованной гексагональной структуре, показанной на рис. 10. Плотнупакованной плоскостью в этом случае является плоскость базиса гексагональной ячейки. Другое возможное описание последовательности упаковки слоев — это такое, в котором три возможные позиции плоскостей обозначаются буквами *A*, *B* и *C*. Гранецентрированная кубическая структура соответствует ряду *ABCABCAB...*, а плотноупакованная гексагональная структура — ряду *ABABAB...*¹.

Третья структура, обычно встречающаяся в металлах, — объемноцентрированная кубическая структура (рис. 11). Существует несколько способов описания этой структуры посредством укладки слоев, но ни один из них не представляет особой ценности для ее понимания.

¹ Известны также гексагональная структура типа α -La с последовательностью упаковки слоев *ABACABAC...* и глотнейшая упаковка типа α -самария *ABABCBACASA*. *Прим. пер.*

Правило 8 — N . Гранецентрированная кубическая и плотноупакованная гексагональная структура могут быть получены в результате выполнения условия упаковки с максимальным координационным числом. У многих элементов это требование приводит к образованию ковалентных связей данного атома со всеми его ближайшими соседями. В таких случаях число ближайших соседей должно быть равно числу электронов, которые атом разделяет со своими ближайшими соседями, что обуславливает заполнение внешних электронных оболочек. Если N — номер группы элемента (число электронов во внешней оболочке), то каждый атом должен иметь $8 - N$ соседей, с каждым из которых он разделяет один из своих электронов и в свою очередь электрон, принадлежащий каждому из этих атомов. Таким образом, каждый атом восполняет свою внешнюю оболочку до восьми электронов, причем некоторые из них он разделяет с соседними атомами. Правило 8 — N пригодно только для элементов 4—7 групп, потому что элементы 1—3 групп и переходные металлы для образования ковалентных связей не имеют достаточного количества внешних электронов. В таких случаях электроны обобществляются с образованием металлической связи. Многие из элементов 4, 5, 6, 7 групп подчиняются правилу 8 — N (табл. 6).

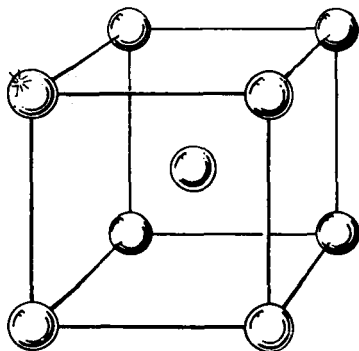


Рис. 11. Объемноцентрированная кубическая структура

ТАБЛИЦА 6. Элементы, структуры которых подтверждают правило 8 — N

N Координационное число	4	5	6	7
Элемент	C Si Ge Sn (серое)	As Sb Bi	Se (α) Te	I

В табл. 4 было показано, что существует ряд элементов, которые не обладают типичными металлическими структурами (г. ц. к., о. ц. к. или гекс. комп.) и не следуют правилу 8 — N . В некоторых случаях структура оказывается более сложной, но иногда она представляет лишь слегка искаженную форму простых структур. Примерами этого могут служить ртуть и индий.

Структуры металлов. Элементы с металлическим типом связи обладают большей частью объемноцентрированной кубической, гранецентрированной кубической и компактной гексагональной структурами. Гранецентрированная кубическая структура соответствует плотной упаковке сфер. Такой же упаковке отвечает идеальная компактная гексагональная структура, имеющая отношение осей c/a , равное 1,6333. Во всех реальных случаях компактная гексагональная структура характеризуется отношением осей, отличающимся от этой величины, и эта структура соответствует плотной упаковке сфероидов. В каждой такой структуре атом имеет 12 ближайших соседей. Объемноцентрированная кубическая структура не может быть получена путем плотной упаковки сфер, так как в ней каждый атом имеет только восемь ближайших соседей. Совершенно очевидно, что появление той или иной кристаллической структуры зависит от влияния различных факторов, которые определяют свободную энергию; в настоящее время невозможно объяснить конкретные структуры металлических элементов, хотя некоторые закономерности могут быть отмечены при анализе данных табл. 4.

Следует отметить, что все щелочные металлы (группа 1) при обычных температурах обладают одной и той же объемноцентрированной кубической структурой. Однако было показано недавно, что некоторые из них при низких температурах образуют стабильную гранецентрированную кубическую модификацию. Это показывает, что гранецентрированная кубическая решетка имеет более низкую энергию, но что энтропия объемноцентрированной фазы выше энтропии гранецентрированной. Другие элементы с одним валентным электроном и заполненными внутренними уровнями (Cu, Au и Ag) имеют гранецентрированную кубическую решетку при всех температурах.

Металлы с двумя валентными электронами ведут себя более сложно: бериллий, магний, цинк и кадмий образуют компактные гексагональные структуры, построенные скорее из сфероидов, чем из сфер. Кальций имеет две модификации: гранецентрированную кубическую ниже 450°C и объемноцентрированную кубическую выше этой температуры. Стронций и барий обладают грани- и объемноцентрированными кубическими структурами. Ртуть (ромбоэдрическая структура) имеет тенденцию отклоняться от поведения, свойственного более легким элементам.

В случае переходных металлов возникают затруднения в определении их валентности, так как вероятно, что электроны, которые могли бы отделяться от атомов с образованием электронного газа, могут переходить на энергетические уровни, более низкие, чем незаполненные уровни их собственных атомов.

Тем не менее большинство переходных металлов имеет типичные гранецентрированную кубическую, объемноцентрированную кубическую или компактную гексагональную структуры. Во многих случаях металлы существуют в виде двух и более модификаций с соответствующими температурами превращений. Железо имеет объемноцентрированную кубическую структуру выше и ниже области устойчивости своей гранецентрированной кубической модификации. Можно думать, что устойчивость его объемноцентрированной кубической фазы при низких температурах связана с ферромагнитными свойствами.

Следует отметить, что некоторые элементы не только могут иметь различные кристаллические структуры при одинаковом типе связи, но вследствие различия энергий и энтропий могут существовать также в виде полиморфных модификаций с разными типами связи и поэтому очень различающимися характеристиками. Лучшим примером этого служит олово, которое устойчиво в металлической форме (связь осуществляется свободными электронами) выше 16°C ; при более низких температурах устойчиво серое олово, которое имеет ковалентную структуру, подчиняющуюся правилу $8 - N$, и по своим свойствам не является металлом. Другой пример — углерод.

Отсюда следует, что металлические свойства вещества не определяются полностью типом его атомов, но характеризуют тип связи между атомами. Это отчетливо видно на примере электропроводности, так как в типичном металле электроны могут воспринимать малые увеличения энергии и поэтому способны к свободному движению. Это объясняет также типичный внешний вид металла, как следствие того факта, что электроны являются свободными, а следовательно, получают и вновь испускают свет без большой потери энергии, т. е. обладают высокой отражательной способностью.

Размеры атомов в металлах. Для многих целей удобно считать, что атом в металлической решетке имеет определенные размеры, которые могут быть найдены из расстояния между его центром и центрами его ближайших соседей. Это расстояние соответствует такому, на котором различные силы, действующие на атом, находятся в равновесии.

В металле эти силы слагаются из сил: а) притяжения между электронами и положительными ионами; б) отталкивания между заполненными электронными оболочками положительных ионов; в) отталкивания между положительными ионами вследствие их одинаковых положительных зарядов.

Силы притяжения могут быть представлены так, как показано на рис. 12. Два положительных иона притягиваются несколькими расположенными между ними электронами, мгновенные положения которых указаны на рисунке. Другими по-

ложительными ионами можно пренебречь. Очевидно, все силы притяжения имеют компоненты, которые стремятся приблизить положительные ионы один к другому. Результирующая сила притяжения достигнет максимума, когда ионы будут расположены достаточно близко один к другому, и будет уменьшаться при их отдалении. На рис. 13 показаны типичные изменения,

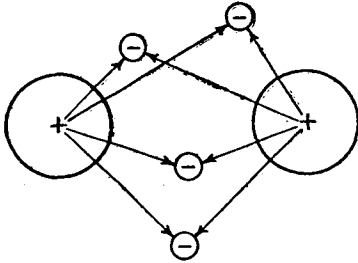


Рис. 12. Силы притяжения между электронами и положительно заряженными ионами

которые можно при этом ожидать. Сила отталкивания между ионами, по-видимому, должна возрастать с уменьшением расстояния и увеличиваться особенно быстро с момента, когда начинают перекрываться электронные оболочки. Сила отталкивания и результирующая сила показаны на рис. 13. Результирующая сила становится равной нулю на некотором расстоянии E . На более коротких расстояниях преобладает сила отталкивания,

а на более далеких — сила притяжения. Это представление о действующих силах в принципе справедливо и для трехмерной решетки. На примере, показанном на рис. 13, *а*, результиру-

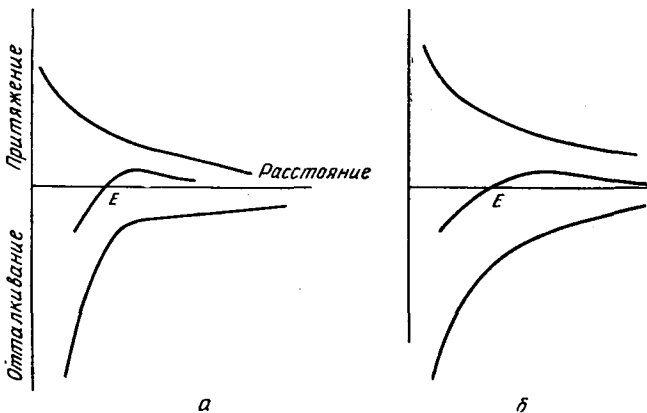


Рис. 13. Силы, действующие между атомами:
а — «жесткий» атом; *б* — «мягкий» атом

ющая сила притяжения настолько велика, что атомы можно считать находящимися в соприкосновении, т. е. быстро увеличивающаяся сила отталкивания между их электронными оболочками определяет межатомное расстояние. На рис. 13, *б* показан

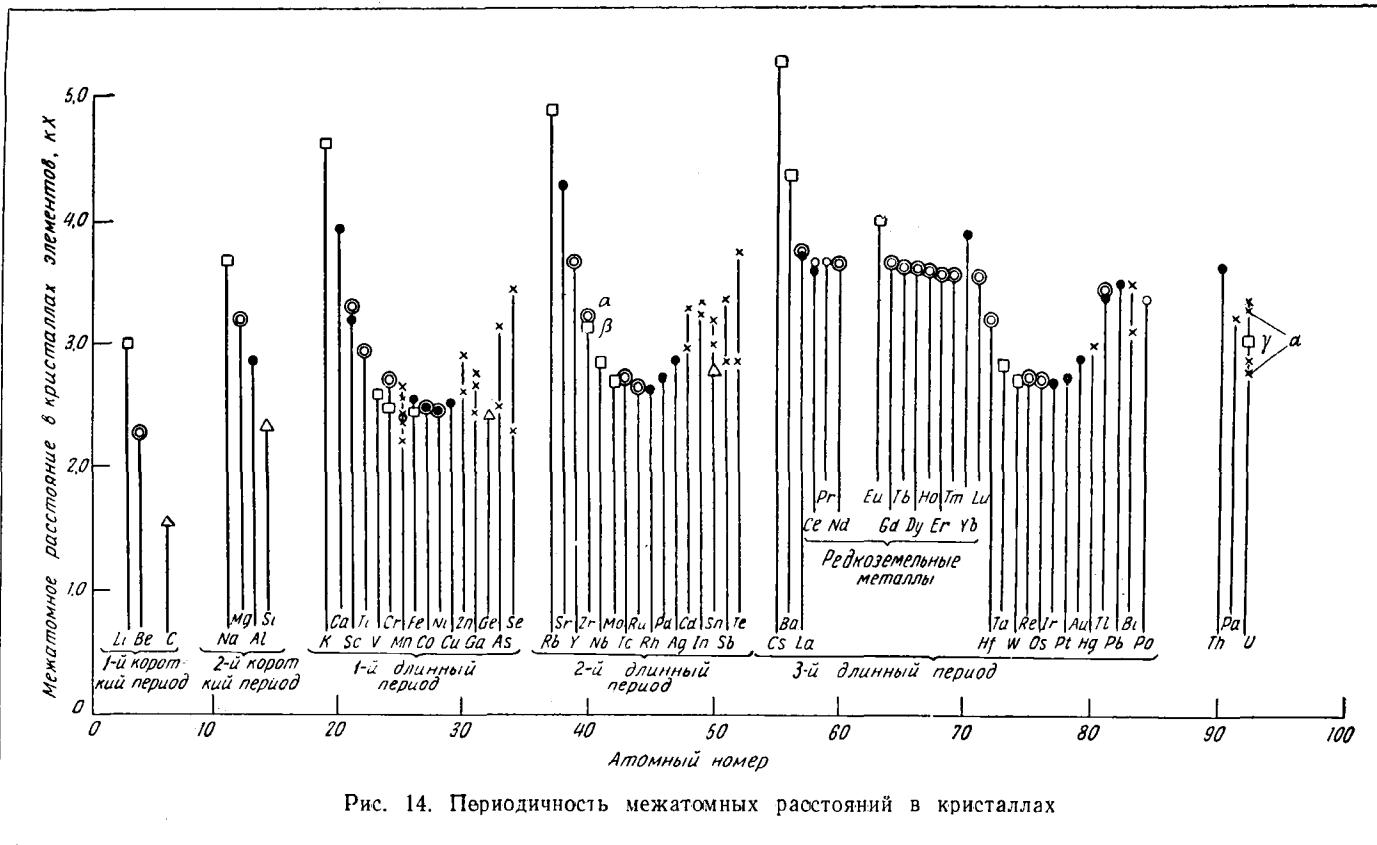


Рис. 14. Периодичность межатомных расстояний в кристаллах

случай, когда силы притяжения слабее и электронные оболочки не находятся в контакте. Первый случай типичен для меди, второй — для натрия. Межатомные расстояния, определенные таким образом, тесно связаны с периодом элементарной ячейки a данной структуры. В гранецентрированной кубической структуре, например, межатомное расстояние равно $(a\sqrt{2})/2$. Эти ближайшие расстояния, а для некоторых случаев и ближайшие расстояния второго порядка, показаны на рис. 14, из которого видно, что с возрастанием атомного номера межатомные расстояния периодически изменяются. Можно также видеть, что большая часть металлов имеет довольно узкий интервал атомных радиусов.

Радиус атома или иона, найденный для данной кристаллической структуры, не представляет действительной характеристики этого атома, так как один и тот же атом в различных кристаллических структурах имеет различные радиусы. Эмпирическая поправка, согласно Гольдшмидту, заключается в том, что если принять радиус атома для координационного числа 12 равным a , то его радиус в структурах с координационными числами 8, 6 или 4 будет равен соответственно $0,97 a$; $0,96 a$ и $0,88 a$.

Это можно объяснить тем, что в структурах с низкими координационными числами атом располагается более свободно.

2.6. Структура жидкостей и паров

Структуру жидких металлов можно рассматривать на основе представления о том, что в жидкости, как и в кристаллах, соседние атомы стремятся сблизиться на определенное расстояние. Те же самые электростатические силы, которые определяют межатомное расстояние в кристаллах, действуют и в жидкости. В соответствии с этим установлено, что наименьшее межатомное расстояние в жидкости часто очень близко к межатомному расстоянию в кристалле того же самого металла. Однако *числа* атомов, находящихся на этом расстоянии, неодинаковы.

Как было показано, многие металлы образуют кристаллические структуры, в которых каждый атом окружен двенадцатью соседями, т. е. имеет координационное число 12. Число атомов «ближайших соседей» для многих таких металлов в жидком состоянии равно 11. Некоторые металлы, кристаллизующиеся в объемноцентрированной кубической решетке (координационное число 8), в жидком состоянии имеют число ближайших соседей, равное приблизительно 7. Очевидно, что структура жидкости значительно менее упорядочена, чем структура кристалла. В

настоящее время существуют две основные теории строения жидкостей. Согласно одной, атомы или молекулы рассматриваются находящимися в беспорядочном движении, причем единственным ограничением в отношении отдаления атомов и расположения линии, связывающей центры соседних атомов, является число атомов в единице объема. Противоположная точка

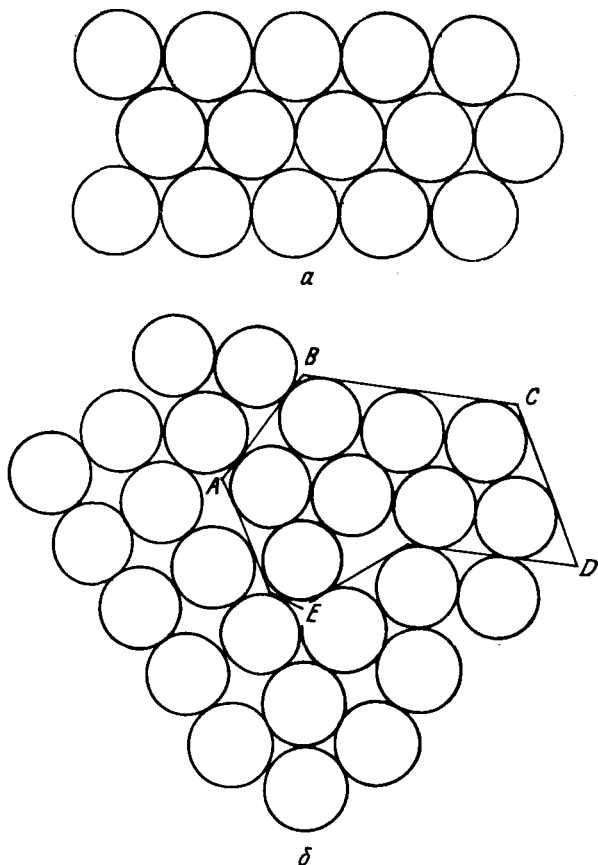


Рис. 15. Схематическое изображение структур:
a — кристалл и *b* — жидкость

зрения, по-видимому, более приемлемая для металлов, показана схематически на рис. 15 (*a* — для кристалла, *b* — для жидкости).

Очевидно, что плотность жидкости должна быть несколько меньше плотности кристалла, поскольку в кристалле существует дальний порядок, отсутствующий в жидкости. Это следует

понимать в том смысле, что знание положения атомов в одной области жидкости не дает никакой информации о положениях атомов в какой-либо другой области, за исключением весьма ограниченной области близлежащих атомов.

Можно видеть также, что большая часть атомов в жидкости имеет таких же точно ближайших соседей, как и в кристалле; расположение атомов на площади $ABCDE$ в жидкости (см. рис. 15, б) фактически идентично расположению того же числа атомов в кристалле. Скрытая теплота плавления для большинства металлов соответственно мала и составляет 4—5% от теплоты испарения. Однако энергия жидкости выше, чем энергия кристалла, так как в жидкости не все атомы находятся в наименьшем энергетическом положении, которое соответствует максимальному числу ближайших соседей, как в случае кристалла. Энергия пара или газа много выше, так как атомы или молекулы в них отделены друг от друга и большую часть времени не взаимодействуют. Вследствие этого не наблюдается понижения энергии, обусловленного образованием агрегата.

2.7. Сплавы

Одна из главных проблем физического металловедения — объяснение и предсказание структур и составов фаз, которые находятся в равновесии в сплаве данного состава при данной температуре.

Рассмотрим равновесные структуры в системах, образованных атомами нескольких типов. Присутствие второго элемента N может изменить форму твердого металла M , устойчивую при данной температуре T , следующими тремя способами:

1. Элемент N может при температуре T образовать с металлом M жидкий раствор.

2. Он может изменить структуру металла M одним из двух путей: а) некоторое количество атомов элемента N может занять места атомов M , не изменяя существенно структуры, т. е. образовать твердый раствор замещения N в M , или б) атомы N могут занять места, нормально не занятые металлом M в кристалле P , без существенного изменения структуры, т. е. образовать твердый раствор внедрения N в M .

3. Может образоваться кристаллическая структура, совершенно отличная от структуры металла M . Такая структурная составляющая носит название *промежуточной* фазы, причем ее устойчивость зависит от наличия атомов обоих сортов — M и N . Известно много разнообразных промежуточных фаз, каждая из которых соответствует структуре с наиболее низкой энергией. Существование каждого типа промежуточных фаз определяется

различными причинами, приводящими к понижению энергии кристалла.

Диаграммы состояния. Прежде чем детально рассмотреть условия, определяющие области составов и температур существования фаз, необходимо обсудить методы удобного изображения результатов экспериментов или вычислений. Для одного элемента равновесная структура представляет функцию лишь температуры и давления; для большинства целей физического металловедения влиянием давления можно пренебречь и считать, что равновесная структура определяется только температурой. Все необходимые данные могут быть получены в серии опытов с изменением температуры при одновременном определении соответствующих структур.

Однако если система состоит из разнородных атомов, проблема оказывается не такой простой: появляется вторая переменная — состав сплава.

В этом случае равновесная структура будет зависеть от температуры и состава. Области существования данной структуры наиболее удобно изображать на диаграмме, в которой одной переменной является температура, а другой — в случае двойной системы — состав сплава.

Фазовая диаграмма, или диаграмма равновесия, представляет график, показывающий, какая фаза (или фазы) находится в равновесии при любом сочетании температуры и состава.

Одну из наиболее простых диаграмм состояний дает система медь — никель (рис. 16). В этой системе существуют только две фазы — жидкая и твердая. Линия PXQ представляет *верхнюю* границу температурной области существования твердой фазы, линия PYQ — *нижнюю* границу области жидкости. Области твердого и жидкого состояний перекрываются и возможны такие комбинации температур и составов, которые отвечают равновесному сосуществованию твердой и жидкой фаз. Двухфазная область диаграммы на рис. 16 заштрихована.

Чтобы две фазы могли находиться в равновесии, они прежде всего, должны иметь одну и ту же температуру. При температуре T (рис. 16) твердая и жидкая фазы будут находиться в равновесии, если их составы будут соответствовать $C_{Тв}$ и $C_{Ж}$.

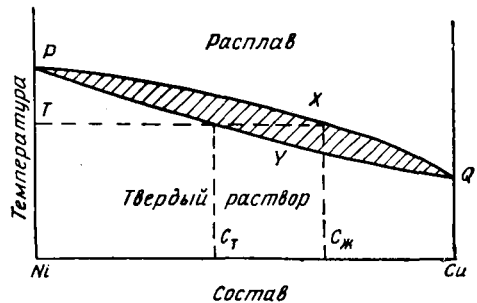


Рис. 16. Двойная диаграмма состояния: непрерывный ряд твердых растворов

При этом обе фазы будут существовать, если средний состав сплавов лежит между $C_{ТВ}$ и $C_{Ж}$. Линии PXQ и PYQ носят название *ликвидус* и *солидус*. Относительные количества двух фаз определяет «правило рычага». В двухфазной области (рис. 17) количества L и S двух фаз состава $C_{Ж}$ и $C_{ТВ}$ определяются выражением $Lp = Sq$, где p и q представляют разности между средним составом сплава и составами $C_{ТВ}$ и $C_{Ж}$.

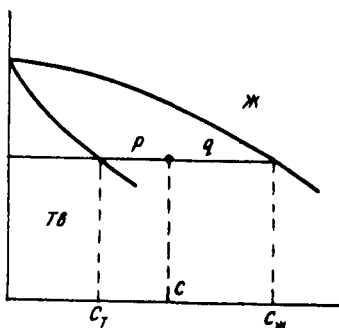


Рис. 17. Правило рычага

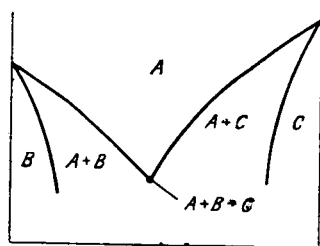


Рис. 18. Равновесие трех фаз в двойной системе

Все двойные диаграммы состояния построены из однофазных областей, разделенных двухфазными областями. Исключение представляют точки, где две фазы находятся в равновесии и имеют один и тот же состав. Это наблюдается только у чистых компонентов или соединений или в тех случаях, когда фазовая граница горизонтальна.

Трехфазному равновесию отвечает точка диаграммы состояния, где пересекаются линии, отделяющие однофазную область, например фазу A от двухфазных областей $A+B$ и $A+C$. В этой точке фаза A находится в равновесии с фазами B и C (рис. 18). Рис. 19 представляет диаграмму состояния системы алюминий — кремний. В точке E жидкая фаза находится в равновесии с двумя твердыми фазами. Это точка называется эвтектической.

Другое трехфазное равновесие показано на рис. 20 и 21, представляющих части диаграммы состояния систем медь — бериллий и железо — углерод соответственно. В каждом из этих случаев выше и ниже равновесной температуры существуют две фазы, причем одна или более фаз могут быть жидкими. Классификация, вытекающая из этих представлений, представлена в табл. 7.

Многие диаграммы состояния усложнены присутствием многочисленных фаз и соответствующих точек трехфазного равновесия; однако всегда их можно представить в виде однофазных

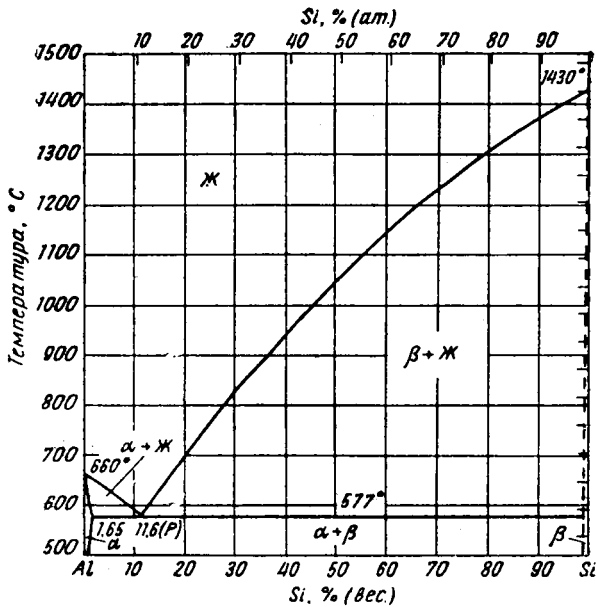


Рис. 19. Диаграмма состояния системы алюминий — кремний

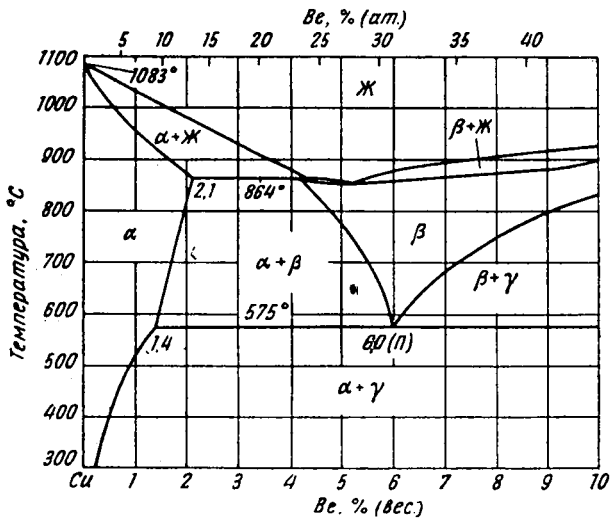


Рис. 20. Часть системы медь — бериллий

ТАБЛИЦА 7. Типы трехфазного равновесия в двойных системах

	А	В	С	
Одна фаза при высокой температуре	Жидкость » Твердая »	Твердая Жидкость Твердая »	Твердая » » Жидкость	Эвтектика Моноэтектика Эвтектоид
Одна фаза при низкой температуре	Твердая » » Жидкость	Твердая » Жидкость »	Твердая Жидкость » Твердая	Перитектоид Перитектика

полей, соприкасающихся только в точках, и двухфазных областей, сходящихся в точках трехфазного равновесия.

Примеры более сложных диаграмм состояния показаны на рис. 22 и 23.

Многие из опубликованных диаграмм состояния, вероятно, не очень точны. Изображение диаграмм неверно, если оно не удовлетворяет следующим трем критериям:

1. Правилу фаз Гиббса, которое утверждает, что в системе, где единственными переменными являются температура и состав

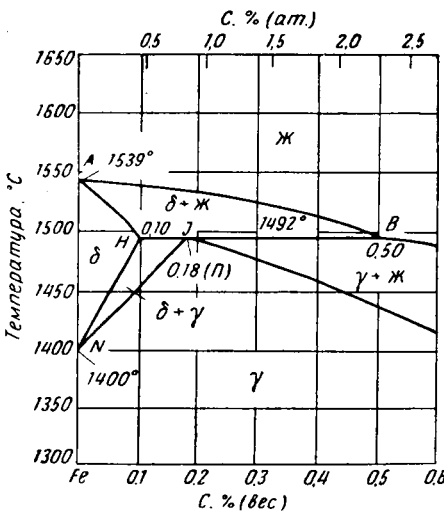
$$P + F = C + 1,$$

где P — число фаз, находящихся в равновесии с каждой другой фазой;

F — число степеней свободы;

C — число компонентов.

Рис. 21. Часть диаграммы состояния сплавов железа с углеродом (одной из стрелок показана перитектическая точка П)



Поэтому равновесию между двумя фазами в двойной системе соответствует одна степень свободы. Это означает, что равновесие может существовать в определенной области температур, однако составы при этом не являются независимой переменной.

2. Правилу, заключающемуся в том, что однофазные обла-

сти должны быть повсюду разделены двухфазными областями, за исключением точек их соприкосновения (в двойных системах).

3. Правилу о том, что продолжения границ однофазных областей через точки пересечения этих границ должны находиться в двухфазных областях.

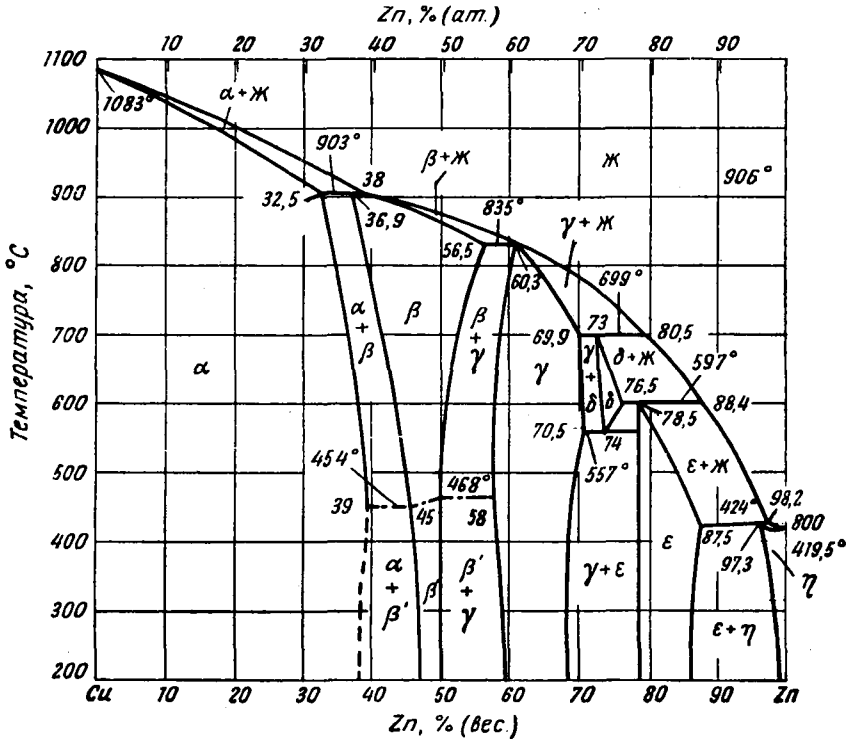


Рис. 22. Диаграмма состояния медь — цинк

Тройные диаграммы. Высказанные соображения справедливы для тройных и более сложных систем, где при подобных условиях существуют фазы тех же самых типов. Новые возникающие при этом проблемы — это проблемы наглядного изображения диаграмм, поскольку для описания составов тройной системы требуются два параметра, а системы из n компонентов — $(n - 1)$ параметров. Двухмерная диаграмма состояния двойной системы (температура — состав) превращается в трехмерную диаграмму для тройной системы, а для более сложных случаев вообще нет полного геометрического изображения. Линии, разделяющие однофазные и двухфазные области в двойных диаграммах состояния в тройных системах превращаются в поверх-

ности, а точки, представляющие трехфазное равновесие в двойной системе, в тройных диаграммах состояния становятся линиями. В тройных системах возможно трехфазное равновесие, которое изображается точкой.

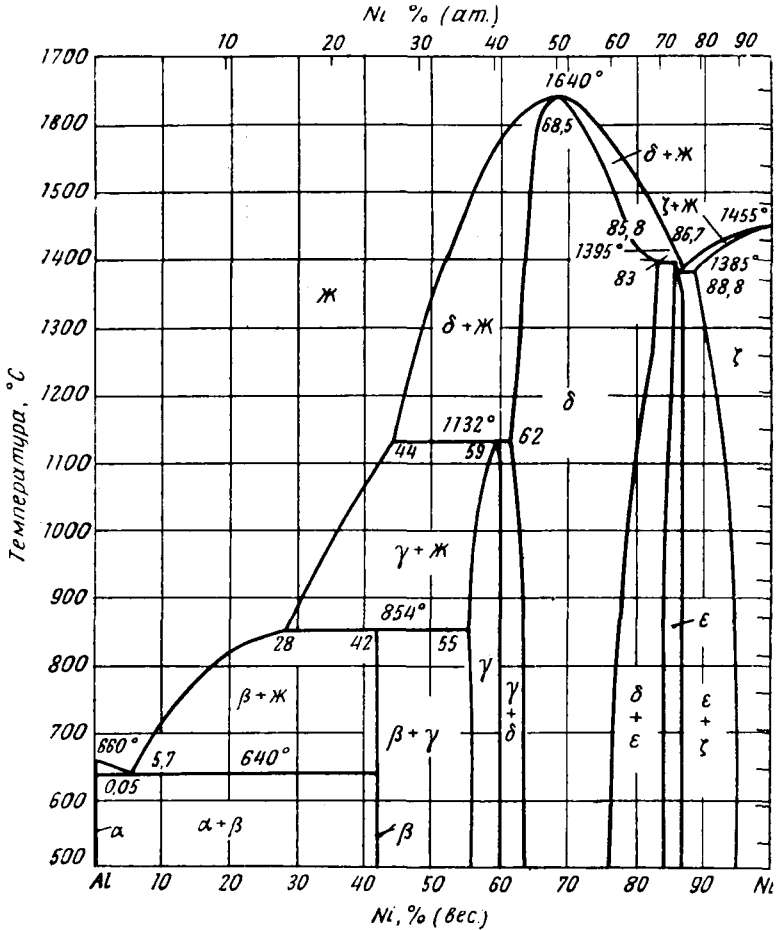


Рис. 23. Диаграмма состояния алюминий — никель

Тройные диаграммы могут быть представлены в двух измерениях серией изотермических сечений тройной диаграммы, как показано на рис. 24. Составы указываются точками внутри или на сторонах равностороннего треугольника ABC (рис. 24, а), а температура — расстоянием по нормали к этой плоскости. Изотермическое сечение $A'B'C'$ проходит через области твердого и

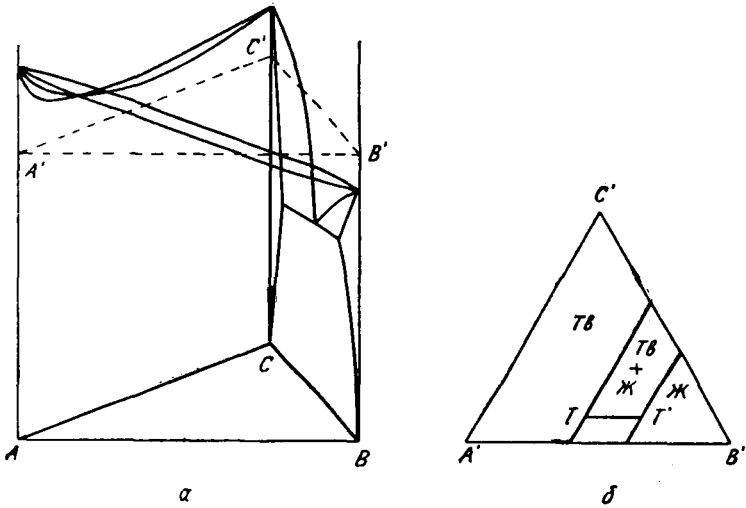


Рис. 24. Простая тройная система

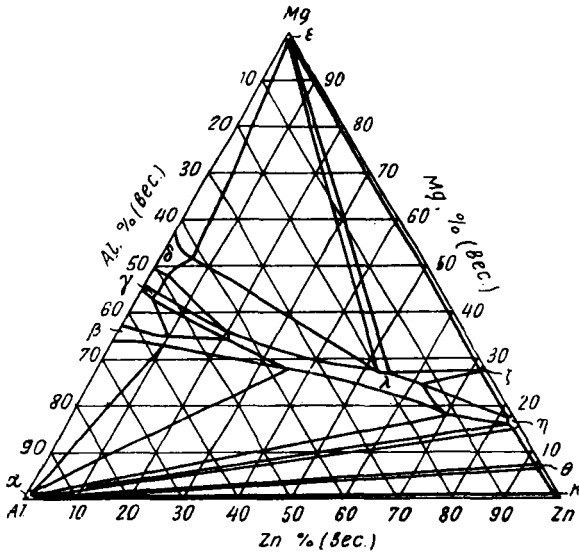


Рис. 25. Изотермическое сечение при 100°C системы алюминий — магний — цинк

жидкого состояния и двухфазную область. Чтобы представить равновесие сплава данного состава в твердом состоянии с соответствующим жидким сплавом, необходимо использовать коноды, такие, например, как TT' на рис. 24, б. Случай, представленный на этой диаграмме, сравнительно прост, так как здесь не существует промежуточных фаз. Имеется очень много тройных диаграмм с тройными промежуточными фазами; пример такой диаграммы показан на рис. 25.

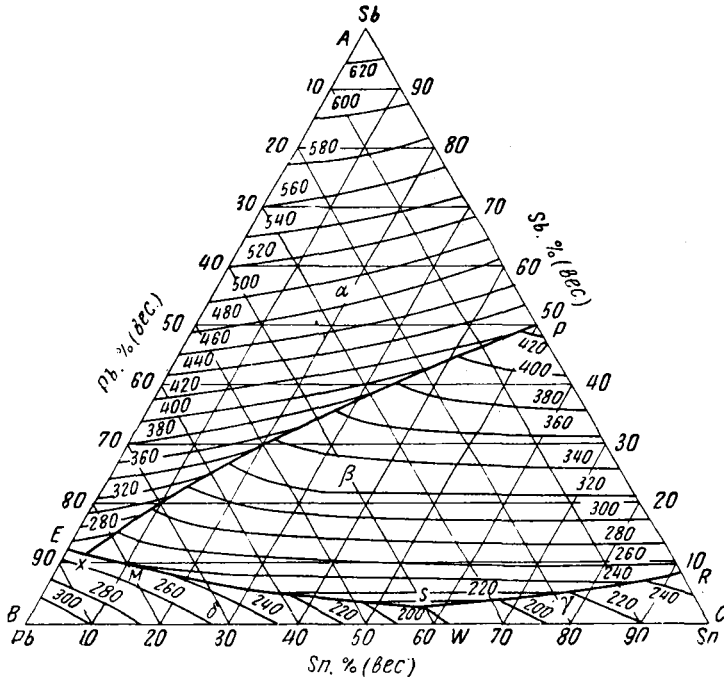


Рис. 26. Поверхность ликвидуса системы свинец — сурьма — олово

Для некоторых целей более удобно пользоваться проекциями поверхностей ликвидуса или солидуса или поверхности, ограничивающей твердые растворы, на равносторонний треугольник основания. Такое изображение показывает проекции этих линий для различных температур. Примеры даны на рис. 26. Точка x представляет тройную эвтектику, соответствующую равновесию жидкости с тремя твердыми фазами. Третьим полезным сечением тройной диаграммы является псевдобинарное, в котором концентрация одного из компонентов постоянна, а соотношение двух других изменяется, как в двойной системе.

Твердые растворы замещения. *Упорядочение и образование «скоплений» атомов.* Если структура твердого раствора соответствует структуре элемента A и если некоторые атомы B замещают атомы A в этой структуре, то A называется растворителем, а B — растворенным веществом. Распределение атомов B в узлах решетки зависит от того, что энергетически более выгодно для атомов B : иметь в качестве ближайших соседей атомы A или атомы B . Эти два условия приводят соответственно к *упорядочению* и к образованию обособленных «скоплений» атомов. Степень упорядочения или обособления определяется отклонением числа ближайших соседей от того числа, которое предсказывается на основании теории вероятности. Чрезвычайно редко атомы распределяются совершенно беспорядочно. Тенденция к упорядочению представляет результат более низкой энергии упорядоченного состояния по сравнению с энергией неупорядоченного расположения атомов. Это может происходить вследствие понижения упругой энергии решетки или может быть связано с энергиями электронов. С другой стороны, упорядоченное расположение имеет более низкую энтропию, чем неупорядоченное. Поэтому минимальная свободная энергия может, вообще говоря, соответствовать либо упорядоченному, либо неупорядоченному состоянию. С повышением температуры увеличивается стремление к неупорядоченному состоянию, так как при этом вклад энтропии в свободную энергию возрастает.

Эта тенденция к упорядочению или обособлению имеет результатом некоторое малое отклонение от беспорядочного распределения двух сортов атомов внутри кристалла.

Ближний порядок. Степень ближнего порядка, или отклонение от случайного распределения, можно выразить параметром ближнего порядка σ , который определяется следующим образом:

$$\sigma = \frac{q - q_{\text{неупор}}}{q_{\text{макс}} - q_{\text{неупор}}},$$

где q — доля ближайших соседей — атомов другого сорта, а $q_{\text{неупор}}$ и $q_{\text{макс}}$ — соответствуют величинам q для полностью беспорядочного и полностью упорядоченного расположений.

На этом основании можно считать, что обособлению соответствует отрицательный ближний порядок.

Дальний порядок. Существуют, однако, некоторые предельные случаи положительного и отрицательного ближнего порядка. Предельному случаю обособления соответствует такой, когда сплав разделяется на две отдельные фазы, которые представляют твердые растворы B в A и A в B . Влияние повышения температуры заключается в увеличении энтропии при возрастании количества атомов A , растворенных в B , и атомов B , растворенных в A . В некоторых случаях, таких, например, как

система золото — никель, взаимная растворимость ниже температуры плавления оказывается полной. Эта система представлена на рис. 27. С другой стороны, тенденция к обособлению в системе серебро — медь (рис. 28) настолько сильна, что вплоть до температур плавления сохраняются два твердых раствора.

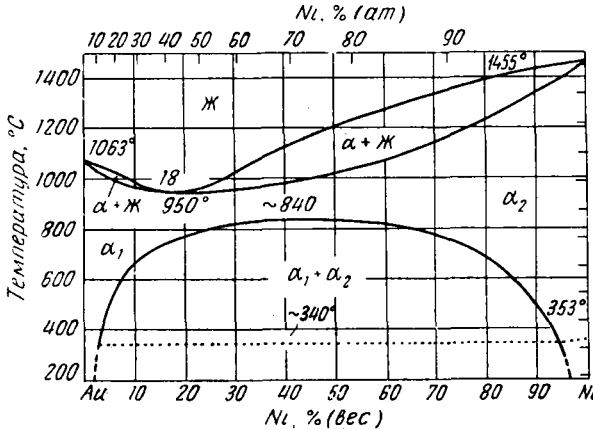


Рис. 27. Система золото — никель

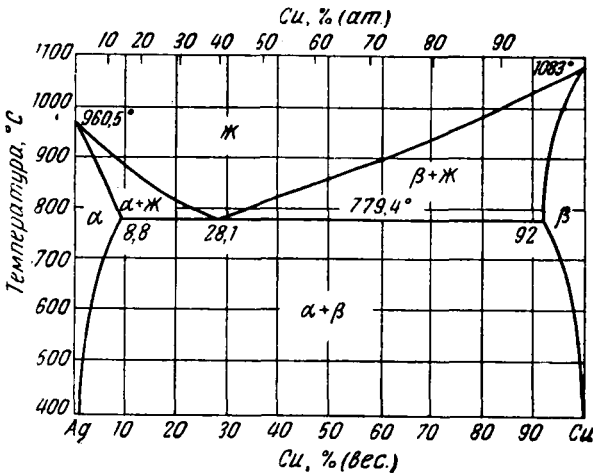


Рис. 28. Система серебро — медь

Предельная форма упорядочения встречается в некоторых системах при составах, которым соответствуют простые отношения количеств атомов, чаще всего отношение 1:1. Упорядо-

чение может быть полным, как показано на рис. 29. Взаимное расположение атомов, описываемое как дальний порядок, отличается от ближнего порядка, так как идентичность атомов, занимающих данный узел, может быть предсказана на основании знания расположения атомов в других узлах.

Типы упорядоченных структур. Большинство известных сплавов, которые имеют упорядоченную структуру при низких температурах и неупорядоченную — при высоких, относится к одному из следующих типов.

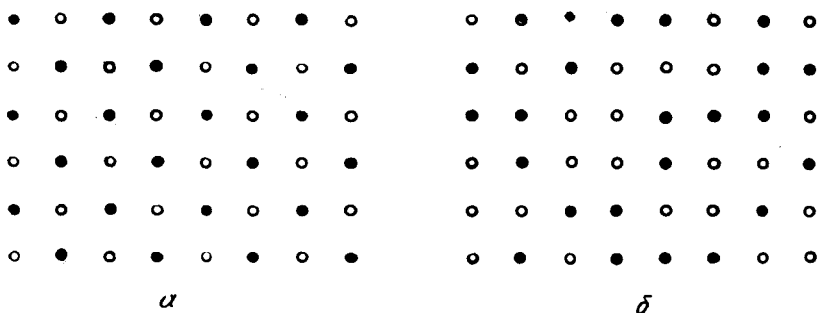


Рис. 29. Упорядоченное (а) и неупорядоченное (б) состояния простого кубического кристалла

Объемноцентрированная кубическая структура, 1:1. Примером такой структуры может служить ферро-алюминий, в котором атомы железа занимают точки $(0, 0, 0)$ элементарной ячейки, а атомы алюминия находятся в точках $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Эта структура представлена на рис. 30.

Гранецентрированная кубическая, 1:1. В этой структуре, прототипом которой является CuAu , атомы золота занимают углы куба $(0, 0, 0)$ и середины верхнего и нижнего оснований $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, а атомы меди — центры боковых граней $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ и $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Это показано на рис. 31, из которого видно, что такое размещение эквивалентно чередованию плоскостей (001) , составленных из атомов золота или из атомов меди. В этом случае элементарная ячейка уже не кубическая, а тетрагональная, в которой размеры основания несколько превышают высоту.

Объемноцентрированная кубическая, 3:1. Элементарная ячейка такого рода упорядоченной структуры, например Fe_3Al , состоит из четырех объемноцентрированных кубических решеток, углы которых заняты атомами железа, а центральный узел занимают попеременно атомы алюминия и железа. Эта структура представлена на рис. 32.

Гранецентрированная кубическая, 1:3. Типичная решетка такого рода — структура AuCu_3 , в которой атомы золота занимают углы ячейки $(0, 0, 0)$, а атомы меди — центры граней $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Компактная гексагональная, 3:1. Такую упорядоченную структуру образует Mg_3Cd , причем атомы кадмия

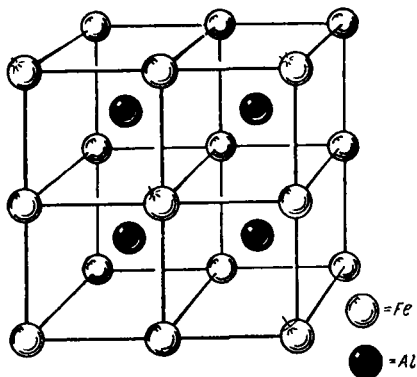


Рис. 30. Упорядоченная структура FeAl

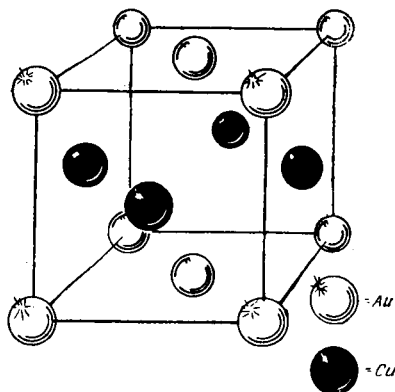


Рис. 31. Упорядоченная структура CuAu

занимают чередующиеся узлы в линиях каждого «слоя» структуры, расположенных через одну. Типичный слой показан на рис. 33. Упаковка этих слоев происходит так же, как в любой другой компактной гексагональной структуре. Соответствующей гранецентрированной упаковкой таких слоев является структура типа AuCu_3 .

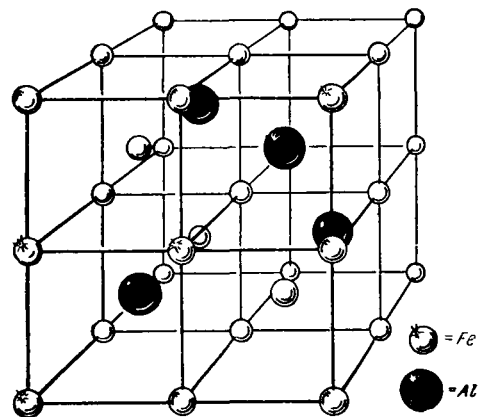


Рис. 32. Упорядоченная структура Fe_3Al

Тройные структуры. Существование упорядоченных структур не ограничено двойными системами; иногда они встречаются и в тройных сплавах. Пример такой структуры — Cu_2MnAl , в котором атомы трех сортов

правильно распределены в объемноцентрированной кубической решетке типа FeAl , т. е. таким образом, что атомы алюминия и марганца занимают плоскости, проходящие через цент-

ральные узлы. Эта структура состоит из ряда слоев, каждый из которых представляет квадратную сетку, содержащую лишь атомы меди. Эти слои чередуются со слоями, составленными из атомов марганца и алюминия.

Дефектные решетки. В некоторых системах упорядочение возможно лишь тогда, когда некоторые из узлов остаются вакантными. Примером может служить Ni_2Al_3 , в котором структура типа FeAl несколько изменена добавочными атомами алюминия. Вакансии также занимают упорядоченные положения, и это понижает симметрию структуры. В последнее время было обнаружено значительное число упорядоченных вакантных структур. Их можно рассматривать как тройные системы, в которых вакансии представляют один из компонентов.

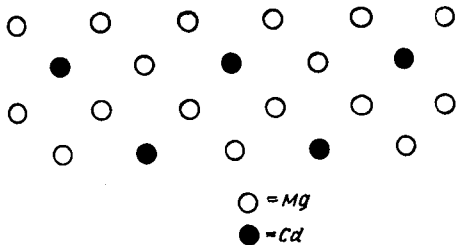


Рис. 33. Упорядоченная структура Mg_3Cd

Параметр дальнего порядка. Упорядоченные структуры, рассмотренные выше, служат примерами полного упорядочения, однако, как будет показано далее, движущая сила упорядочения уменьшается с уменьшением степени упорядочения, и отсюда возникает необходимость рассмотрения частично упорядоченных сплавов. Предполагается, что состав сплава точно отвечает тому, какой необходим для полного упорядочения.

Степень ближнего упорядочения выражается параметром ближнего порядка, о котором говорилось выше. Степень дальнего порядка лучше всего выразить через вероятность того, что узлы решетки будут заняты теми атомами, которые должны присутствовать в них, когда кристалл полностью упорядочен. Это соответствует полностью упорядоченной структуре, в которой можно определенным образом связать размещение данного типа атомов в каждом узле решетки.

Отклонение от этого критерия упорядоченности увеличивается по мере того, как кристалл становится более разупорядоченным. Однако можно полностью уничтожить дальний порядок, сохранив при этом определенный ближний. Параметр дальнего порядка S можно определить следующим образом. Рассмотрим кристалл, состоящий из $2N$ узлов и имеющий N атомов A и N атомов B . Обозначим каждый из $2N$ узлов через a или b , согласно типу атомов, которые будут находиться в нем при полностью упорядоченном состоянии. В случае полного упорядочения каждое положение a занято атомом A . В случае полного

разупорядочения (беспорядочного распределения) атомы A занимают только половину узлов a . Пусть число узлов a , занятых атомами A , равно n . Для состояния полного упорядочения $n = N$, а для полного разупорядочения $n = N/2$. Пусть для данной степени упорядочения $n = M$, тогда степень упорядочения S можно определить как

$$S = \frac{M - (N/2)}{N - (N/2)}.$$

Это отношение изменяется от 0 для полного разупорядочения до 1 для полного упорядочения.

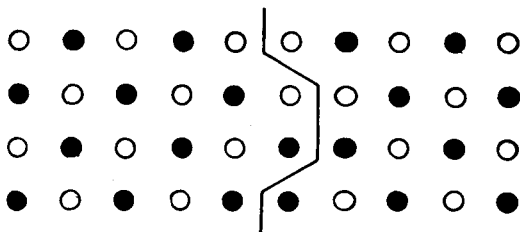


Рис. 34. Антифазные домены

Антифазные домены. С такого рода параметром возникает следующая трудность. Рассмотрим кристалл, представленный в двух измерениях на рис. 34. Каждая половина его полностью упорядочена, однако оба упорядоченных расположения находятся в противоположных «фазах». Такие две части и называются антифазными доменами. Очевидно, что кристалл обладает высокой степенью упорядочения, однако параметр S для него будет равен нулю, потому что половина атомов будет смещена с надлежащих положений в узлах решетки, поскольку может быть выбран любой способ размещения узлов A и узлов B . В случае, когда антифазные домены очень велики, состояние упорядочения в каждом из них может быть выражено параметром S . Однако если они очень малы, обоснованность такого параметра менее очевидна.

Термодинамика процесса. В принципе можно определить, какое из двух состояний данного сплава (полностью упорядоченное или полностью разупорядоченное) будет обладать более низкой свободной энергией. Это позволило бы установить, что сплав в равновесных условиях будет полностью упорядочен ниже определенной температуры и полностью разупорядочен выше ее. Однако такое заключение будет неправильно, потому что и энергия и энтропия сложным образом зависят от значений параметров дальнего и ближнего порядка. В результате этого

существует некоторая критическая температура T_k , выше которой нет дальнего порядка, хотя существует область температур ниже T_k , в которой параметр дальнего порядка меньше 1. Возникает некоторое сомнение, будет ли это превращение действительно приостановлено (подобно плавлению, которое характеризуется скрытой теплотой плавления) или оно будет продолжаться в определенной области температур, соответствующей высокой удельной теплоемкости.

Сплавы нестехиометрического состава. В том случае, когда упорядочивающийся сплав не имеет точного стехиометрического состава, очевидно, что процесс упорядочения включает диффузию и разделение этого сплава на отдельные фазы. Это происходит потому, что ниже температуры упорядочения свободная энергия уменьшается в том случае,

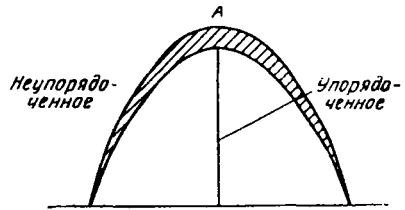


Рис. 35. Фазовая граница между упорядоченным и неупорядоченным состоянием

когда часть сплава приобретает состав, соответствующий составу упорядоченного сплава. Это, конечно, приводит к повышению энтропии системы, но энергия упорядочения достаточна, чтобы компенсировать такое повышение. Таким образом, можно предположить, что такое превращение происходит как гетерогенное двухфазное превращение, на которое накладывается реакция упорядочения. Поэтому можно считать, что соответствующая диаграмма состояния состоит из однофазных областей, разделенных двухфазными областями, за исключением области вблизи точки A (рис. 35), где две фазы не разделены обычной фазовой границей.

Твердые растворы внедрения. Атомы растворенного вещества, занимая междоузлия, повышают энергию решетки и никогда не взаимодействуют в направлении обособления в группы. Растворимости в этом случае обычно низки, а расстояния между атомами растворенного вещества так велики, что тенденция к упорядочению не проявляется. Твердые растворы внедрения возникают только тогда, когда атомы растворенного вещества малы по сравнению с атомами растворителя. Так, например, углерод образует твердые растворы внедрения в железе, а водород — твердые растворы внедрения в алюминии.

Предел растворимости. Существует много случаев полной взаимной растворимости двух металлов в любых пропорциях. Примером может служить система золото — серебро. Условия неограниченной растворимости заключаются в том, что два металла должны иметь одинаковую кристаллическую структуру

(например, оба металла имеют гранцентрированную кубическую структуру) и близкие размеры атомов (различие в размерах атомов, превышающее 15%, уже достаточно, чтобы предотвратить полную растворимость). Дополнительное условие заключается в том, что не должна образовываться промежуточная фаза, поскольку это также ограничивает взаимную раствори-

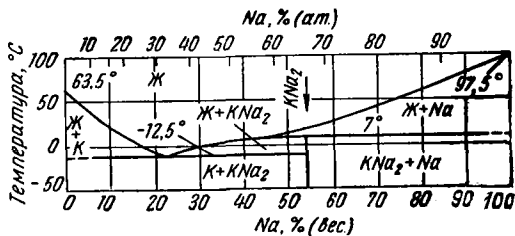


Рис. 36. Система натрий — калий

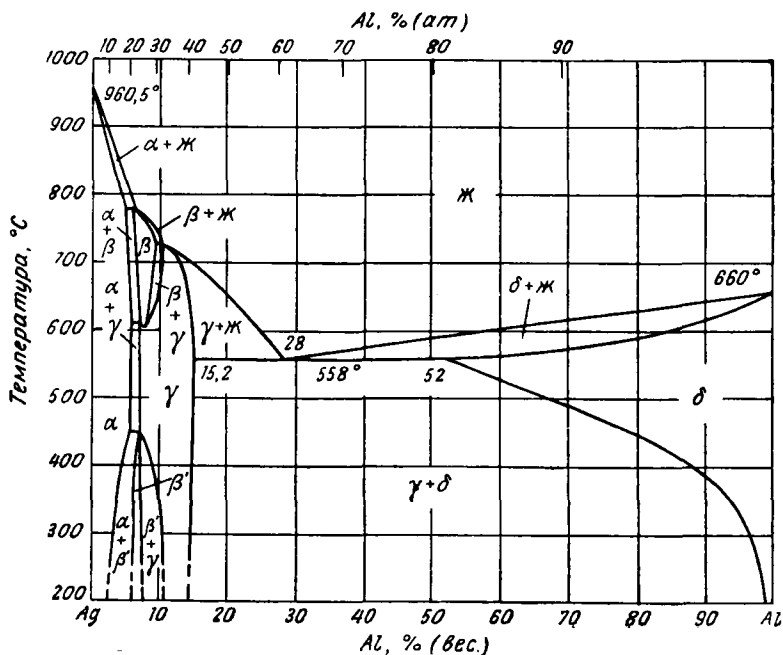


Рис. 37. Система серебро — алюминий

мость. Условия образования промежуточных фаз будут рассмотрены ниже. Здесь же достаточно указать, что они зависят от различия между атомами по величине или электронному строению.

Если растворимость неполная, то это может быть обусловлено либо различием в размерах атома, либо несходством кристаллических структур, либо возникновением второй фазы. Примеры действия этих факторов, приведены ниже.

В системе серебро — медь (см. рис. 28) оба элемента обладают гранцентрированными кубическими структурами. Диаметры атомов равны 2,55 Å для меди и 2,88 Å для серебра. Электронное строение их сходно (см. табл. 4). Отсюда можно заключить, что причиной ограниченной растворимости в этом случае служит различие в размерах атомов¹. Подобное положение наблюдается в системе натрий — калий (рис. 36). С другой стороны, на основании сопоставления размеров атомов и кристаллических структур можно было бы ожидать, что алюминий (атомный диаметр 2,85 Å) и серебро (атомный диаметр 2,88 Å) должны были бы образовывать непрерывные ряды твердых растворов. Рис. 37 показывает, однако, что этого не наблюдается и что причина возникновения области несмешиваемости — появление двух промежуточных фаз².

2.8. Равновесие между твердыми и жидкими сплавами

Кинетика процесса. Необходимо рассмотреть равновесие между твердыми растворами и жидкими фазами с точки зрения движения атомов вблизи поверхности раздела фаз. Обсудим равновесие кристаллической фазы, состоящей из растворителя A и растворенного вещества B (состав ее характеризуется концентрациями $C_{\text{ТВ}}^A$ или $C_{\text{ТР}}^B$) с жидкой фазой, имеющей состав $C_{\text{Ж}}^A$ или $C_{\text{Ж}}^B$. Не следует предполагать, что составы твердой и жидкой фаз одинаковы. Предположим, что атомы A и B в твердом состоянии должны приобрести энергии активации $Q_{\text{ТР}}^A$ и $Q_{\text{ТВ}}^B$ соответственно, чтобы перейти в жидкое состояние, и что атомы A и B в жидком состоянии должны иметь энергию $Q_{\text{Ж}}^A$ и $Q_{\text{Ж}}^B$, чтобы перейти в твердое состояние. Предположим также, что для данного атома, обладающего достаточной энергией, существует некоторая константа вероятности $V_{\text{ПД}}$ (см. 2.3), соответствующая переходу из твердого состояния в жидкое, и что имеется другая константа $V_{\text{ЗАТВ}}$, соответствующая переходу из жидкого в твердое состояние. Условия равновесия между твердой и жидкой фазами заключается в том, что ра-

¹ Хотя различие диаметров атомов меди и серебра составляет лишь 13,2%. *Прим. пер.*

² Это в свою очередь обусловлено несходством электронного строения ионов алюминия и серебра. *Прим. пер.*

венство скоростей в обоих направлениях должно быть достигнуто как атомами A , так и атомами B . Эти скорости определяются произведением концентрации атомов данного типа на вероятностную постоянную и энергетический член, т. е. $CB \exp(-Q/kT)$. Таким образом,

$$C_{\text{ТВ}}^A B_{\text{ПЛ}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ТВ}}^A}{kT_{\text{P}'}}\right) = C_{\text{Ж}}^A B_{\text{ЗАТВ}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{Ж}}^A}{kT_{\text{P}'}}\right)$$

для атомов A и

$$C_{\text{ТВ}}^B B_{\text{ПЛ}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ТВ}}^B}{kT_{\text{P}'}}\right) = C_{\text{Ж}}^B B_{\text{ЗАТВ}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{Ж}}^B}{kT_{\text{P}'}}\right)$$

для атомов B , где $T_{\text{P}'}$ представляет температуру, которая удовлетворяет этому условию равновесия. Простейшим является предположение о том, что оба сорта атомов в жидкости полностью взаимозаменяемы, а следовательно, $Q_{\text{Ж}}^A = Q_{\text{Ж}}^B$, и что энергия каждого атома B в твердом состоянии больше, чем энергия атомов A на некоторую величину, не зависящую от концентрации. Это соответствует предположению о существовании идеального раствора. Для такого раствора $Q_{\text{ТВ}}^B$ является постоянным и оно меньше, чем $Q_{\text{Ж}}^A$. Тогда условия равновесия приобретают вид

$$\frac{C_{\text{ТВ}}^A}{C_{\text{Ж}}^A} \cdot \frac{C_{\text{Ж}}^B}{C_{\text{ТВ}}^B} = \exp\left(\frac{Q_{\text{ТВ}}^A - Q_{\text{ТВ}}^B}{kT_{\text{P}'}}\right).$$

Для малых концентраций B (при которых $C_{\text{ТВ}}^A$ и $C_{\text{Ж}}^A$ близки к единице) оно превращается в уравнение

$$\frac{C_{\text{ТВ}}^B}{C_{\text{Ж}}^B} = \exp\left(\frac{Q_{\text{ТВ}}^B - Q_{\text{ТВ}}^A}{kT_{\text{P}'}}\right).$$

Отношение $C_{\text{ТВ}}^B / C_{\text{Ж}}^B$ для малых концентраций называется коэффициентом распределения k . Качественно оно означает, что если атомы B могут размещаться в кристалле A только с затратой значительной энергии, то они будут присутствовать в твердом состоянии при гораздо более низкой концентрации, чем в жидкости. Можно также рассмотреть влияние растворенного вещества на температуру равновесия $T_{\text{P}'}$. Поскольку

$$C_{\text{ТВ}}^A B_{\text{ПЛ}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ТВ}}^A}{kT_{\text{P}'}}\right) = C_{\text{Ж}}^A B_{\text{ЗАТВ}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{Ж}}^A}{kT_{\text{P}'}}\right)$$

и

$$B_{\text{ПЛ}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ТВ}}^A}{kT_{\text{P}'}}\right) = B_{\text{ЗАТВ}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{Ж}}^A}{kT_{\text{P}'}}\right),$$

отсюда следует, что

$$\frac{C_{\text{ж}}^A}{C_{\text{тв}}^A} = \frac{(Q_{\text{тв}}^A - Q_{\text{ж}}^A)(T_{\text{п}} - T_{\text{п}'})}{T_{\text{п}}T_{\text{п}'}}$$

или

$$\ln \frac{C_{\text{ж}}^A}{C_{\text{тв}}^A} = \frac{L\Delta T}{T_{\text{п}}T_{\text{п}'}}$$

или

$$\ln \left(\frac{1 - C_{\text{ж}}^B}{1 - C_{\text{тв}}^B} \right) = \frac{L\Delta T}{T_{\text{п}}T_{\text{п}'}} \quad (\text{для малых величин } \Delta T)$$

или

$$-C_{\text{ж}}^B + C_{\text{тв}}^B = \frac{L\Delta T}{T_{\text{п}}^2}$$

или

$$\frac{C_{\text{тв}}^B}{\Delta T} - \frac{C_{\text{ж}}^B}{\Delta T} = \frac{L}{T_{\text{п}}^2}$$

Это эквивалентно уравнению Вант-Гоффа и определяет различие в наклоне ликвидуса и солидуса для малых концентраций в зависимости от температуры плавления чистого растворителя и скрытой теплоты плавления (L). Это соотношение показывает, что когда к чистому металлу добавляется растворимое вещество, составы твердой и жидкой фаз, находящихся в равновесии, определяются скрытой теплотой плавления и температурой плавления металла-растворителя, а также величиной отклонения равновесной температуры от температуры плавления чистого металла.

Это изменение температуры равновесия с увеличением концентрации может быть описано следующим образом. Предположим, что растворенное вещество, как уже указывалось выше, характеризуется более низкой энергией активации плавления, чем растворитель, и что коэффициент распределения k меньше единицы. Таким образом, $C_{\text{ж}}^A > C_{\text{тв}}^A$. Рассмотрим теперь скорости плавления и затвердевания растворенного вещества в такой системе. Скорость каждого процесса для чистого металла уменьшается вследствие множителя, который равен его концентрации $C_{\text{ж}}^A$ или $C_{\text{тв}}^A$. Таким образом, скорость затвердевания уменьшается больше, чем скорость плавления. На рис. 38 представлены эти скорости. Сплошные линии показывают скорости для чистого растворителя, а пунктирные линии — для жидкого и твердого раствора. Скорость затвердевания, как уже указывалось, понижается сильнее, чем скорость плавления.

Видно также, что температура T_p , должна быть ниже температуры T_p .

Предположим, что энергия на атом B не зависит от концентрации. Это имеет следствием образование непрерывного ряда твердых растворов B в A или A в B от чистого A до чис-

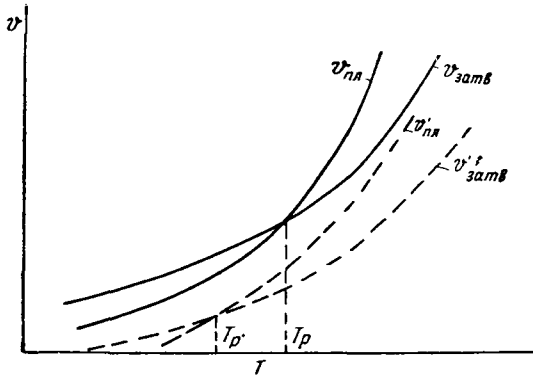


Рис. 38. Влияние растворенного вещества на процессы, идущие на поверхности раздела фаз

того B . Эти энергии представлены на рис. 39. Такой случай соответствует идеальному раствору. Точка зрения, изложенная

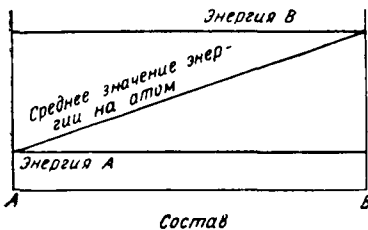


Рис. 39. Идеальный случай изменения энергии атомов в твердом растворе

выше, если не ограничиваться областями малых концентраций, приводит к форме ликвидуса и солидуса, показанной на рис. 40. Существует ряд металлических систем, отвечающих этому идеальному случаю, например золото—серебро, медь—никель и т. д.

Однако во многих случаях структуры чистых фаз A и B неодинаковы. Тогда кристаллы со структурой A (или B) будут

иметь более высокую свободную энергию, чем кристаллы структуры B (или A). Атомы A в твердом растворе B и атомы B в твердом растворе A имеют более низкие энергии активации плавления, чем атомы соответствующего растворителя. Поэтому оба условия равновесия уже не переходят непрерывно одно в другое (как показано на рис. 40), но приводят к случаю, показанному на рис. 41. Точка E соответствует равновесию между жидкостью и двумя твердыми сплавами.

Детальные формы кривых ликвидуса и солидуса не могут быть предсказаны на основании предположения о существовании идеальных растворов. Отклонения от этого условия соответствуют зависимости энергии активации процесса плавления от концентрации. Однако количественная концепция, изложенная выше, и в таких случаях оказывается полезной.

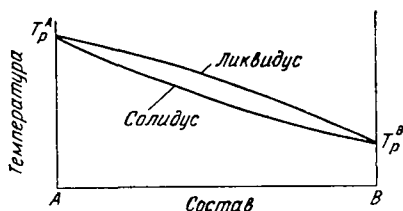


Рис. 40. Диаграмма состояния для идеального раствора

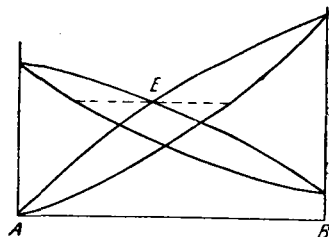


Рис. 41. Диаграмма состояния для неизоструктурных компонентов, не образующих непрерывного ряда твердых растворов

Обсуждение равновесия двух фаз в принципе не ограничено системой твердое тело — жидкость. С некоторыми изменениями эта точка зрения может быть распространена и на равновесия между твердыми фазами, а также применена к системам, содержащим более двух сортов атомов. Важные следствия такого представления о равновесии становятся очевидными с точки зрения кинетики процесса. Рассмотрим две фазы α и β , каждая из которых находится в равновесии с третьей γ . В этом случае равновесие может быть выражено как

$$R_{\alpha \rightarrow \gamma}^A = R_{\gamma \rightarrow \alpha}^A \text{ и } R_{\beta \rightarrow \gamma}^A = R_{\gamma \rightarrow \beta}^A.$$

Из этих выражений следует, что $R_{\alpha \rightarrow \beta}^A = R_{\beta \rightarrow \alpha}^A$ в том случае, когда и A и G (см. 2.3) характеризуют, скорее фазу, чем превращения. Ясно, что коэффициент accommodations представляет свойство фазы, к которой перемещается атом, а геометрический фактор G — свойство фазы, от которой атом удаляется. Таким образом, если каждая из двух фаз находится в равновесии с третьей, то они находятся и в равновесии одна с другой, поскольку равновесное соотношение, указанное выше, применимо к каждому компоненту системы.

Термодинамика процесса. Количественное объяснение существования и формы двухфазных областей может быть дано также на основе термодинамических представлений. Количественных оценок в общем случае сделано быть не может, поскольку в настоящее время нельзя предсказать величины

энергии или энтропии различных фаз. Проблема заключается в следующем.

Рассмотрим два металла A и B и попытаемся предсказать свободные энергии всех возможных структур, содержащих A и B . Первой такой возможностью является замещение атомов A атомами B или атомов B атомами A в устойчивой кристаллической структуре B или A . Непосредственным эффектом такой замены будет возрастание энтропии, поскольку кристалл A , содержащий меньшее число атомов B , обладает большим числом различных возможных взаимных расположений атомов, чем кристалл чистого компонента A . Если энергия деформации решетки не слишком велика (т. е. если атомы имеют приблизительно одинаковую величину), то энергия не возрастает в значительной степени и свободная энергия изменяется по кривой PQ (рис. 42).

Если A и B имеют одну и ту же кристаллическую структуру, то их атомы могут заменять друг друга непрерывно вплоть до образования кристалла B и соответствующая кривая будет иметь форму PQR . Если B имеет иную структуру с более низкой свободной энергией S , то кривая свободной энергии в случае замещения атомов A атомами B приобретает форму STU . Равновесные условия, соответствующие наиболее низкой свободной энергии такой системы, определяются общей касательной XU к двум кривым свободной энергии. Слева от точки X наиболее низкую свободную энергию имеет фаза A , содержащая определенное количество атомов B . То же самое относится и к области, лежащей вправо от точки U . Однако между X и U свободная энергия меньше в том случае, когда материал состоит из двух обособленных фаз X и U . В случае же, когда состав материала лежит между этими точками, его свободная энергия соответствует, например точке T на кривой свободной энергии для B . Свободная энергия смеси кристаллов X и U отвечает точке U на общей касательной. Количество фаз X и U находится в соотношении VU и VX . Отсюда также следует, что фазы, имеющие состав X и U , находятся в равновесии одна с другой, поскольку любое изменение состава вызовет повышение свободной энергии в системе. Существует ряд других возможных фаз, кроме рассмотренных выше, построенных на основе кристаллов A и B и их также следует рассмотреть. Очевидно, что прежде всего необходимо учитывать жидкую фазу. Предположим, что эффект смещения различных металлов в жидком состоянии очень мало изменяет энергию, но заметно увеличивает энтропию по тем самым причинам, что и в кристалле. Поэтому жидкость обычно имеет простую кривую свободной энергии и в этих случаях существует лишь одна жидкая фаза. Такая кривая свободной энергии имеет форму.

показанную на рис. 43. При низких температурах эта кривая лежит значительно выше кривых для кристаллических фаз и поэтому не имеет большого значения. Однако при повышении температуры возрастает относительный вклад энтропийного слагаемого в свободную энергию и последняя уменьшается с повышением температуры. Энтропия для жидкости больше, чем для кристалла, и поэтому с повышением температуры кривая

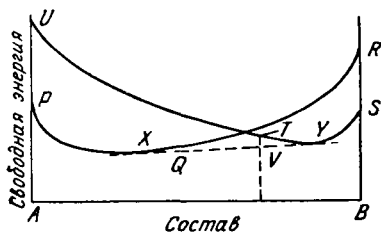


Рис. 42. Кривые свободных энергий для неизоструктурных компонентов, не образующих непрерывного ряда твердых растворов

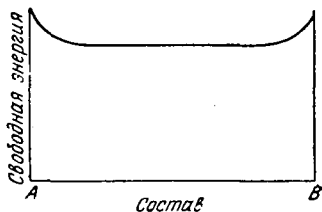


Рис. 43. Кривая свободной энергии для жидких растворов

свободной энергии для жидкости опускается быстрее, чем кривая для твердого кристалла. Серия кривых свободных энергий при последовательно возрастающих температурах показана на рис. 44. В этом примере твердая фаза имеет одну и ту же структуру при всех составах и ее свободная энергия показана сплошной линией; свободная энергия жидкости изображена пунктиром. Во всех случаях на оси составов указана равновесная фаза (или фазы).

Диаграмма состояния этой системы приведена на рис. 45. Границы однофазной области на этой диаграмме соответствуют точкам соприкосновения кривых свободных энергий с общей касательной, показанным на рис. 44. Двухфазная область лежит в интервале составов, который соответствует протяженности общей касательной. Если два вещества A и B имеют различную кристаллическую структуру, то будут, как указано выше, существовать две отдельные кривые свободных энергий для каждой твердой фазы. На рис. 46 схематически показана серия кривых свободных энергий для такой системы. Диаграмма состояния, вытекающая из этих кривых свободной энергии, дана на рис. 47. Термодинамический критерий равновесия между двумя фазами в однокомпонентной системе состоит в том, что свободные энергии двух фаз должны быть равны. Этот критерий неприменим, однако, к системам, состоящим более чем из одного компонента. Это совершенно очевидно следует

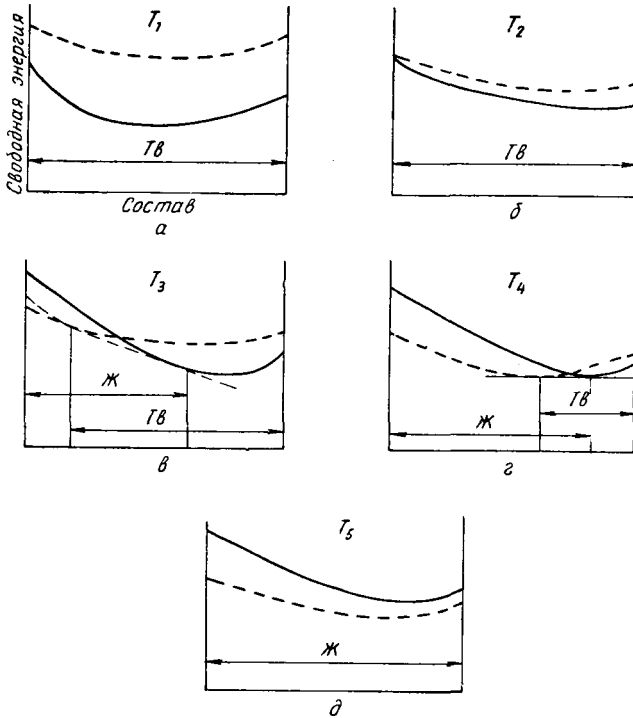


Рис. 44. Кривые свободной энергии твердой и жидкой фаз для простой бинарной системы

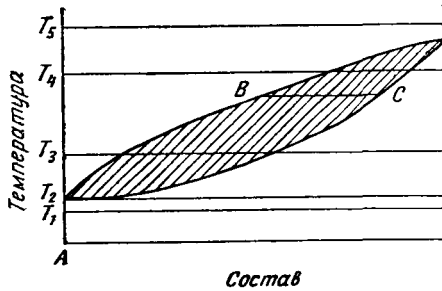


Рис. 45. Диаграмма состояния, соответствующая кривым рис. 44

из рис. 42 и 44. Равновесие в этом случае состоит в том, что свободная энергия одной фазы повышается, а другой фазы понижается в такой же степени, если небольшие количества одно-

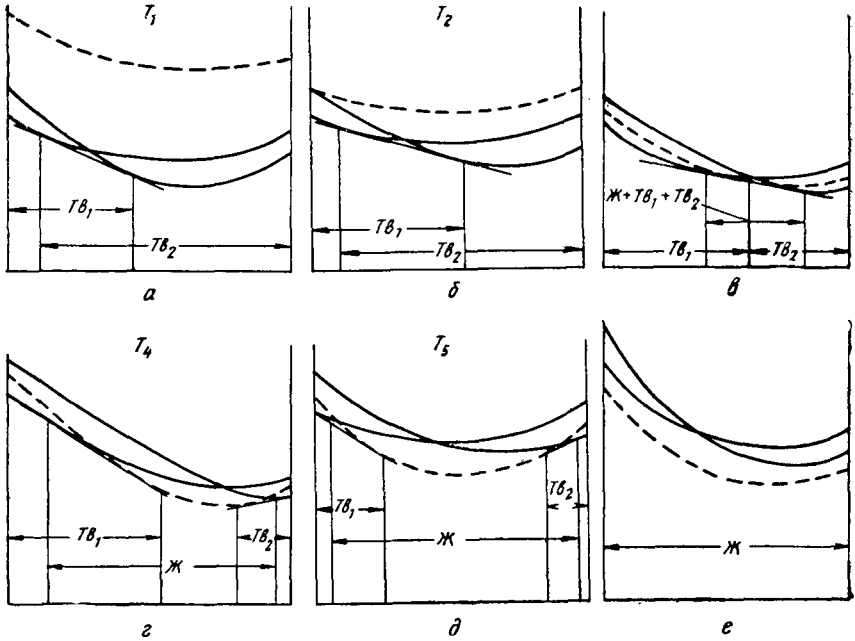
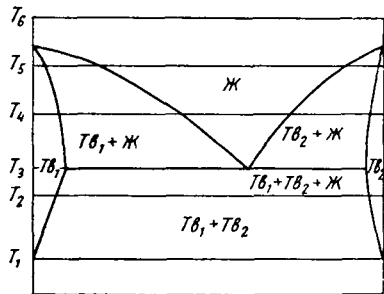


Рис. 46. Кривые свободной энергии для двойной эвтектической системы

Рис. 47. Диаграмма состояния, соответствующая кривым свободной энергии, представленным на рис. 46



го компонента переходят из одной фазы в другую. Более строго это означает, что молярные свободные энергии каждого компонента в обеих фазах должны быть равны. Нужно подчеркнуть, что таким же образом можно рассматривать любое двухфазное равновесие и что этот метод может быть обобщен для систем с более чем двумя компонентами.

2.9. Промежуточные фазы

Существование промежуточных фаз указывает, что иногда более низкая свободная энергия соответствует такому распределению атомов, которое отвечает ограниченной растворимости в твердом состоянии и появлению новой фазы, построенной из атомов растворенного вещества и растворителя. Это может быть вызвано двумя причинами: либо свободная энергия твердого раствора так резко возрастает с повышением концентрации, что становится энергетически выгодным появление новой фазы, либо эта фаза образуется потому, что сама обладает особенно низкой свободной энергией. Первое наблюдается, когда два сорта атомов очень сильно различаются по размерам (более чем на 15%); в этом случае упругая энергия деформации решетки, связанная с растворением даже очень малых количеств таких атомов, становится чрезмерно большой. Второй случай возникает при образовании промежуточной фазы с низким значением свободной энергии.

Промежуточная фаза имеет кристаллическую структуру, устойчивость которой определяется участием более чем одного сорта атомов. Необходимое уменьшение энергии по сравнению с твердыми растворами может вызываться: а) более благоприятным расположением электронных энергетических уровней; б) возникновением ионной или ковалентной связи между различными атомами или в) выгодными геометрическими соотношениями размеров атомов. Однако из этого не следует, что всегда действует лишь один из этих факторов; правильнее считать, что многие промежуточные фазы существуют в результате совместного влияния двух или даже трех факторов.

Энергия электронов в кристалле. Рассмотрим сначала фазы, обладающие преимущественно металлическим характером, но такие, устойчивость которых обусловлена низкой энергией и структура которых зависит от участия в связи определенного числа электронов.

Необходимо кратко рассмотреть, каким образом энергия электронов зависит от структуры и состава сплава. Это позволит оценить значение электронной концентрации сплава. С этой целью можно рассматривать электроны в волновом аспекте, а энергию электронов — в связи с кристаллической структурой. Это дает возможность определить энергетический критерий данной кристаллической структуры.

Зоны Бриллюэна. Наличие низких энергетических уровней электронов в кристалле является результатом конкретной упаковки атомов, так как границы энергетических полос, в которых располагаются электроны, определяются геометрическими соотношениями положений атомов. Можно дать следующее

наглядное, хотя и не очень строгое объяснение. Во-первых, необходимо предположить, что в большом ансамбле атомов также существуют энергетические уровни. Можно показать, что число энергетических уровней, которые могут занять валентные электроны, не является неопределенно большим, но пропорционально числу атомов в системе. Это число энергетических уровней для данной небольшой области энергий обозначается через $N(E)$ и оно пропорционально $E^{1/2}$. Таким образом, зависимость $N(E)$ от E параболическая, как и показано на рис. 48. Поскольку электроны стремятся занять наиболее низкие из всех возможных уровней все они будут обладать энергиями меньшими некоторой величины, обозначаемой $E_{\text{макс}}$.

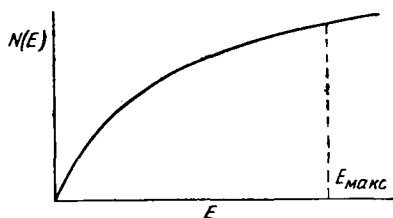


Рис. 48. Кривая плотности состояний континуума

В однородном изотропном континууме величина $E_{\text{макс}}$ совершенно не зависит от направления движения электрона. Однако кристалл не представляет такой среды и поэтому следует учитывать влияние периодического расположения положительных ионов на строение энергетических уровней. Отсюда вытекает необходимость принимать во внимание влияние направления движения электронов. Следовательно, нельзя рассматривать только одну энергию, которая представляет скалярную величину, но следует учесть момент, являющийся вектором. Длина волны λ , которая связана со свободным электроном, определяется выражением $1/\lambda = mv/h$, где m и v — масса и скорость электрона, а h — постоянная Планка. Скорость движения любого электрона может быть представлена поэтому вектором \vec{k} , величина которого пропорциональна $1/\lambda$. По теоретическим соображениям, для волнового вектора \vec{k} удобнее использовать величину $2\pi/\lambda$.

Движение любого электрона можно изобразить на диаграмме точкой, расстояние и направление которой от начала координат соответствуют величине и направлению вектора \vec{k} . Координатная система, в которой таким образом изображается движение электронов, называется « k -пространством».

В действительно непрерывной среде электрон может двигаться в любом направлении и с любой скоростью. Однако металлический кристалл характеризуется периодическим распределением положительных зарядов (металлических ионов) и взаимодействие их с движущимися электронами аналогично взаимодействию периодической решетки кристалла с рентгеновыми лучами. Именно, согласно уравнению Брэгга — Вульфа

$n\lambda = 2d \sin \theta$ они интерферируют, когда удовлетворяется это уравнение.

Это означает, что для определенной величины λ существуют определенные направления, в которых электрон двигаться не может. Это означает также, что определенные точки k -пространства отвечают значениям моментов, которые в действительности не реализуются и поэтому соответствующие энергетические уровни существовать не могут. Вследствие этого электроны должны обладать энергией, которая либо значительно меньше, либо значительно больше таких величин.

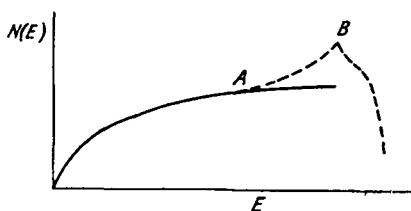


Рис. 49. Влияние кристаллической структуры на кривую плотности состояний

Точки k -пространства, которые отвечают условию Брэгга — Вульфа, лежат на плоскостях, геометрия которых определяется кристаллической структурой. Эти плоскости ограничивают определенные объемы, содержащие конечное число энергетических уровней. Такие объемы называются зонами Бриллюэна. Наибольшее значение имеет первая зона Бриллюэна.

Если все электроны могут располагаться на уровнях, которые лежат внутри первой зоны Бриллюэна, то электроны с наивысшей энергией (соответствующей $E_{\text{макс}}$) будут занимать в k -пространстве сферическую поверхность. Эта поверхность независимо от того, будет она сферической или нет, называется поверхностью Ферми. Когда поверхность этой сферы достигает первой зоны Бриллюэна, она несколько искажается, потому что большинство электронов будет иметь более низкие энергии в том случае, когда они удовлетворяют условию Брэгга — Вульфа. Следовательно, энергетические уровни ближе расположены один к другому в том случае, когда поверхность Ферми близка к зоне Бриллюэна.

Отсюда следует, что случаю, когда поверхность Ферми касается зоны Бриллюэна, соответствует большее число электронов с энергиями чуть ниже такой величины, чем в случае, когда зона Бриллюэна не достигается при тех же значениях энергии. Таким образом, электроны будут двигаться в однородном поле, а не в периодическом. Кривая «плотности состояний» будет иметь поэтому вид, показанный пунктирной кривой (рис. 49) на участке от A до B, где поверхность Ферми касается зоны Бриллюэна. Далее число возможных энергетических уровней уменьшается, так как электроны не могут двигаться в соответствующих направлениях, обладая энергиями, отвечающими величинам, лежащим выше E_B . Поэтому при энергиях, превышаю-

щих E_v , число возможных состояний резко уменьшается. Из того факта, что электроны не могут обладать любыми энергиями и передвигаться в кристалле в любом направлении, вытекает несколько важных следствий. Если число электронов достаточно, чтобы заполнить зону Бриллюэна, которая не перекрывается со следующей зоной, то повысить энергию любого электрона можно, лишь сообщив ему достаточно большую энергию, необходимую для перевода его в следующую зону Бриллюэна. Это равнозначно утверждению, что такой кристалл, требующий большого приращения энергии, служит изолятором. Если промежуток между энергетическими уровнями соседних зон невелик и если первая зона заполнена, то электроны могут перемещаться во вторую зону уже за счет тепловой энергии. В этом случае электропроводность возрастает с повышением температуры и кристалл представляет полупроводник. Проводимость полупроводника увеличивается либо при возрастании числа электронов, что способствует занятию самых низких уровней второй зоны, либо при уменьшении числа электронов, что вызывает появление незанятых электронами энергетических уровней первой зоны, либо, наконец, при достаточно большом повышении температуры, что позволяет некоторым электронам переходить из одной зоны в другую. Два первых условия, которые реализуются путем замещения атомов полупроводника очень малым числом атомов других элементов с более высокой или более низкой валентностью носят название проводимости n -типа и p -типа соответственно.

С другой стороны, в металлических проводниках электроны либо не заполняют первую зону Бриллюэна и поэтому могут воспринимать малое количество энергии, либо обе эти зоны в некоторых областях перекрываются таким образом, что электроны могут переходить во вторую зону Бриллюэна при условии, что им не нужно преодолевать запрещенную энергетическую полосу.

Такие кристаллы характеризуются тем, что электроны в них могут перемещаться под влиянием очень малой разности потенциалов. Электросопротивление в этом случае с возрастанием температуры увеличивается, так как в результате усиления теплового движения атомов возрастает рассеяние электронных волн на атомах под углами, не удовлетворяющими условию Брэгга—Вульфа.

Фазы Юм-Розери, или электронные фазы. Наличие максимумов на кривой $N(E) - E$ означает, что устойчивой может быть кристаллическая структура, обладающая наименьшей энергией, поскольку электроны в ней могут занимать наиболее выгодную область энергетических уровней. Последнее служит одним из условий существования кристаллической структуры с низкой

энергией. Прежде всего такой критерий может быть полезен для объяснения правила $8 - N$ с точки зрения энергии электронов. Это дополняет объяснение, основанное на представлении о разделении электронов, изложенное выше.

Например, каждый из элементов IV группы (углерод, кремний, германий и олово) имеет по четыре валентных электрона и поэтому реально существующей структурой, благоприятной с точки зрения изложенного, будет такая, при которой все

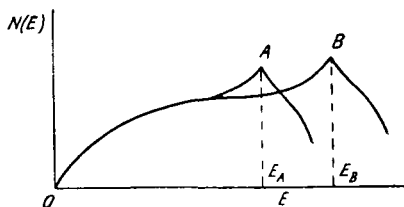


Рис. 50. Кривые плотности состояний для (A) гранецентрированной кубической и (B) объемноцентрированной кубической структур

четыре электрона располагаются в первой зоне Бриллюэна. Структуре типа алмаза отвечает первая зона Бриллюэна, которая содержит четыре электрона на атом и поэтому совершенно заполнена. Любая другая структура потребовала бы некоторого дополнительного числа электронов для заполнения второй зоны и это отвечало бы более высокой общей энергии электронов.

По-видимому, другие структуры, соответствующие правилу $8 - N$, также можно объяснить подобным образом.

В каждом из этих случаев основной характеристикой выбранного элемента является число электронов на атом. Однако это число электронов на атом может измениться при замещении атомов данного элемента атомами других элементов с иной валентностью и в ряде случаев это позволяет объяснить устойчивость некоторых промежуточных фаз.

Объемноцентрированная кубическая β -фаза системы медь — цинк может служить примером такого типа промежуточной фазы, стабильность кристаллической структуры которой обусловлена наличием электронов в относительно низких энергетических состояниях. Медь представляет такой металл, в котором каждый атом имеет один электрон, отделяющийся от атомов при образовании кристаллической решетки, что и обуславливает наличие металлической связи. Эти электроны заполняют первую зону Бриллюэна гранецентрированной кубической структуры; однако если число электронов увеличивается вследствие замещения атомов меди элементами более высокой валентности, такими, например, как цинк (2^+), алюминий (3^+), олово (4^+) и т. д., то среднее число электронов на атом увеличивается. Когда оно достигает величины, равной приблизительно 1,4 электрона на атом, то гранецентрированная кубическая структура не может уже более принимать электроны без значительного увеличения энергии. В то же время объемноцентри-

рованная кубическая структура при содержании около 1,5 электронов на атом будет обладать более низкой энергией. Это следует из того факта, что кривая плотности состояния B для объемноцентрированной кубической структуры в этой области расположена выше, чем для гранцентрированной кубической структуры A (рис. 50). В связи с этим можно было бы сделать предположение, что атомы цинка и меди различаются только по своей валентности, однако ясно, что такое предположение неправильно. Известно значительное число систем, в которых при составах, примерно соответствующих концентрации $3/2$ электрона на атом, существуют промежуточные фазы. Многие из этих фаз имеют объемноцентрированную кубическую структуру и обладают металлическим характером, что, впрочем, можно ожидать, поскольку электроны в них не связаны с определенными индивидуальными атомами.

Аналогичные фазы были также найдены при концентрации $21/13$ электрона на атом и $7/4$ электрона на атом. Удивительная особенность этих фаз заключается в том, что действительные отношения атомов обоих сортов в них изменяются в очень широких пределах. Однако число электронов на атом остается постоянным. Некоторые такие примеры представлены в табл. 8. Необходимо отметить, что такие переходные элементы, как железо, никель, кобальт и др. не дают вклада электронов.

Устойчивость описанных выше фаз, известных как электронные или фазы Юм-Розери, не зависит от типов обоих атомов, занимающих определенные положения в кристалле. Однако они могут переходить в упорядоченное состояние при достаточно низких температурах. С этой точки зрения такие фазы представляют твердые растворы и не имеют каких-либо характеристик химических соединений. Они могут существовать в довольно значительной области составов, которая во многих случаях не включает составов, отвечающих простым отношениям атомов. Диаграмма состояния системы медь — цинк (рис. 22) иллюстрирует существование всех трех фаз Юм-Розери: β -фазы при составе, отвечающем CuZn (3 : 2), γ -фазы вблизи состава Cu_5Zn_8 (21 : 13) и δ -фазы вблизи состава CuZn_3 (7 : 4).

Было показано, что в тройных системах также существуют аналогичные тройные фазы при сходных отношениях числа электронов к числу атомов.

Известно много случаев, когда изменение электронной концентрации сопровождается изменением кристаллической структуры. Нужно указать также, что другим возможным решением проблемы сохранения незаполненными электронных уровней с низкими значениями энергии является дефектная решетка, в которой эффективное число электронов на атом понижается, так как некоторые узлы кристаллической решетки остаются

ТАБЛИЦА 8. Некоторые электронные фазы (фазы Юм-Розери)

Число электронов на атом				
о. ц. к. структура	$2/3$		$21/12$	$7/4$
	Кубическая структура марганца	Компактная гексагональная структура	Структура типа Γ -латуви	Компактная гексагональная структура
CuBe	Cu ₅ Si	Cu ₃ Ga	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
CuZn	AgHg	Cu ₅ Ge	Cu ₅ Cd ₈	Cu ₃ Sn
Cu ₃ Al	Ag ₃ Al	AgZn	Cu ₅ Hg ₈	Ag ₅ Al ₃
Cu ₃ Ga	Au ₃ Al	Ag ₃ Al	Cu ₉ Al ₄	
Cu ₃ In	CoZn ₃	Ag ₃ Ga	Cu ₃₁ Si ₈	
Cu ₅ Sn		Ag ₃ In	Ag ₉ In ₄	
AgMg		Ag ₅ Sn	Mn ₅ Zn ₂₁	
Ag ₃ Al		Ag ₃ Sb	Fe ₅ Zn ₂₁	
FeAl		Au ₃ In	Na ₃₁ Pb ₈	
CoAl		Au ₅ Sn		
PdIn				

вакантными; в этом случае критерием устойчивости кристаллической структуры служит число электронов на элементарную ячейку.

Ионные и ковалентные соединения. Фазы Юм-Розери могут быть либо упорядоченными, либо неупорядоченными. Их устойчивость не зависит от того, заняты ли определенные узлы решетки атомами одного из компонентов; положения атомов могут изменяться без потери устойчивости структуры и в этом отношении такие фазы можно рассматривать как твердые растворы.

Устойчивость промежуточных фаз всех других типов зависит от расположения атомов двух или более сортов в определенных узлах кристаллической решетки. Эти фазы можно разделить на два основных класса: 1) структуры, существование которых зависит, по крайней мере частично, либо от электронного взаимодействия, либо от ионного, либо от ковалентного, между атомами двух сортов и 2) структуры, стабильность которых определяется геометрическими соотношениями, т. е. относительными размерами составляющих их атомов.

Ионные соединения. Соединения первого класса можно рассматривать как «соединения» в химическом смысле этого слова, они часто образуются между металлами и элементами IV, V и VI групп, которые легко присоединяют электроны и, следовательно, обладают значительной электроотрицательностью. Примерами такого рода соединений могут служить Mg_2Si , Mg_2Sn , Mg_3As и $MgSe$, в которых магний можно рассматривать в качестве элемента, обладающего своей нормальной валент-

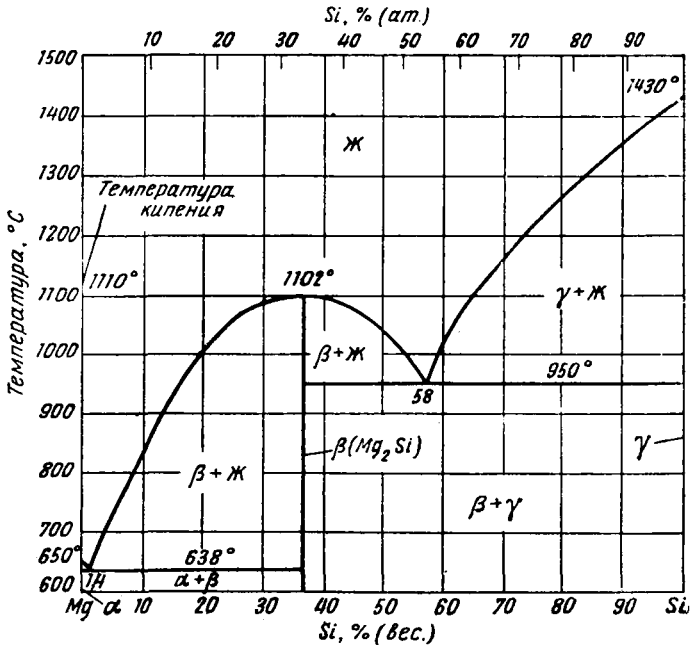


Рис. 51. Система магний — кремний

ностью, равной 2, в то время как Si, Sn, As и Se обладают своими нормальными отрицательными валентностями, равными соответственно 4, 4, 3 и 2. Было найдено, что ионные соединения этого типа образуются только в том случае, когда металл достаточно электроположителен, а другой элемент достаточно электроотрицателен, что и наблюдается для самых легких элементов каждой группы. Таким образом, цинк, который является более электроотрицательным элементом, чем магний, и также имеет валентность 2, не образует соединений с оловом, хотя, например, с сурьмой он уже образует два таких соединения. Диаграмма состояния системы магний — кремний показана на рис. 51. Можно видеть, что соединение Mg_2Si не имеет

заметной области растворимости. Известен ряд тройных соединений этого типа, таких, например как LiMgSb . Эти ионные соединения обладают структурой либо типа хлористого натрия, когда количества обоих компонентов равны, либо типа флюорита кальция, когда стехиометрическое соотношение равно 2:1. Обе структуры показаны на рис. 52.

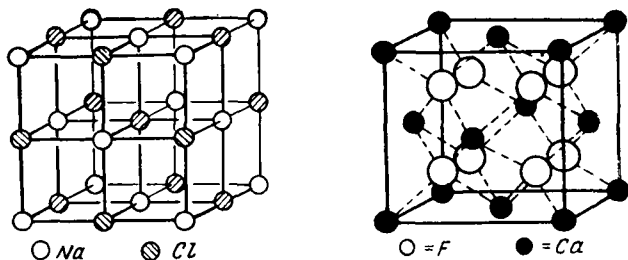


Рис. 52. Структуры хлористого натрия и флюорита кальция

Ковалентные соединения. Существует ряд промежуточных фаз, связь в которых преимущественно ковалентная и в которых на каждый атом приходится по четыре электрона. Условие, при котором каждый атом имеет четырех ближайших соседей другого сорта, удовлетворяют структуры цинковой обманки и вюрцита, соответственно кубическая и гексагональная. Первая из них сходна со структурой алмаза. Примерами соединений этого типа могут служить соединения, представленные в табл. 9. Некоторые из них представляют полупроводники, что можно ожидать из сходства структуры, отношения числа электронов к числу атомов и зон Бриллюэна этих соединений с соответствующими характеристиками германия и кремния.

ТАБЛИЦА 9. Некоторые соединения, имеющие структуры типа цинковой обманки и вюрцита

Структура цинковой обманки		Структура вюрцита
BeS	AlAs	ZnS
ZnS	BeTe	CdS
HgS	CdTe	MgTe
AlP	AlSb	CdSe
InP	GaSb	AlN
ZnSe	InSb	InN

Очень важную группу интерметаллических соединений представляют так называемые никель-арсенидные структуры. Они образуют промежуточное звено между преимущественно неметаллическими (ионными или ковалентными) типами структур и соединениями, обладающими отчетливо выраженными металлическими свойствами. Как показано на рис. 53, никель-арсенидная структура гексагональная и характеризуется отношением параметров, изменяющимся от 1,21 для CuSn до 1,75 для TiSe . Эта структура представляет компактную гексагональную решетку из анионов, в междоузлиях которой располагаются катионы. Таким образом, решетка построена из чередующихся слоев анионов и катионов. Это имеет следствием равенство чисел анионов и катионов. Однако некоторое избыточное число катионов может размещаться в межатомных пространствах меньшего размера или некоторые междоузлия могут не заполняться. Это приводит к тому,

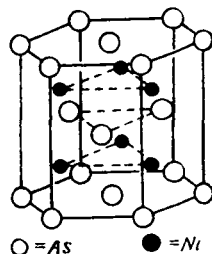


Рис. 53. Структура арсенида никеля

что число атомов обоих сортов становится неодинаковым и равенство достигается лишь в идеальном случае. В этих структурах анионом служит «металлоид», например сера, селен, теллур, олово или сурьма, а катионом — переходный металл, например хром, никель, железо и др.

В предельном случае, когда металлоид замещен атомом металла III, IV или VI групп, оказывается возможным такое избыточное число атомов переходного металла, при котором состав соответствует формуле A_2B . В последнем случае соединение имеет сильно выраженный металлический характер, а когда на каждый атом металлоида приходится менее одного атома металла, характер соединения оказывается в основном ионным.

Составы некоторых соединений никель-арсенидного типа даны в табл. 10.

Фазы внедрения. Очень важный класс соединений представляют соединения, образуемые некоторыми металлами с водородом, углеродом, азотом или бором. Характерная особенность таких соединений — их высокая устойчивость и неметаллический характер. Все они возникают тогда, когда атомы одного компонента значительно больше атомов другого, так что эти структуры можно рассматривать как производные гранцентрированной и объемноцентрированной кубических структур, искаженных вследствие внедрения атомов меньшего размера в междоузлия этих решеток. Высокая степень устойчивости может, очевидно, быть результатом разделения электронов между малыми

ТАБЛИЦА 10. Некоторые соединения, имеющие структуру никель-арсенидного типа

TiS ₂	Fe ₂ Ge	Ni ₃ Sn ₂
VS	Fe ₃ Sn ₂	NiAs
CrSb	FeSe	Cu ₄ In ₃
CrSe	Co ₂ Ge	Cu ₆ Sn ₅
Mn ₇ Ge ₄	Co ₃ Sn ₂	
Mn ₂ Sn	CoSb	
MnTe	Ni ₂ Ge	

атомами и металлическим кристаллом. Некоторые примеры фаз внедрения приведены в табл. 11.

ТАБЛИЦА 11. Некоторые фазы внедрения

Соединение	Температура плавления, °С	Соединение	Температура плавления, °С
TiC	3150	NbC	3500
TiN	2940	NbN	2200
VC	2200	HfC	3900
ZrC	3530	TaC	3900
ZrN	2980	TaN	3087

Фазы Лавеса. Когда сила металлической связи «упаковывает» атомы одного сорта, то это обычно приводит к образованию структур очень простого типа, а именно гранцентрированной кубической, объемноцентрированной кубической и компактной гексагональной. Однако когда имеются два различных сорта атомов, то наиболее низкие значения энергии достигаются при определенном соотношении размеров атомов каждого сорта. В частности, большое число фаз образуется при составах, отвечающих формуле AB_2 . В этом случае радиус компонента A должен быть приблизительно на 20% больше радиуса компонента B . Эти фазы, известные как фазы Лавеса, образуются, по-видимому, независимо от электрохимического или электронного взаимодействия атомов обоих сортов, и имеют металлический характер. Существуют три типа близких структур, в которых атомы меньшего размера расположены по углам решетки, построенной из тетраэдров, в каждом из которых находится атом большего размера. Различие между этими тремя структурами

заключается в относительном взаимном расположении и ориентации тетраэдров, или, иначе говоря, в разном расположении атомов A . Эти три структуры обозначаются соответственно как структуры типа $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$. В табл. 12 указаны некоторые фазы Лавеса.

ТАБЛИЦА 12. Некоторые соединения типа фаз Лавеса

Тип $MgCu_2$	Тип $MgZn_2$	Тип $MgNi_2$
$AgBe_2$	$BaMg_2$	$ReBe_2$
$BiAu_2$	$CaAg_2$	FeB_2
$CaAl_2$	$CrBe_2$	$MoBe_2$
$CeAl_2$	KNa_2	$TaCo_2$
$CeFe_2$	$MoBe_2$	WBe_2
$GdFe_2$	$NbFe_2$	$ZrFe_2$
KBi_2	$ReBe_2$	
UAl_2	$TaFe_2$	
$NaAu_2$	UNi_2	

Несмотря на успехи, достигнутые в понимании природы различного рода фаз, образующихся в сплавах, пока еще невозможно предсказать диаграмму состояния для каждой данной системы компонентов. Это происходит потому, что различия свободных энергий, которые определяют устойчивость данной фазы, весьма малы по сравнению со свободными энергиями самих фаз, хотя если за исходные данные взять свободные энергии изолированных атомов, то этого должно быть достаточно для вычисления свободных энергий кристаллических фаз.

Хотя детальные предсказания невозможны, все изложенное выше может служить полезным материалом для определения тех фаз, появление которых можно ожидать в данной металлической системе.

Теплоты образования промежуточных фаз. Некоторые указания о понижении внутренней энергии, которым сопровождается образование различного типа промежуточных фаз, могут быть получены из анализа их теплот образования. В табл. 13 приводятся некоторые данные для различных типов фаз. Они представляют типичные примеры, выбранные из весьма неполных данных, полученных к настоящему времени. Наиболее уди-

ТАБЛИЦА 13. Теплоты образования некоторых промежуточных фаз¹

— H_{298} , ккал/моль			
фаза	ΔH	фаза	ΔH
Фазы Юм-Розери			
CuZn	2,5	AgCd	1,3
Cu ₅ Zn ₈	2,9	Ag ₅ Cd ₈	1,4
CuZn ₃	2,0	AgCd ₃	1,2
Cu ₉ Al ₄	5,4	AgZn	1,7
Cu ₅ Zn ₈	1,4	Ag ₅ Zn ₈	1,9
Cu ₃ Sn	1,8	AgZn ₃	1,3
AlFe	6,1	AlNi	16,0
Ионные соединения			
Mg ₂ Si	19,0	Mg ₂ Sn	18,3
Ковалентные соединения			
BeS	55,9	AlSb	23,0
ZnSe	34,0	TlSb	7,8
ZnTe	28,0	HgTe	3,0
Фазы никель-арсенидного типа			
CoSe	10,0	NiTe	9,0
CoTe	9,0	NiSb	15,8
CoSb	10,0		
Фазы внедрения			
TiC	43,9	NbN	59,0
TiN	80,4	NbC	33,7
ZrN	82,2	Fe ₃ C	-5,4
Фазы Лавеса			
PbAu ₂	1,5		
CaMg ₂	21,3		
CaCd ₂	30,0		

¹ По данным О. Kubaschewski and E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry, N. Y., 1956. (Есть русский перевод: О. Кубашевский и Е. Л. Эванс. Термохимия в металлургии, Металлургиздат, 1959).

вительная особенность этих данных — низкое значение теплот образования фаз Юм-Розери или электронных фаз и очень высокие значения соответствующих величин для некоторых фаз внедрения. Отрицательные значения этой величины для Fe₃C соответствуют тому факту, что эта фаза неустойчива. Существование этой фазы объясняется ее образованием при надлежащих условиях из еще менее устойчивого пересыщенного раствора углерода в железе.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Cottrell. Theoretical Structural Metallurgie, London, 1948. Есть русский перевод: А. Х. Коттрелл. Строение металлов и сплавов, Металлургиздат, 1959.
2. W. Hume-Rothery and G. V. Raynor. The Structure of Metals and Alloy, London, 1954. Есть русский перевод: В. Юм-Розери, Г. В. Рейнор. Структура металлов и сплавов, Metallurgizdat, 1959.
3. C. S. Barrett. Structure of Metals, New-York, 1956. Есть русский перевод: Ч. С. Барретт. Структура металлов, Metallurgizdat, 1948.
4. F. N. Rhines. Phase Diagrams in Metallurgie, New-York, 1956. Есть русский перевод: Ф. Н. Райнз. Диаграммы состояния в металлургии, Metallurgizdat, 1961.
5. G. V. Raynor. Progress in the Theory of Alloys, Ch. 1 in Progress in Metal Physics 1, London, 1949.

СТРУКТУРНО НЕЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

3.1. Классификация свойств

Идеальная кристаллическая фаза состоит из совокупности правильно располагающихся в пространстве атомов. В среднем они занимают позиции, получающиеся повторным переносом (трансляцией) узлов элементарной решетки. Определяемые таким образом положения атомов являются средними: атомы неизменно пребывают в состоянии теплового движения и колеблются вокруг некоторой средней позиции.

Многие свойства подобной совокупности атомов можно рассчитать или оценить. Но если отдельные свойства реальных кристаллов поддаются хотя бы приближенному определению на этой основе, то существуют и такие свойства, для оценочной характеристики которых требуются совершенно иные отправные предпосылки. Можно полагать, что свойства подобного рода, называемые структурно чувствительными, определяются теми или иными несовершенствами структуры кристаллов, тогда как свойства первого рода (структурно нечувствительные) характерны для совершенного кристалла и вследствие дефектности строения меняются слабо.

На этой основе в табл. 14 классифицируются различные свойства инженерного значения. Важное различие между двумя этими категориями свойств заключается в следующем. Если структурно нечувствительные свойства являются строго определенными для той или иной фазы, то свойства структурно чувствительные зависят не только от состава и кристаллической структуры материала, но и от мелких структурных особенностей, возникших на протяжении всей предыстории образца. Таким образом, структурно чувствительные свойства характеризуют конкретный образец материала, тогда как свойства структурно нечувствительные характеризуют сам материал. Разные образцы одного и того же материала обладают по сути дела одинаковыми структурно нечувствительными свойствами; в то же время «одинаковость» структурно чувствительных свойств достигается только равноценной обработкой образцов.

При последующем рассмотрении структурно нечувствитель-

ТАБЛИЦА 14. Структурно чувствительные и структурно нечувствительные свойства

Категория свойств	Свойства	
	структурно нечувствительные	структурно чувствительные
Механические	Плотность Модули упругости	Сопротивление разрушению Пластичность
Термические	Тепловое расширение Температура плавления Теплопроводность Удельная теплоемкость Лучеиспускающая способность	
Электрические	Сопротивление (металлическое) Электрохимический потенциал Термоэлектрические свойства	Сопротивление (полупроводниковое и при низких температурах)
Магнитные	Парамагнитные и диамагнитные свойства	Ферромагнитные свойства (в том числе и магнитострикция)
Оптические Ядерные	Отражательная способность Поглощение излучений	

ных свойств будут отмечены физические параметры, от которых зависят эти свойства, без попыток их вычисления. Последнее составляет задачу скорее физики твердого тела, чем физического металловедения.

3.2. Структурно нечувствительные свойства

Плотность элементов. Плотность того или иного кристалла можно вычислить по массе атомов с учетом геометрии кристаллографической решетки. Последнюю можно в этих целях охарактеризовать объемом элементарной ячейки решетки и числом образующих ее атомов. Эти два параметра зависят в свою очередь от вида решетки (г. ц. к., о. ц. к. и т. д.) и величины ионного радиуса, характерного для решетки рассматриваемого типа. Речь об этом уже шла на стр. 46. Плотность элементов указана в табл. 15.

Изменение объема при плавлении. На практике очень важно знать, как при расплавлении и затвердевании изменяется объем вещества. Это — структурно нечувствительное свойство, поскольку оно выражает разность плотностей жидкой и твер-

ТАБЛИЦА 15. Плотность некоторых элементов

Элемент	Плотность, г/см ³	Элемент	Плотность, г/см ³
Алюминий	2,699	Ниобий	8,57
Барий	3,5	Олово	7,30
Бериллий	1,82	Осмий	22,5
Бор	2,3	Палладий	12,0
Висмут	9,80	Платина	21,45
Вольфрам	19,	Радий	5,0
Галлий	5,91	Рений	20,0
Германий	5,36	Родий	12,44
Железо	7,87	Ртуть	13,55
Золото	19,32	Рубидий	1,53
Индий	7,31	Рутений	12,2
Иридий	22,5	Свинец	11,34
Кадмий	8,65	Серебро	10,49
Калий	0,86	Стронций	2,6
Кальций	1,55	Сурьма	6,62
Кобальт	8,9	Тантал	16,6
Кремний	2,33	Титан	4,54
Литий	0,53	Торий	11,5
Магний	1,74	Углерод (графит)	2,22
Марганец	7,43	Уран	18,7
Медь	8,96	Хром	7,19
Молибден	10,2	Цезий	1,9
Мышьяк	5,73	Церий	6,9
Натрий	0,97	Цинк	7,13
Никель	8,9	Цирконий	6,5

дой фаз при температуре плавления. Некоторые данные об изменении объема при плавлении приводятся в табл. 16.

ТАБЛИЦА 16. Изменение объема при плавлении [1]

Элемент	Изменение объема, %	Элемент	Изменение объема, %
Литий	+1,65	Ртуть	+ 3,7
Натрий	+2,5	Алюминий	+ 6,0
Калий	+2,55	Галлий	- 3,2
Рубидий	+2,5	Теллур	+ 3,2
Цезий	+2,6	Кремний	-12,0
Медь	+4,15	Германий	-12,0
Серебро	+3,8	Олово	+ 2,8
Золото	+5,1	Свинец	+ 3,5
Магний	+4,1	Сурьма	- 0,95
Цинк	+4,2	Висмут	- 3,55
Кадмий	+4,7		

Плотность сплавов. Плотность твердого раствора замещения отличается от плотности чистого металла по двум причинам: 1) вследствие изменения средней массы атомов; 2) из-за изменения периода решетки. Если бы период решетки оставался при сплавлении без изменения, то вычислить плотность твердого раствора было бы просто. Но период решетки, как правило, изменяется, обычно увеличиваясь, когда более крупный атом замещает атом меньших размеров и наоборот. С достаточной степенью приближения можно считать, что период решетки твердого раствора изменяется пропорционально концентрации, выраженной в атомных процентах. Это — закон Вегарда.

Примесь (растворенное вещество) оказывает на период решетки двоякое воздействие: во-первых, воздействие геометрического порядка — крупный атом вызывает расширение решетки, а мелкий — ее сжатие; во-вторых, электронное воздействие — примесь, увеличивающая или уменьшающая число валентных электронов на атом, расширяет или сжимает решетку. Измеряемый период решетки представляет среднюю величину, так как искажение решетки атомами примеси имеет предположительно весьма ограниченный местный характер. Более сложное положение возникает, когда объем элементарной ячейки нельзя выразить единственным периодом решетки. Так обстоит дело, например, в случае гексагональной плотноупакованной решетки. В подобных случаях оба периода изменяются обычно непропорционально и их отношение (c/a) является функцией концентрации. Это объясняется малой симметричностью зон Бриллюэна.

Твердые растворы внедрения. Период решетки кристалла растворителя при внедрении атомов примеси (в междоузлия)

ТАБЛИЦА 17. Изменение плотности при внедрении атомов в решетку

Состав	Плотность, г/см ³
Fe	7,874
Fe + 0,06% C	7,871
Fe + 0,23% C	7,859
Fe + 0,43% C	7,844
Fe + 1,22% C	7,830

всегда возрастает, тогда как плотность может при этом и возрастать и убывать в зависимости от соотношения между периодом решетки и массой растворяемых атомов. Междоузельная примесь изменяет плотность незначительно. Отдельные примеры приводятся в табл. 17.

3.3. Упругие свойства

Константы упругости. Упругие свойства определяются величиной силы, необходимой для того, чтобы создать в геометрической форме образца единичное изменение, и выражаются отношением напряжения к возникающей деформации.

В наипростейшем случае упругость характеризуется угловым коэффициентом (тангенсом угла наклона) «результатирующей» кривой вблизи точки E (см. рис. 13). В большинстве случаев степень возможного отклонения от точки E , не сопровождающегося постоянным изменением относительного положения атомов, столь мала, что кривая *сила — межатомное расстояние* заметным образом не отклоняется от прямой. В таких случаях соблюдается закон Гука. Правда, недавно удалось установить, что в отдельных исключительных случаях упругая деформация может быть столь большой, что закон Гука заметно нарушается. Это наблюдается при деформациях более 1%.

Важная особенность отклонения упругого поведения кристалла от идеально простой модели, изображенной на рис. 13, — *анизотропия*. Даже в кристаллах наивысшей симметрии (т. е. с кубическими решетками) величина модулей упругости зависит от направления в кристалле, в котором их измеряют. Охарактеризовать полностью упругие свойства кристалла можно следующим образом. Всякую приложенную силу можно разложить на нормальные (растягивающие) составляющие (компоненты), параллельные трем осям кристалла, и касательные составляющие (компоненты сдвига) в трех плоскостях, определяемых парами осей. Подобным же образом результирующую деформацию можно разложить на три нормальные и три сдвиговые деформации. В общем случае всякая составляющая напряжения несколько изменяет любую составляющую деформации, а связь между любой составляющей напряжения и любой составляющей деформации представляет собой упругий коэффициент кристалла. Если обозначить нормальные напряжения через X_x , Y_y и Z_z , касательные напряжения через X_y , Y_z и Z_x , нормальные деформации через e_{xx} , e_{yy} и e_{zz} и, наконец, сдвиговые деформации через e_{xy} , e_{yz} и e_{zx} , то создаваемая заданным напряжением деформация охарактеризуется следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}
 e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y \\
 e_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + \dots \\
 e_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + \dots \\
 e_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}X_y + \dots \\
 e_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + \dots \quad \dots S_{56}X_y \\
 e_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + \dots \quad \dots S_{66}X_y
 \end{aligned}$$

Здесь $S_{11} \dots$ — упругие коэффициенты. Если вычислить величину *напряжения*, необходимого для создания заданной *деформации*, то можно получить ряд *модулей* упругости C_{11}, \dots . Поскольку $S_{12} = S_{21}$ и т. д., постольку существует 21 независимый упругий коэффициент. Здесь рассматривается самый общий случай. Для кристаллов высокой симметрии число этих коэффициентов уменьшается. Так, для кубической решетки их остается 3, а для гексагональной 5.

Практически нужные константы упругости, а именно модуль Юнга, модуль сдвига и модуль объемной упругости (модуль вестороннего сжатия), можно вычислить по упругим коэффициентам следующим образом:

$$\text{Модуль Юнга} = 1/[S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - 1/2 S_{44})(\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2)].$$

$$\text{Модуль сдвига} = 1/[S_{44} + 4(S_{11} - S_{12} - 1/2 S_{44})(\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2)].$$

$$\text{Модуль объемной упругости} = 1/3[(S_{11} + 2S_{12})].$$

Отсюда следует, что величины модуля Юнга и модуля сдвига зависят от направления, в котором их измеряют. Эти направления характеризуются косинусами углов α, β и γ , образуемых осью напряжения с главными кристаллографическими осями.

Как видно из этих формул, степень и знак анизотропии модуля Юнга и модуля сдвига зависят от величины выражения $(S_{11} - S_{12} - 1/2 S_{44})$. Если это выражение положительно, модуль Юнга имеет максимальную величину в направлении $\langle 111 \rangle$ и минимальную в направлении $\langle 100 \rangle$. Если же это выражение равно нулю, то материалу присуща изотропная упругость.

ТАБЛИЦА 18. Модуль Юнга и модуль сдвига для некоторых металлов

Металл	Модуль Юнга $\times 10^{-3}$, кг/мм ²			Модуль сдвига $\times 10^{-3}$, кг/мм ²		
	максимально	минимально	для поликристаллических образцов	максимально	минимально	для поликристаллических образцов
Алюминий	7,7	6,37	7,0	2,87	2,45	2,73
Медь	19,63	6,79	11,27	9,73	3,15	4,62
Серебро	11,69	4,34	7,28	4,48	1,96	2,94
Свинец	3,92	1,12	1,61	1,47	0,49	0,63
Железо	28,84	13,44	21,0	11,83	6,09	8,4
Вольфрам	39,55	39,55	39,55	15,4	15,4	15,4
Магний	5,18	4,41	4,41	1,82	1,68	1,75
Цинк	12,6	3,5	11,15	4,97	2,8	3,92
Кадмий	8,26	2,87	5,04	2,52	1,82	1,96
Олово	8,68	2,66	4,62	1,82	1,05	1,68

Приводимые в табл. 18 данные об упругих свойствах некоторых металлов представляют собой предельные значения модуля Юнга и модуля сдвига для монокристаллов этих металлов и средние их значения для поликристаллического металла.

Как будет показано ниже, модуль Юнга любого материала не зависит от того, измеряли его при растяжении или при сжатии. Иногда пишут, что эти значения различаются. Тщательно проводившиеся измерения показали, что подобные утверждения ошибочны и обусловлены либо неупругим поведением материала, либо использованием для испытаний неодинаковой аппаратуры.

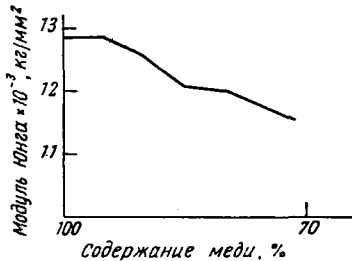


Рис. 54. Зависимость модуля Юнга от состава для твердых растворов цинка в меди

Упругие свойства поликристаллического металла. Однофазные сплавы. Упругие свойства однофазного сплава, состоящего из многих кристаллитов¹, можно вычислить по свойствам монокристаллов, если этот сплав считать изотропным. Это предполагает хаотичное распределение кристаллитов по направлению. Измеренные значения этих упругих констант, приводимые в табл. 18, хорошо согласуются с расчетными значениями, полученными в предположении хаотичного распределения кристаллитов по направлению.

По своим упругим свойствам твердые растворы и промежуточные фазы отличаются от чистых металлов.

На рис. 54 показано, как модуль Юнга α -латуни (твердый раствор цинка в меди) изменяется в зависимости от состава

Многофазные сплавы. Инженеру важно иметь в своем распоряжении материал с как можно большей величиной отношения модуля Юнга или модуля сдвига к плотности. Этим объясняются усиленные попытки добиться повышения этих величин. В случае стали большая анизотропия железа подсказывает возможность извлечь пользу из преимущественной ориентированности зерен (ее создание сопряжено с серьезными трудностями технического порядка). Для алюминиевых сплавов перспективнее добиваться повышения модулей упругости увеличением содержания промежуточных фаз с большой величиной этих модулей. Данные табл. 19 показывают, чего можно до-

¹ Автор говорит «crystals», но поскольку в поликристаллическом металле кристаллы имеют неправильные внешние очертания, при переводе они названы кристаллитами. *Прим. пер.*

ТАБЛИЦА 19. Модуль Юнга для некоторых алюминиевых сплавов [2]

Легирующие добавки, %						Модуль Юнга $кг/мм^2 \times 10^{-3}$
Ni	Si	Cu	Mn	Cr	V	
—	5,0	—	—	—	—	7,07
—	10,25	—	—	—	—	7,56
—	15,0	—	—	—	—	7,84
—	21,3	—	—	—	—	7,98
—	12,7	—	4,16	1,07	—	8,82
—	—	4,46	3,76	0,90	—	7,98
—	—	8,43	—	—	0,88	7,39
1,12	—	—	9,45	—	—	8,75
8,36	—	—	—	—	1,01	8,23
15,8	13,4	—	—	—	—	9,38

биться подобным путем. Но здесь надо отметить, что при таком повышении модулей Юнга и сдвига некоторые другие не менее важные свойства сплавов сильно ухудшаются.

3.4. Температура плавления

Чистые металлы. Температурой плавления кристалла называется такая температура, при которой он находится в равновесии со своей жидкой фазой. В гл. 2, когда речь шла о твердой и жидкой фазах чистого металла, эта равновесная температура обозначалась T_p . Условие такого равновесия, выведенное на стр. 32 гласит, что

$$\ln(B_a/B_b) = (Q_a - Q_b)/kT_p.$$

В рассматриваемом нами сейчас случае величина B определяется коэффициентом упаковки, частотой колебаний и геометрическим фактором для каждой фазы. Наиболее важный параметр из них — коэффициент упаковки. Он одинаков для всех жидкостей и должен иметь для конкретной кристаллической структуры определенное значение. Поэтому отношение B_a/B_b , так же как и величина $(Q_a - Q_b)/kT$, должно быть для данной кристаллической структуры постоянным. Величина $Q_a - Q_b$ представляет собой разницу между приходящимися на каждый атом значениями внутренней энергии в жидкой и кристаллической фазах и, следовательно, равна скрытой теплоте плавления $L_{пл}$. Таким образом, для определенной кристаллической структуры отношение $L_{пл}/kT$ — величина постоянная. Отсюда $L_{пл} = pT_p$, где p — постоянная, зависящая только от структуры. На рис. 55 иллюстрируется взаимосвязь между T_p и $L_{пл}$ для металлов.

Сплавы. Линии солидуса и ликвидуса определяют на диаграмме состояния область «температур плавления» двойного сплава. Для тройного же сплава ликвидус и солидус представляют собой поверхности, а в случае систем с еще большим числом компонентов изобразить их геометрически уже не удастся. Данные для этих равновесных состояний, равно как и для дру-

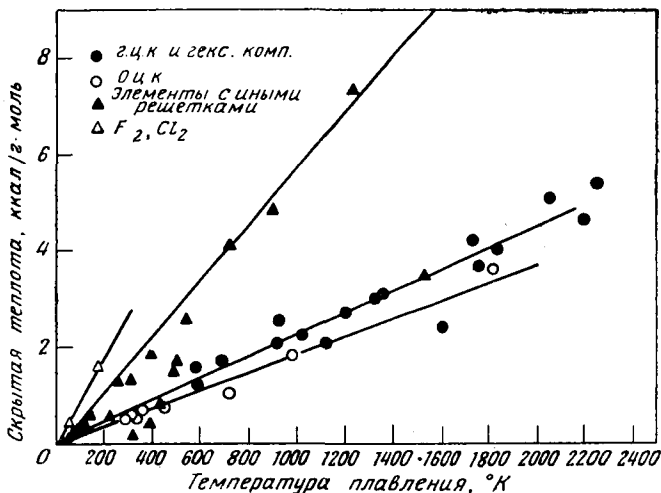


Рис. 55. Скрытая теплота и абсолютная температура плавления различных элементов

гих участков диаграммы, принадлежат к категории структурно нечувствительных характеристик. Это вытекает из определений, охватываемых понятием диаграмма состояния. Сами же фазы, фактически образующиеся после некоторой последовательности явлений, могут и не быть характерными для равновесия.

3.5. Тепловое расширение

Изменение межатомного расстояния в зависимости от температуры. При рассмотрении (стр. 43) сил, действующих между атомами, не учитывалось тепловое движение. Для учета влияния температуры можно предположить, что атомы находятся не в покое, а колеблются вокруг своего среднего положения. Рассмотрим, отражается ли это движение на силах, определяющих величину межатомного расстояния, на котором эти силы уравниваются. Если бы взаимосвязь между результирующей силой и расстоянием на рис. 3 (см. 2.3) носила строго

линейный характер, то величина средней по времени силы, действующей на колеблющийся атом, должна была бы равняться силе действия на покоящийся атом. Но как видно из рис. 3, результирующая кривая может считаться прямолинейной только в очень узком интервале (закон Гука соблюдается для смещения приблизительно на 0,1%, но не на 1%). Амплитуда же теплового движения достигает при температуре плавления около 12% межатомного расстояния, убывая с понижением температуры. Поэтому она отвечает тому диапазону расстояний, на котором кривая *сила — расстояние* не прямолинейна и с уменьшением межатомного расстояния идет все *круче* (т. е. сила возрастает быстрее смещения), а по мере удаления атомов один от другого становится *более пологой*. Таким образом, влияние колебаний, если его усреднить за целый период, сводится к большему увеличению сил отталкивания, чем сил притяжения. Значит, среднее расстояние между центрами соседних атомов должно быть тем больше, чем выше температура, а это и есть тепловое расширение.

Кубический кристалл при нагревании расширяется равномерно (изотропно). Следовательно, для характеристики теплового расширения кристаллического вещества с кубической структурой при заданной температуре достаточно одного параметра. Им служит коэффициент линейного теплового расширения α , характеризуемый выражением

$$l = l_0(1 + \alpha T),$$

где l_0 и l — длина при температурах a и $a + T$. Во многих случаях в качестве температуры a выбирают комнатную температуру.

Кристаллы с некубической решеткой часто расширяются при нагревании неравномерно (анизотропно), так что их тепловое расширение характеризуется двумя или тремя параметрами.

Взаимосвязь между тепловым расширением и температурой плавления. Коэффициент теплового расширения связан со скрытой теплотой плавления и температурой плавления следующим образом. Как установлено, равновесная абсолютная температура довольно точно пропорциональна скрытой теплоте плавления (на атом) для любой гранецентрированной кубической структуры и приблизительно пропорциональна для всех металлов. Следовательно, плавление наступает тогда, когда величина энергии теплового движения kT становится равной определенной доле скрытой теплоты плавления.

Скрытая теплота плавления пропорциональна скрытой теплоте испарения, а последняя в свою очередь представляет собой работу, затрачиваемую на удаление атомов из кристалла

на расстояние, при котором они уже не взаимодействуют. Схематически она изображена на рис. 56 заштрихованной площадью. На этой диаграмме амплитуда теплового движения показана в виде отрезка AB . Если кривая зависимости силы от расстояния одинакова для разных кристаллов, то амплитуда AB при температуре плавления должна составлять какую-то постоянную долю межатомного расстояния. Как показывают измерения, для многих кристаллов эта доля составляет около 12%. Это значение должно приблизительно отвечать одному и тому же полному тепловому расширению при нагревании от абсолютного нуля до температуры плавления независимо от величины последней. Поэтому тепловое расширение на каждый градус должно изменяться обратно пропорционально температуре плавления. В табл. 20 приводятся некоторые данные о температуре плавления и тепловом расширении металлов.

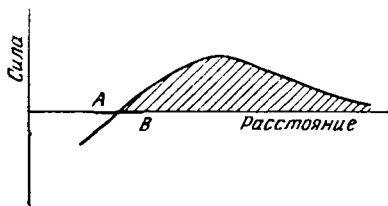


Рис. 56. Амплитуда теплового движения (AB) в сопоставлении с кривой сила — межатомное расстояние

дятся некоторые данные о температуре плавления и тепловом расширении металлов. Как видно из этой таблицы, если не считать отдельных значений, отклоняющихся, вероятно, благодаря неточности их определения, для металлов с решеткой гранецентрированного куба наблюдается довольно хорошее соответствие. Кальций претерпевает фазовое превращение; фаза, для которой измеряют температуру плавления, не является той фазой, для которой дается коэффициент расширения. Для металлов с компактной гексагональной решеткой столь хорошего соответствия не существует, вероятно, из-за их анизотропности и обусловленного ею разброса значений α . Для цинка приведены крайние значения. Металлы с решеткой объемноцентрированного куба подразделяются на две категории: щелочные металлы с довольно высокими значениями, обусловленными, по-видимому, тем, что эти металлы обладают «мягким» строением (см. стр. 44), и переходные металлы, которые по своему коэффициенту теплового расширения сопоставимы с металлами, обладающими решеткой гранецентрированного куба. У всех металлов с менее плотно упакованными решетками, если не считать марганца, который до расплавления претерпевает фазовое превращение, коэффициенты теплового расширения имеют сравнительно с температурой плавления малую величину.

Аномальное тепловое расширение. Известен ряд случаев, когда тепловое расширение не подчиняется только что рассмотренной простой закономерности.

ТАБЛИЦА 20. Взаимосвязь между температурой плавления и тепловым расширением

Тип решетки	Металл	Температура плавления °К	$\alpha \times 10^4, \text{ см/см} \cdot ^\circ\text{C}$	$\alpha \times T_{\text{пл}} \times 10^4$
Г. ц. к.	Медь	1356	16,5	22,5
	Серебро	1233	19,7	18,9
	Золото	1336	16,2	18,8
	Платина	2046	8,9	18,3
	Иридий	2727	6,8	18,6
	Родий	2239	8,3	18,3
	Палладий	1827	11,8	21,5
	Алюминий	933	23,9	22,3
	Никель	1728	13,3	23,0
	Кальций *	1123	22,0	25,0
	Свинец	600	29,3	17,6
	Торий	2073	11,1	21,2
Гекс. комп.	Кадмий	594	29,3	17,8
	Цинк	692	15,0	10,4
			61,8	42,5
	Магний	923	26,0	23,1
	Бериллий	1553	12,4	15,8
	Кобальт	1768	12,3	21,7
	Осмий	2973	4,6	13,7
	Теллур *	573	11,1	21,2
	Титан *	2193	8,5	18,6
Цирконий *	2023	5,0	10,2	
О. ц. к.	Литий	459	56	25,6
	Натрий	371	71	25,2
	Калий	336	83	25,2
	Рубидий	312	90	28,0
	Цезий	301	97	29,2
	Ванадий	2005	7,8	15,7
	Хром	2163	6,2	13,2
	Железо *	1612	11,7	18,8
	Ниобий	2688	71	19,0
	Молибден	2898	4,9	14,2
	Тантал	3269	6,5	21,2
	Вольфрам *	3783	4,3	16,3
Прочие	Сурьма	903	9,0	8,1
	Висмут	793	13,3	10,5
	Галлий	303	18,0	5,5
	Индий	429	33,0	14,1
	Олово	504	23,0	11,6
	Марганец *	1518	22,0	33,5

Примечания: 1. Звездочкой отмечены элементы, у которых в интервале от комнатной температуры до температуры плавления существует аллотропическое превращение.

2. Г. ц. к. — границентрированная кубическая решетка; гекс. комп. — гексагональная компактная; о. ц. к. — объемноцентрированная кубическая.

Тепловое расширение урана. При комнатной температуре кристаллический уран (α -уран) имеет ромбическое строение, характеризующееся сильной анизотропией. И хотя его коэффициент объемного расширения не относится к категории аномальных, один из его трех линейных коэффициентов имеет отрицательную величину ($\alpha_1 = 33 \cdot 10^{-6}$; $\alpha_2 = -6,5 \cdot 10^{-6}$; $\alpha_3 = 17 \cdot 10^{-6}$).

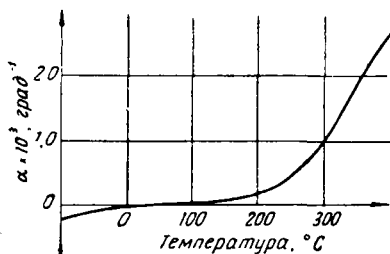


Рис. 57. Тепловое расширение инвара

Инвар. При рассмотрении строения и свойств кристаллов до сих пор учитывались только электростатические силы взаимодействия между атомами и электронами, из которых состоит кристалл. По тем или иным причинам иногда приходится рассматривать явления, обусловленные наличием у атомов некоторых металлов магнитных моментов. В большинстве случаев всякому

электрону на определенной орбите соответствует другой электрон с противоположным спином, так что фактически магнитные поля взаимно нейтрализуются. Однако в случае железа, никеля, кобальта, марганца и гадолиния в 3s-оболочке существует непарный электрон, благодаря чему их атомы обладают магнитными моментами.

Благодаря взаимодействию этих магнитных моментов спины стремятся занять определенное положение по отношению один к другому, так что атомы воздействуют один на другой силами магнитной природы, если тепловое движение не нарушает правильного расположения осей спинов. Температура, при которой исчезает их упорядоченное расположение, называется точкой Кюри. При этой температуре внешнее ферромагнитное воздействие сходит на нет. В случае железа одно из проявлений действия межатомных магнитных сил сводится к изменению величины равновесного межатомного расстояния. Когда спины выстраиваются в определенном порядке, это расстояние *возрастает* из-за отталкивания одноименных магнитных полюсов.

Если тот или иной сплав нагревать от температуры ниже точки Кюри до какой-то температуры выше этой точки, то он при нагревании должен обычно расширяться, но на это расширение налагается сжатие, создаваемое нарушением правильного расположения осей спинов. Таким образом, в зависимости от состава сплава его общее тепловое расширение в интервале вокруг точки Кюри может быть положительным, нулевым или отрицательным. Примером такого сплава служит инвар, состоящий из 63% Fe и 36% Ni. Кривая теплового расширения инвара воспроизводится на рис. 57.

3.6. Магнитные свойства

Ферромагнитные свойства обусловлены, как это уже отмечалось в предшествующем разделе, существованием в атомах определенных элементов непарного электрона.

Величина приходящегося на один атом магнитного момента представляет функцию всей совокупности наличных атомов. Взаимодействие между атомами, которое упорядочивает расположение спинов, зависит от состава сплава, поскольку им определяется расстояние между ферромагнитными ионами в равновесных условиях. В зависимости от этого расстояния магнитные моменты всех атомов могут быть параллельными. В этом случае кристалл *ферромагнитен*. Спины могут располагаться поочередно в противоположном направлении. Тогда магнитные силы вне атома не проявляются, благодаря чему такой материал должен быть *антиферромагнитным*.

Максимальное намагничивание достигается в том случае, если спины всех атомов располагаются одинаково. Таким образом, *магнитное насыщение* является структурно нечувствительным свойством. Однако фактическая интенсивность намагничивания, создаваемая внешним полем или существующая при отсутствии такого поля, зависит от тонкой структуры кристаллитов, о чем речь пойдет в гл. 5.

3.7. Электрические свойства

Электрический ток в металлах представляет собой движение электронов. В случае металлического проводника ограничений в отношении энергии электронов не существует, так что в совершенной решетке кристалла перемещающиеся электроны не должны встречать противодействия. Но это справедливо лишь при полном отсутствии теплового движения, так как тепловое колебание атомов означает мгновенное нарушение совершенной периодичности. Следовательно, действительное электросопротивление имеет возрастающую с нагревом составляющую как прямое следствие теплового движения. Эта составляющая — структурно нечувствительная характеристика. В случае идеальной кристаллической решетки чистого металла электросопротивление состоит только из этой составляющей. Всякое нарушение периодичности создает другую составляющую сопротивления. На эту составляющую приходится главная доля электросопротивления при низких температурах. Она известна под названием остаточного сопротивления.

Подобно тепловому расширению удельное электрическое сопротивление в кристаллах кубического строения изотропно,

но приобретает заметно выраженную анизотропность в кристаллах с гексагональной и другими некубическими решетками. Удельное электрическое сопротивление при обычных температурах сильно зависит от присутствия растворенного вещества и второй фазы. Например, удельное электросопротивление довольно чистого алюминия составляет приблизительно $2,68 \text{ мком} \cdot \text{см}$, а добавка примесей в количестве $0,5\%$ повышает его величину до $2,80 \text{ мком} \cdot \text{см}$. Добавка магния в количестве $2,25\%$ повышает величину удельного электросопротивления алюминия до $5,3 \text{ мком} \cdot \text{см}$.

Все металлы имеют положительный температурный коэффициент электросопротивления, потому что это сопротивление с удалением электронов от положительных ионов при тепловом движении возрастает. Однако температурный коэффициент сильно зависит от состава и имеет для некоторых сплавов чрезвычайно малую величину. Как правило, с ростом величины электрического сопротивления его температурный коэффициент убывает, видимо, вследствие того, что атомы растворенного вещества и примеси действуют так же, как и тепловое движение, благодаря чему эффективность подобного воздействия постепенно ослабевает.

Из других электрических свойств важную роль играют термоэлектрические свойства, используемые в термопарах, и зависимость электросопротивления от упругой деформации, на чем основано устройство электрических датчиков сопротивления.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Goldman, The Science of Engineering Materials, New-York, 1957.
 2. W. Boas, J. K., Mackenzie, Anisotropy in Metals, Ch. 3 in Progress in Metal Physics 2, London, 1950.
-

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

4.1. Типы дефектов

В настоящей главе рассматриваются геометрические возможности искажения идеальной решетки кристалла, как это было определено на стр. 34. Можно было бы думать, что предельным случаем несовершенного кристалла является жидкость. Однако оказывается, еще задолго до превращения твердого тела в жидкость наступает такое предельное состояние, которое характеризует максимально допустимую степень несовершенства кристаллического твердого тела. В этом предельном случае кристаллическое строение все еще различимо, а энергия решетки возрастает всего на несколько процентов скрытой теплоты плавления. Это позволяет говорить о «несовершенных кристаллах» как об агрегатах атомов, которые сохраняют с очень незначительными изменениями кристаллическое строение и все структурно нечувствительные свойства.

Все возможные типы дефектов (несовершенств) можно подразделить с чисто геометрической точки зрения на точечные, линейные и поверхностные¹. Дефекты можно также классифицировать как термодинамически устойчивые и неустойчивые. Термодинамически устойчивые дефекты возникают в тех случаях, когда прирост энтропии благодаря противодействию искажению решетки уравнивает и даже превышает прирост внутренней энергии, обусловленный этим искажением. Равновесное содержание таких дефектов возрастает с повышением температуры, причем фактическое содержание может и не совпадать с равновесным.

Неустойчивыми называются такие дефекты, которые увеличивают свободную энергию. В равновесных условиях никаких неустойчивых дефектов существовать не может. Наличие таких дефектов представляет собой такое отклонение от равновесия, существование и масштабы которого обусловлены предысторией кристалла. Вопрос о *происхождении* дефектов рассматри-

¹ По другой терминологии — нульмерные, одно- и двумерные. *Прим. ред.*

вается в последующих главах; здесь же характеризуются только их геометрические особенности.

Так как в настоящей книге рассматриваются прежде всего металлы, сосредоточим внимание на типах дефектов, связанных с положением атомов в решетке, а не с распределением в ней положительных и отрицательных зарядов.

4.2. Точечные дефекты

Возможные точечные дефекты делятся на следующие: 1) вакансии в решетке; 2) атомы в междоузлиях; 3) замещающие атомы; 4) сложные точечные дефекты.

Вакансии в решетке. Некоторая часть всех мест в решетке остается в кристалле, находящемся в условиях теплового равновесия, незанятой, так как увеличение энергии благодаря наличию вакансий компенсируется приростом энтропии, обусловленным разупорядоченностью структуры.

Обозначим энергию, требующуюся для перемещения атома из кристалла на его поверхность, через E_s . Тогда прирост внутренней энергии U , обусловленный наличием n вакансий, выразится произведением nE_s .

Прирост энтропии можно подсчитать следующим способом. Из общего числа N атомов в кристалле n атомов можно извлечь $N!/[N-n]!n!$ различными способами. Поэтому энтропия S , обусловленная наличием n вакансий в кристалле, содержащем N мест, характеризуется следующим выражением:

$$S = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}.$$

Создаваемое этими вакансиями изменение свободной энергии определяется соотношением

$$F = U - TS = nE_s - kT \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}.$$

Пользуясь обычными приближенными выражениями, можно записать, что

$$F = nE_s - kT [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n].$$

Отсюда $\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = E_s - kT \ln \frac{N-n}{n}$.

Условие равновесия сводится к отысканию минимума величины F , что равнозначно условию

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0 \text{ или } \ln \frac{n}{N-n} = -\frac{E_s}{kT}.$$

Если n мало по сравнению с N , то это соотношение приводится к следующему виду:

$$n = N \exp(-E_s/kT).$$

Если взять для E_s значение 1 эв, то при температуре 1000 °К величина отношения n/N составит приблизительно 10^{-5} . Это означает, что на 100 000 мест в решетке существует приблизительно одна вакансия. На рис. 58 изображена экспериментальная кривая экспоненциального изменения величины n/N (т. е. концентрации вакансий) от температуры для меди. Выбор для E_s значения 1 эв поддается некоторыми косвенными экспериментальными данными. Надо полагать, что серьезной ошибки при таком выборе допущено не будет.

Фактическое содержание вакансий может намного различаться от равновесного значения. Если температура изменяется, смещая при этом и равновесное содержание, то может потребоваться много времени для того, чтобы число вакансий опять достигло равновесного значения. Избыток вакансий можно создать и многими иными способами, о чем речь пойдет в соответствующих местах книги.

Изложенные выше рассуждения предполагают возможность изменения содержания вакансий в кристалле, т. е. возможность их введения или выведения из него. Наипростейшим процессом такого перемещения является переход атома в соседнее неза занятое место, что равнозначно обмену местами между атомом и вакансией. Последовательность подобных «перескоков» равнозначна перемещению вакансии внутри кристалла.

Более обстоятельно вопрос о частоте перескоков, связи последних с температурой и прочими условиями, рассматривается в гл. 6.

Атомы в междоузлиях. Не исключено, что атом из своего места в решетке может переместиться в пространство между ее узлами. Надо полагать, что энергия, например, атома меди, находящегося между узлами в кристалле меди, столь велика, что самопроизвольно подобное перемещение случается крайне редко. Это объясняется тем, что в решетке гранцентрированного куба пространство между узлами очень мало по сравнению с размерами атома, благодаря чему внедрение туда избыточного атома сопровождается очень большим местным искажением решетки. Однако необходимая для подобного искажения решетки энергия существует при пластической деформации или

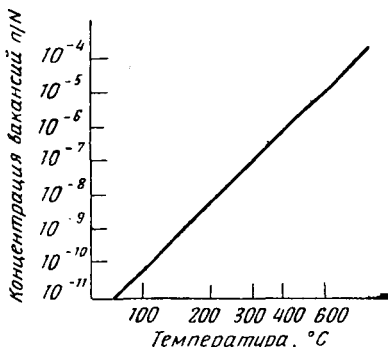


Рис. 58. Равновесное содержание вакансий для меди в функции температуры

при столкновении атомов с частицами высокой энергии («радиационное повреждение»).

Как уже отмечалось (см. стр. 63), твердый раствор внедрения образуется только тогда, когда атомы растворимого вещества по своим размерам много меньше атомов растворителя и когда их равновесная концентрация мала. Есть несколько важных случаев, рассматриваемых в гл. 8, когда возникает возможность очень значительного повышения концентрации растворенного вещества. Это относится к решеткам с компактной упаковкой атомов.

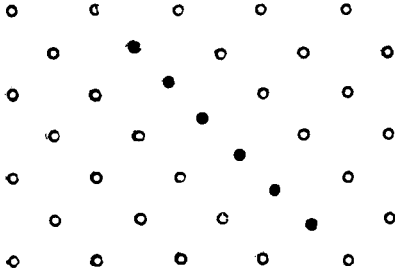


Рис. 59. Уплотненная цепочка атомов (краудион)

В частном случае щелочных металлов избыточный атом может внедриться в цепочку атомов, центры которых лежат в направлении плотной упаковки $\langle 110 \rangle$. Это равнозначно смещению атомов только

вдоль одной цепочки, причем настолько, насколько это нужно для внедрения лишь одного избыточного атома. Схематически картина подобного внедрения изображена на рис. 59. В кристаллах более «свободного» типа, как, например, в алмазно-кубических решетках, пространство между узлами решетки относительно больше, что повышает вероятность внедрения более крупных атомов между узлами. Надо полагать, что атомы меди растворяются в кремнии, например путем внедрения.

Замещающие атомы. Замещение в решетке кристалла своего атома каким-либо атомом иной природы образует дефект особого рода. Условия образования твердых растворов замещения были рассмотрены в гл. 2.

Сложные точечные дефекты. Имеются некоторые основания полагать, что в металлах могут быть устойчивыми сочетания двух или нескольких видов вакансий и что вакансии вкуче с растворимым атомом (внедрения или замещения) способны образовывать устойчивую пару. Существование подобных «сложных точечных дефектов» твердо не установлено, но рассматривается как весьма вероятное.

4.3. Линейные дефекты

Дислокации. Хотя вдоль какой-нибудь линии или на плоскости могут существовать несколько точечных дефектов, в их геометрии нет ничего такого, что заставляло бы их располагаться именно таким образом. Они способны существо-

вать и перемещаться независимо один от другого. Они остаются точечными дефектами даже тогда, когда выстраиваются в ряд или располагаются в определенном порядке на той или иной плоскости. С другой стороны, линейные дефекты способны существовать лишь тогда, когда они имеют одномерную протяженность.

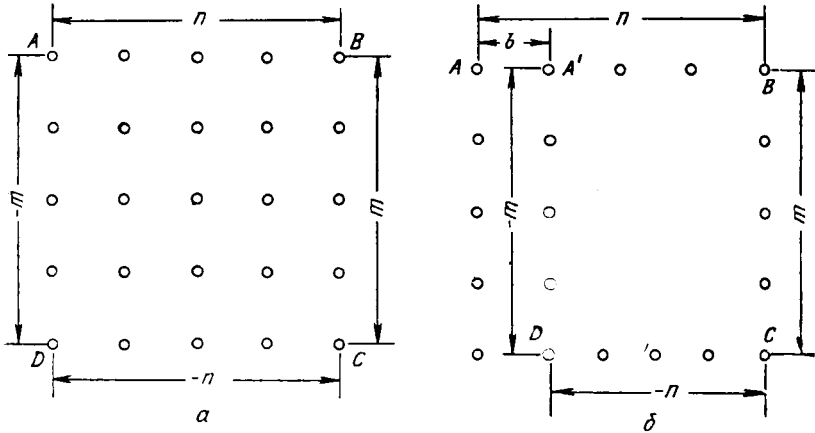


Рис. 60. Замкнутый контур, соответствующий совершенному кристаллу (а) и незамкнутый контур, соответствующий дислокации с вектором Бюргерса \vec{b} (б)

Линейный дефект можно определить следующим образом. В совершенном кристалле замкнутый контур можно охарактеризовать, например, перемещением на пути $ABCD$ (рис. 60, а). На этом пути отрезок AB состоит из n шагов, каждый из которых служит векторной характеристикой кристалла. В данном случае это — расстояние между соседними атомами вдоль оси x . Отрезок BC состоит из m шагов в направлении оси y ; CD и DA — состоят соответственно из $-n$ и $-m$ шагов вдоль осей x и y .

Если такая петля не замыкается точно, как, например, на рис. 60, б, то она охватывает участок, на котором линейный дефект пересекает плоскость диаграммы. Невязка AA' , характеризующая линейный дефект решетки, называется *вектором Бюргерса* \vec{b} . В изображенном на рис. 60 случае невязка концов замкнутого контура может означать и выход из данной плоскости.

Рис. 60 иллюстрирует лишь упрощенный случай кристаллического строения в виде простой кубической решетки, какой, вероятно, обладает металлический полоний. Однако главные

представления о линейном дефекте или дислокации легче всего составить именно в данном простом случае. Распространение этих представлений на более обычные структуры проводится несколько позднее.

На площади внутри контура на рис. 60, б атомы можно разместить, например, так, как это показано на рис. 61. Примечательная особенность подобного расположения заключается в

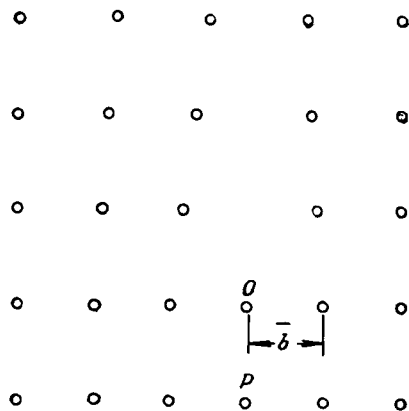


Рис. 61. Краевая дислокация

том, что ряд атомов обрывается в точке O . Если кристалл построен из ряда плоскостей, одинаковых с изображенной на рис. 61, то в нем содержится *краевая дислокация*, или дислокация Тейлора, линия которой перпендикулярна плоскости рисунка в точке O и вектор Бюргерса которой равен вектору \underline{b} . Если на ряд плоскостей, подобных изображенным на рис. 61, наложить «идеальный» слой (см. рис. 60, а), то он не совпадет с искаженным. Следовательно, в этом случае долж-

на существовать дислокация, проходящая параллельно плоскости диаграммы и представляющая продолжение исходной краевой дислокации. Параллельная плоскости диаграммы составляющая дислокации может проходить в любом направлении, но ее можно рассматривать состоящей из перпендикулярной (направление OY) составляющей и составляющей, параллельной (направление OX) вектору Бюргерса исходной дислокации. Если дислокация имеет направление оси OY , то она ограничивает «полуплоскость» OP в направлении этой оси. Таким образом, это будет «квадрантная плоскость». Если же дислокация проходит параллельно оси OX , т. е. параллельна вектору Бюргерса, то эта дислокация меняет свой характер, как это иллюстрируется на рис. 62, где близкие к нашей дислокации плоскости, лежащие *над* плоскостью диаграммы, изображены пунктирными линиями, а соседние с ней плоскости *под* плоскостью диаграммы показаны сплошными линиями. В левой части диаграммы эти линии совпадают, так что атомные плоскости здесь непрерывны. В правой же половине диаграммы эти плоскости непрерывны на значительном протяжении над линией OX и под ней, причем все эти плоскости непрерывно соединяются с соседней плоскостью, но не с той же самой плоскостью. OX — ось *винтовой дислокации*, или

дислокации Бюргера. Свое название винтовая дислокация получила благодаря тому обстоятельству, что вокруг нее можно описать непрерывную спираль, которая ни в одной точке не будет переходить из одной атомной плоскости в другую. Эта особенность иллюстрируется рис. 63. Важный отличительный признак винтовой дислокации заключается в том, что ее вектор Бю-

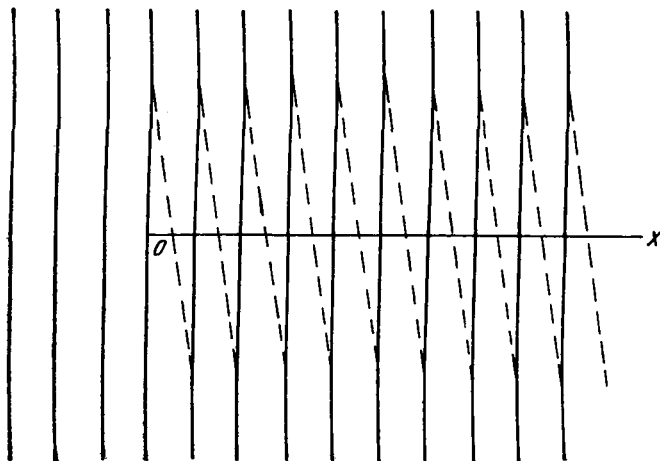


Рис. 62. Винтовая дислокация

герса параллелен оси дислокации. «Невязка» контура перпендикулярна плоскости рис. 60, б.

Иначе дислокацию можно охарактеризовать еще и следующим образом.

Дислокацию можно определить как область искажения между двумя по сути дела идеальными половинками кристалла, которые не совместимы. Разрежем кристалл $ABCDEFGH$ (рис. 64) по плоскости $PQRS$ таким образом, чтобы разрез обрывался на линии RS . Половинка кристалла $BFPQ$ теперь одинаково смещена (сдвинута) по отношению к половине $PQGC$, причем мера этого сдвига и его направление определяются вектором Бюргера \vec{b} , лежащим в плоскости $PQRS$. Если вектор Бюргера лежит в плоскости $PQRS$ и перпендикулярен RS , то дислокация RS краевая, если же он параллелен RS , то винтовая.

Физическая суть вектора \vec{b} в связи с кристаллами предполагает, что он должен быть вектором, определяющим сдвиг из одного узла решетки исходного кристалла в другой. Две половинки кристалла с общими атомными плоскостями и цепочками образуют единый кристалл, в котором уже не существует раз-

реза. Однако вблизи линии RS перестроить идеальный кристалл уже нельзя, потому что его часть под линией RS сохраняет исходное расположение, тогда как верхняя его часть имеет такое же идеальное строение, но иное положение в пространстве. Область, окружающая линию RS , и есть дислокация.

Дислокация может обрываться только на поверхности кристалла, но она способна образовывать замкнутую петлю внутри кристалла. Так должно было бы обстоять дело, если бы «раз-

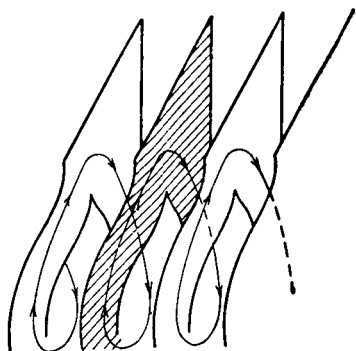


Рис. 63. Непрерывность плоскостей в винтовой дислокации

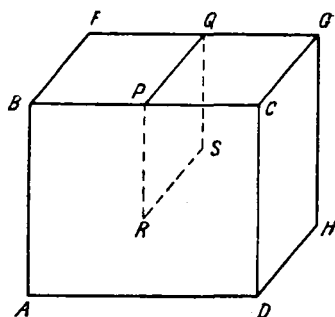


Рис. 64. Образование дислокации путем разреза в плоскости $PQRS$ и сдвига в направлении RP или RS

рез» на рис. 64 проходил полностью внутри кристалла. Тогда его периферией служила бы линия, которая станет замкнутой петлей дислокации, если материал по одну сторону разреза будет одинаково сдвинут по отношению к материалу на другой стороне.

Другая важная теорема теории дислокаций заключается в том, что все точки дислокационной линии имеют одинаковый вектор Бюргерса. Отсюда же следует, что в случае пересечения трех или нескольких дислокаций в одной точке вектор Бюргерса одной из них должен равняться векторной сумме векторов Бюргерса всех остальных дислокаций. Дислокация не должна обязательно быть перпендикулярной или параллельной ее вектору Бюргерса, но ее всегда можно разложить на чисто краевые или чисто винтовые составляющие.

Таким образом, из этих геометрических особенностей дислокаций следует, что дислокации в кристалле способны образовывать трехмерную сетку, состоящую из дислокационных сегментов, которые имеют в качестве точек стыка дислокационные узлы («трехмерная проволочная изгородь»). Полу-

чены экспериментальные доказательства существования дислокационной сетки подобного рода, рассматриваемые в разделе гл. 4 («Декорирование»).

Энергия дислокации. Как уже отмечалось, кристаллическое строение возникает благодаря тому, что при правильном расположении атомов в решетке свободная энергия имеет минимальную величину. Отсюда следует, что энергия кристалла с дислокацией должна быть больше энергии идеального кристалла. Это дает нам основания говорить об энергии дислокации. Полагают, что ее величина имеет порядок 1 эв на каждую атомную плоскость. Можно показать, что энергия дислокации в определенном кристалле пропорциональна квадрату вектора Бюргерса и приблизительно обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию в перпендикулярном вектору Бюргерса направлении.

Энергию дислокации можно объяснить упругим деформированием кристалла при ее зарождении, для чего требуется произвести некоторую работу над кристаллом. Эта работа не компенсируется при воссоединении кристалла; восстанавливается лишь работа, затраченная на разрезание кристалла (т. е. создание внутри кристалла двух новых поверхностей), когда две поверхности уничтожаются (аннигилируют) при воссоединении после сдвига.

Энергия дислокации пропорциональна деформации кристалла. В случае краевой дислокации (рис. 65) имеются участки сжатия S , где всякий атом занимает меньше пространства, чем обычно, и участки растяжения T , в которых на долю каждого атома приходится больше пространства, чем в недеформированной решетке. Кроме того, существуют участки сдвиговой деформации S , где изменяется величина углов. Наконец, существует область N , где деформацию нельзя охарактеризовать как упругую деформацию идеального кристалла, потому что здесь число ближайших соседних атомов и межатомные расстояния иные, чем в идеальном кристалле.

Положение краевой дислокации принято отмечать знаком \perp , который ставят там, где обрывается атомная плоскость сжатой половинки кристалла. Этот знак способен до некоторой степени ввести в заблуждение, потому что реальная дислокация охватывает несколько атомных рядов, как это показано на рис. 66. Расстояние в плоскости PQ , на протяжении которого существует ощутимая деформация, называется шириной дислокации.

Как уже отмечалось, наличие дислокаций увеличивает энергию кристалла. Наряду с этим, разумеется, кристалл с дислокацией менее упорядочен и, следовательно, его энтропия больше, чем у идеального кристалла. Однако увеличение энтро-

пии столь мало, что прирост свободной энергии благодаря накоплению энергии превышает ее убыль, обусловленную ростом энтропии. Следовательно, если дислокации и возможны геометрически, то термодинамически они не устойчивы.

Энергия дислокации пропорциональна ее длине. Следовательно, можно считать, что ее необходимо связывать с растягивающим дислокацию усилием. Величину этого линейного растягивающего усилия T можно определить посредством выражения $T \approx G\bar{b}^2$, где G — модуль сдвига, а \bar{b} — вектор Бюргера.

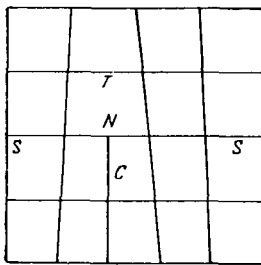


Рис. 65. Виды упругой деформации в окрестности краевой дислокации

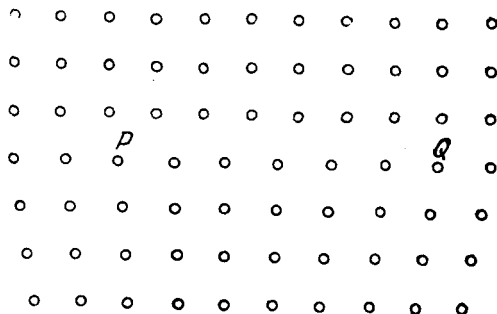


Рис. 66. Ширина дислокации PQ

Движение дислокаций. Одной из самых важных особенностей дислокации является ее способность перемещаться. В общем случае существуют две возможности изменения дислокацией своего положения: она может двигаться либо под действием скалывающего усилия (скольжение), либо же благодаря своему действию в качестве источника или ловушки вакансий (переползание).

Скольжение происходит следующим образом. Рассмотрим схематическую краевую дислокацию, изображенную на рис. 67, а. Если на нее действует скалывающее усилие в указанном на диаграмме направлении, то она деформируется, как это показано в увеличенном виде на рис. 67, б. Если линия AB переместится в положение AC , то упругая деформация исчезнет. Это равноценно переходу дислокации из B в C и соответствует некоторой неупругой сдвиговой деформации кристалла. Скольжение возможно только в плоскости, заключающей вектор Бюргера и линию дислокации. На нашей диаграмме это плоскость PQ . Подобным же образом может скользить и винтовая дислокация. Однако в этом случае вектор Бюргера

параллелен линии дислокации, благодаря чему она способна перемещаться в любой плоскости, заключающей этот вектор.

Краевая дислокация может перемещаться перпендикулярно плоскости своего скольжения только посредством процесса, известного под названием «переползание». Если на рис. 68, *a* вакансия попадает в точку *A*, то дислокация переместится в

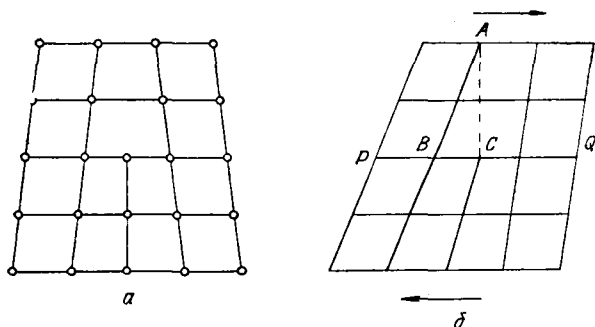


Рис. 67. Движение дислокации посредством скольжения

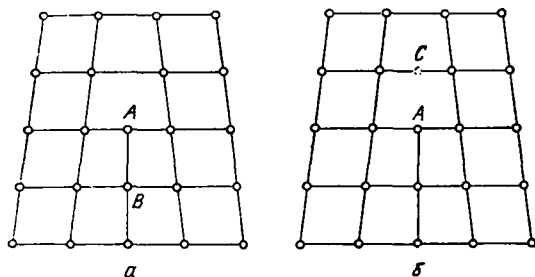


Рис. 68. Движение дислокации посредством переползания

точку *B*; если дислокация переползает как единое целое, то это, разумеется, должно случиться во всех параллельных плоскостях. Обратный процесс заключается в том, что атом переходит в точку *C* на рис. 68, *b* (или вакансия уходит из нее). Тогда дислокация переползает (в этой плоскости) в точку *C*.

Полные и частичные дислокации. До сих пор предполагалось, что величина вектора Бюргерса ограничивается такими значениями, которые соответствуют трансляции атома в точку, обычно занимаемую другим атомом. Во всяком кристалле существует бесчисленное множество векторов, каждый из которых отображает перемещение атома в другое положение, занимаемое другим атомом. Нет необходимости рассматривать векторы

Бюргерса, которые кратны векторам меньшей величины, потому что энергия n дислокаций с вектором Бюргерса минимальной длины меньше энергии одной дислокации с вектором Бюргерса в n раз большим. Поэтому нам необходимо рассмотреть только дислокации, вектор Бюргерса которых соответствует переходу в соседние или близкие к соседним места.

При вышеизложенных рассуждениях предполагалось, что трансляция части кристалла посредством вектора Бюргерса приводит его в положение, точно соответствующее части кристалла, которую мы полагаем остающейся в покое, так что по

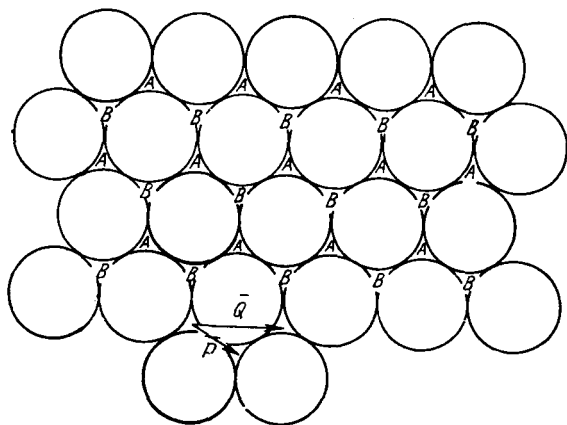


Рис. 69. Векторы Бюргерса частичных дислокаций

обе стороны дислокации находится идеальный кристалл. Это предположение остается в силе и фактически определяет *полную* или *идеальную* дислокацию. Это верно для *всякой* дислокации в кристалле простой кубической структуры. Однако в решетке более сложной конфигурации есть такие узлы, векторы Бюргерса которых не полностью восстанавливают идеальный кристалл и наряду с тем дают устойчивую концевую точку трансляции, порождающей дислокацию. Наиболее важным таким примером является гранецентрированная кубическая решетка, подробно рассматривавшаяся в гл. 2 (см. стр. 35). Кристалл образован наложением одинаковых слоев (рис. 69), причем если атомы первого слоя *под* плоскостью диаграммы лежат в точках B, B, \dots , то атомы первого слоя *над* этой плоскостью окажутся в точках A, A, \dots

Вектор Бюргерса полной дислокации в подобной решетке можно изобразить вектором \bar{Q} (см. рис. 69). Он отображает трансляцию из одного положения A в соседнее положение A' (рис. 70) в направлении $\langle 110 \rangle$.

Однако потенциальная энергия будет минимальна в том случае, если трансляция атома из одного положения A в другое положение A' осуществляется через положение B . Положение B представляет относительно устойчивое положение, причем изменение энергии атома на его пути из A в A' через B показано схематически на рис. 70. Действительная величина энергии атома в положении B одна для данного металла и другая для другого, т. е. определяется их природой.

Положение B энергетически менее благоприятно, чем положение A , но ему соответствует вектор Бюргера гораздо меньшей длины. Дислокация, характеризующаяся таким вектором Бюргера (т. е. вектором \vec{P} на рис. 69), называется *частичной дислокацией*. В этом случае вектор Бюргера имеет направление $\langle 112 \rangle$. Кристалл по одну сторону

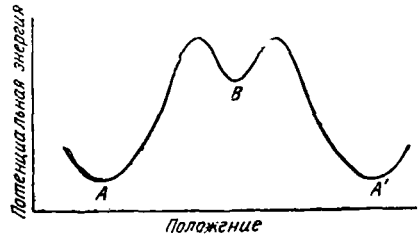


Рис. 70. Энергия атома при скольжении в гранецентрированном кубическом кристалле

дислокации имеет идеальное строение, тогда как по другую ее сторону наблюдается неправильная последовательность плоскостей $\Delta\Delta\Delta\nabla\Delta\Delta\dots$, называемая «дефектом упаковки». Как будет показано, расщепление (диссоциация) полной дислокации на две частичные, разделенные дефектом упаковки в кристалле с решеткой гранецентрированного куба, приводит к уменьшению энергии. Разделение частичных дислокаций зависит от величины энергии дефекта упаковки.

Составная дислокация показана на рис. 71, где исходный кристалл характеризуется положениями X на левой стороне диаграммы, а новая (идеальная) часть изображена положениями X справа. Места Y представляют собой область, в которой трансляция на величину \vec{P}_1 (у частичной дислокации D_1) порождает дефект упаковки, который обрывается в D_2 частичной дислокацией с вектором Бюргера \vec{P}_2 . Векторная сумма \vec{P}_1 и \vec{P}_2 представляет собой вектор Бюргера полной дислокации.

Вектор Бюргера дислокации в кристалле удобно характеризовать координатами одного его конца, если другой его конец совпадает с началом координат. Таким образом, вектор Бюргера, показанный на рис. 69, можно представить в виде $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$, что удобнее записать как $\frac{1}{2} [110]$. Равным же образом частичные дислокации, на которые он расщепляется, запишутся в виде $\frac{1}{6} [121]$ и $\frac{1}{6} [21\bar{1}]$. Как видно отсюда, сумма двух векторов частичных дислокаций равна вектору полной дислокации.

Надо подчеркнуть, что в кристаллах с решеткой гранецентрированного куба существуют частичные дислокации двух совершенно различных видов. Частичную дислокацию Шокли можно получить расщеплением полной дислокации на две частичные в результате их разбухания в плоскости, заключающей оба вектора Бюргерса (плоскость скольжения). Одну частичную дислокацию Шокли можно получить, сделав разрез в плоскости $\{111\}$ и сдвинув материал по одну сторону разреза на величину, равную частичному вектору Бюргерса \bar{b} , который

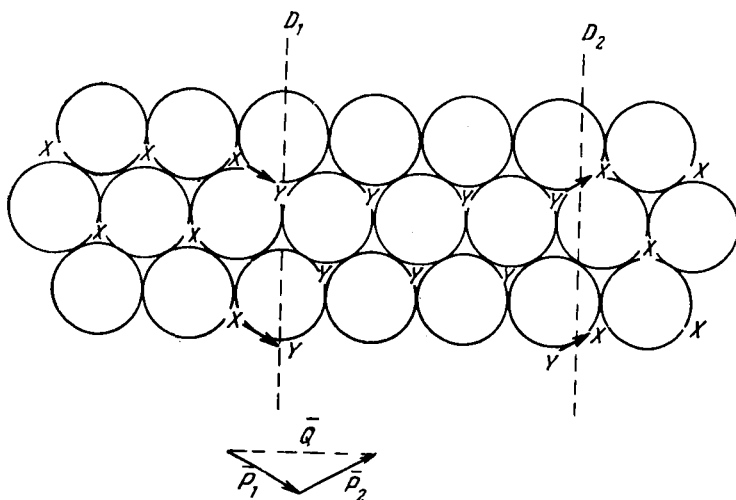


Рис. 71. Проекция занимаемых атомами мест в дефектах упаковки

лежит в плоскости разреза, и воссоединив половинки с образованием дефекта упаковки, который обрывается у конца частичной дислокации. Частичная дислокация подобного рода способна перемещаться в плоскости скольжения, благодаря чему ее иногда называют «скользящей».

Частичную дислокацию Франка можно получить, удалив одну атомную полуплоскость и воссоединив путем перемещения соседние плоскости в их надлежащее положение. В месте стыка возникает своеобразный дефект упаковки, потому что по обе стороны дислокации нельзя сохранить правильную последовательность плоскостей. Вектор Бюргерса частичной дислокации Франка не лежит в одной плоскости с дефектом упаковки. Подобные дислокации нельзя перемещать скольжением и поэтому их называют «сидячими». Дислокация Франка, или сидячая дислокация, изображена на рис. 72.

Дислокация сложного вида, известная под названием *растянутой дислокации Коттрелла—Ломера*, образуется соединением двух расщепившихся в различных плоскостях $\{111\}$ дислокаций на линии пересечения двух плоскостей $\{111\}$. Две частичные дислокации, совпадающие на этой линии пересечения, образуют новую частичную дислокацию с вектором Бюргерса $\frac{1}{6} [101]$, в результате чего дефекты упаковки существуют на двух пересекающихся плоскостях, каждая из которых обры-

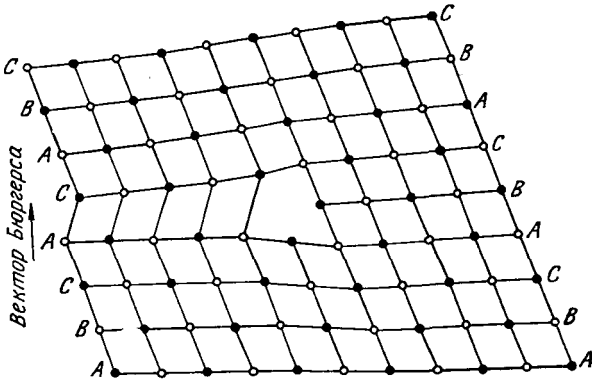
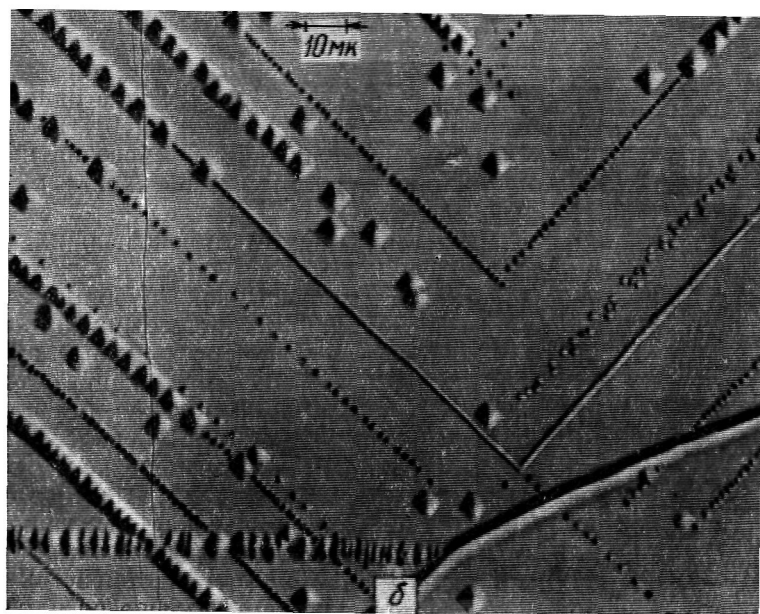
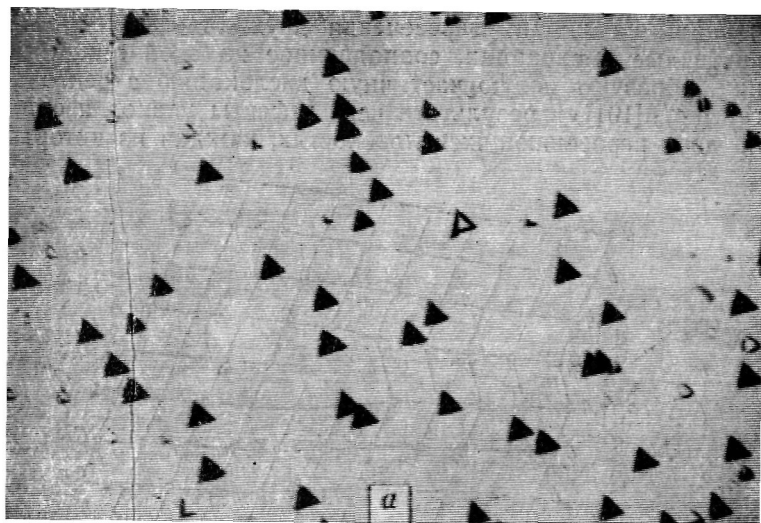


Рис. 72. Дислокация Франка (сидячая)

вается частичной дислокацией типа $\frac{1}{6} \langle 121 \rangle$, с одной стороны, и их общей частичной дислокацией $\frac{1}{6} [101]$ в точке их встречи, с другой. Подобная дислокация не способна ни скользить, ни переползать; благодаря этой особенности ее иногда называют сидячей дислокацией.

Сегрегация у дислокаций. Как было показано на рис. 65, вокруг краевой дислокации существуют области сжатия и растяжения при наличии деформации сдвига. Подобным же образом вокруг винтовой дислокации также возникают области сдвиговой деформации. Поэтому если растворенный атом располагается по соседству с той или иной дислокацией, то создаваемая им здесь упругая деформация должна быть меньше, чем где-нибудь еще в решетке кристалла. Например, с положением внедренного атома в области разбавленного раствора около краевой дислокации или в определенных междоузлиях по соседству с винтовой дислокацией связана меньшая энергия деформации. Подобным же образом энергия деформации минимальна, когда атом замещения находится в областях сжатия или разрежения в зависимости от того, больше он или меньше атомов маточной основы.

Отсюда следует, что при образовании твердого раствора



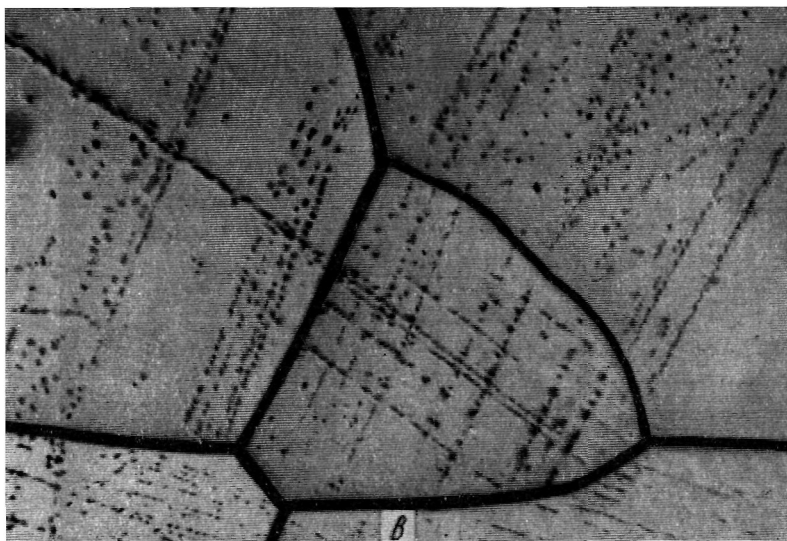


Рис. 73. Дислокационные ямки травления:

а — в германии. $\times 190$; б — во фториде лития. $\times 1500$; в — в кремнистом железе.
 $\times 900$

конфигурация атомов с минимальной энергией возникает тогда, когда растворенные атомы концентрируются по соседству с дислокациями. Однако такое расположение этих атомов сопровождается убылью энтропии системы. Отсюда можно заключить, что при всякой температуре существует равновесная степень сегрегации подобного рода. Она максимальна при низкой температуре и фактически равна нулю при высоких температурах. Существование сегрегации у дислокаций подтверждается экспериментальными данными (например, точностью предсказаний теории Коттрелла о величине условного предела текучести, см. 8.4), которые исходят из постулирования подобной сегрегации.

Доказательства существования дислокаций. Вполне убедительные доказательства существования дислокаций получены недавно четырьмя методами, позволяющими «видеть» дислокации.

Травление. Как удалось показать, подходящим травлением можно выявлять ямки, которые представляют собой места выхода линейных дефектов из кристаллов разнообразных веществ. Особенности таких линейных дефектов позволяют идентифици-

ровать их как дислокации с полной уверенностью. На рис. 73 воспроизводится картина, выявляющаяся при травлении германия, фтористого лития и кремнистого железа. Доказательствами того, что эти ямки травления представляют собой дислокации являются: 1) их линейность, подтверждаемая травлением на различную глубину; 2) точное соответствие угловой раз-

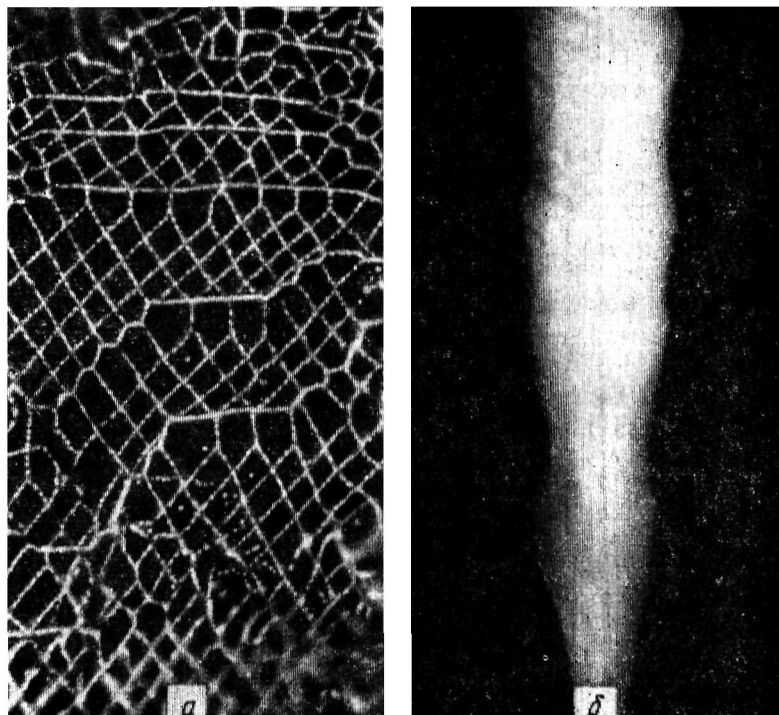


Рис. 74. Декорированные дислокации:
а — в хлориде натрия; б — в кремнии

ориентировки двух участков кристалла, разделенных линиями ямок травления; 3) перемещение этих точек под напряжением и при нагреве в полном соответствии с тем, что в этих условиях следует ожидать от дислокаций.

Декорирование. В кристаллах кремния и в галоидных соединениях щелочных металлов можно вызвать выпадение видимых частиц («обрамление», «декорирование») вдоль линий, типичных для дислокаций. Их геометрические особенности поддаются оптическому исследованию (с помощью инфракрасной микроскопии в случае кремния). На рис. 74, а и б воспроизводятся фотографии дислокаций в хлористом натрии и кремнии.

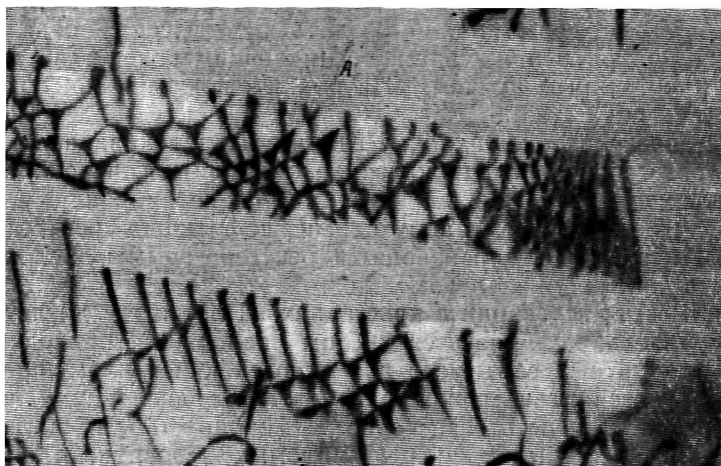


Рис. 75. Дислокации в нержавеющей стали. $\times 4400$

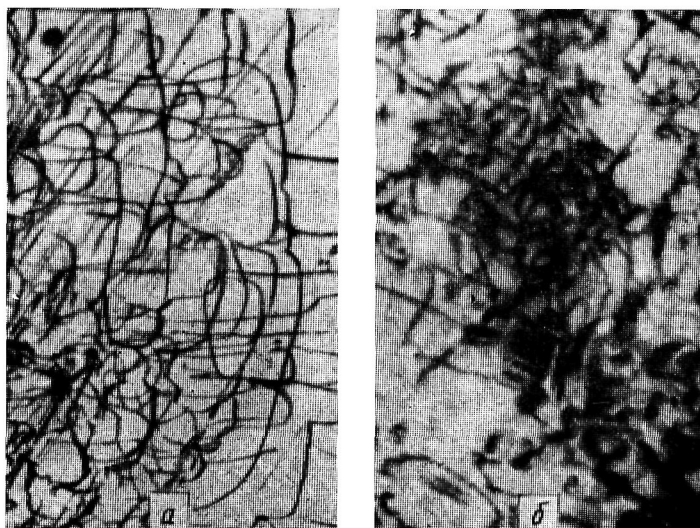


Рис. 76. Рентгенограммы дислокаций:
а - в кремнии; б - в алюминии

Электронная микроскопия. Электронномикроскопическое просвечивание алюминиевой фольги и тонкой листовой нержавеющей стали позволяет наблюдать перемещение отдельных дислокаций под напряжением, возникающим вследствие нагревания электронным пучком. На рис. 75 показаны дислокации в нержавеющей стали.

Рентгеновская дифракция. Недавно была доказана возможность фотографировать положение отдельных дислокаций в кристалле без разрезания кристалла и «декорирования» дислокаций, используя вызываемую ими дифракцию рентгеновых лучей. На рис. 76 воспроизводятся рентгенограммы дислокаций в кристаллах кремния и алюминия.

Плотность дислокаций в кристаллах. Плотность дислокаций в кристалле характеризуется числом дислокаций, приходящимся на квадратный сантиметр поверхности кристалла; при этом предполагается равномерное распределение дислокаций, что в действительности не всегда верно. В монокристаллах металлов, выращенных в тщательно регулируемых условиях, плотность дислокаций имеет порядок от 10^4 до 10^6 см⁻². В деформированных кристаллах эта плотность бывает гораздо выше (до 10^{12} см⁻²) (см. гл. 5). В отдельных случаях удавалось выращивать без дислокаций монокристаллы кремния в довольно больших частях их объема.

4.4. Поверхностные дефекты

Поверхности, отделяющие кристалл или его часть от материала, отличающегося в том или ином отношении от вещества кристалла, являются дефектами двухмерной протяженности. Возможные виды соприкасающихся материалов и разграничивающих поверхностей перечислены в табл. 21.

Прежде чем перейти к рассмотрению поверхностей отдельных видов, необходимо остановиться на некоторых общих особенностях таких поверхностей. Во-первых, энергия кристалла с той или иной поверхностью больше энергии равного количества такого же материала, находящегося внутри кристалла (т. е. не имеющего никакой поверхности). Это можно доказать следующим образом. Чтобы отделить одну от другой две половинки кристалла по плоскости AB (рис. 77) надо совершить некоторую работу. Атомы по одну сторону этой плоскости находятся в исходном состоянии на равновесном расстоянии d_0 от атомов по другую сторону плоскости. Если приложить силу, то расстояние между ними увеличится, для чего потребуется совершить некоторую работу. Работа, необходимая для того, чтобы полностью отделить одну половинку кристалла от другой, характеризуется заштрихованной площадкой (рис. 78). След-

ТАБЛИЦА 21. Природа смежных фаз и виды поверхностей

Природа смежных фаз	Взаимосвязь	Вид поверхности
Одинаковая	Иная ориентировка	Межкристаллитная граница
»	Весьма незначительная разориентировка	Граница тонкой структуры
»	Иная ориентировка, удовлетворяющая особому условию симметричности	Двойниковая граница
»	Одинаковая ориентировка, но иная последовательность чередования атомов	Дефект упаковки
Одинаковая, но с иным направлением намагничивания	Одинаковые строение и ориентировка	Стенка ферромагнитного домена
Кристаллическая, но разного строения	Определенная связь ориентировок	Когерентная межфазовая поверхность раздела
То же	Связи между ориентировками не существует	Некогерентная межфазовая поверхность
Расплав		Поверхность раздела твердая фаза — жидкость
Газ или пар		Поверхность раздела твердая фаза — газ

ствием этой работы будет создание двух новых поверхностей, энергия каждой из которых равна половине совершенной работы. Если в дальнейшем эти поверхности привести опять в соприкосновение после изменения их относительной ориентировки, то образуется внутрикристаллическая граница, причем часть затраченной работы восполнится. Подобным же образом, если в соприкосновение с двумя вновь образовавшимися поверхностями привести какую-нибудь другую фазу, то часть работы (но не вся работа) разделения поверхностей компенсируется. Само собой разумеется, что в действительности поверхности образуются иначе, но наши рассуждения показывают в общем случае, почему нужно считать, что поверхность необходимо рассматривать обладающей той или иной энергией.

Границы между кристаллами. Рассмотрим теперь все разнообразие поверхности с точки зрения строения кристалла и запаса энергии. Само собой разумеется, что в общем случае два кристалла одинакового строения нельзя соединить друг с другом таким образом, чтобы всякий атом очутился в таком окружении соседних атомов, как это бывает в идеальном кри-

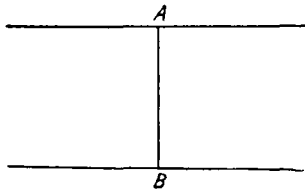


Рис. 77. Создание поверхности AB в кристалле

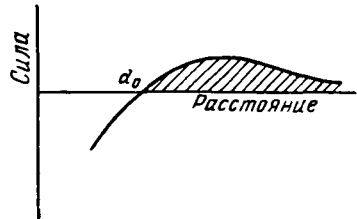


Рис. 78. Работа, затрачиваемая на разъединение двух частей кристалла

сталле. Поэтому соединить два кристалла можно лишь при выполнении следующих условий: а) оба кристалла имеют идеальное строение вплоть до самой граничной поверхности, совпадающей с граничной поверхностью другого кристалла; б) атомы занимают такое положение, которое является переходным от строения одного кристалла к строению другого; в) существует слой атомов с такими положениями, которые кристаллографически не связаны ни с одним из двух кристаллов. Эти три возможности соединения показаны на рис. 79.

Структура, изображенная на рис. 79, а, встречается только в случаях, когда между ориентировками двух кристаллов и их общей плоскостью существует особая взаимосвязь. Этот случай рассматривается ниже в разделе «Двойниковые границы». Нет сомнений в том, что двойниковая граница должна иметь именно такое строение.

В более общем случае, когда между ориентировками кристаллов не существует столь простой связи, строение не носит самоочевидного характера и подлежит исследованию косвенными методами, поскольку разрешающая способность современных экспериментальных методов не позволяет непосредственно определить положение отдельных атомов на границе.

Строгим решением задачи по определению строения границы между кристаллами было бы вычисление минимальной величины свободной энергии в условиях произвольной ориентировки атомов между двумя кристаллами. Если бы оказалось, что одинаково вероятно множество различных расположений атомов, одинаковых для всех вариантов ориентировки, то было

бы разумно охарактеризовать вещество между кристаллами как аморфное. Если же, с другой стороны, для каждой специфической ориентировки оказалось бы вероятным свое расположение, то строение границы удалось бы охарактеризовать в более точных понятиях. Подобных расчетов никто не производил и поэтому данный метод не позволяет предсказать, каким

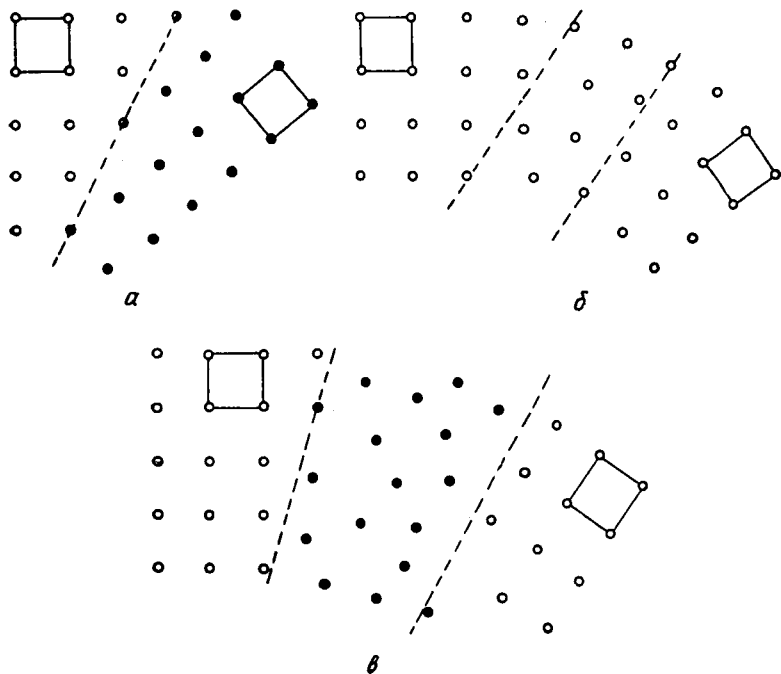


Рис. 79. Строение межзеренной границы:

a — оба кристалла сохраняют совершенное строение до плоскости соприкосновения; *b* — переходная структура; *в* — аморфный слой

должно быть строение границы. Остальные две возможности, называемые теориями «аморфного слоя» и «переходной решетки», отличаются одна от другой следующими особенностями.

Если два кристалла разделены слоем аморфного вещества (в котором атомы занимают то или иное положение скорее случайно, а не вследствие строго определенной зависимости распределения), то свойства границы не должны зависеть от степени разориентировки. Если же свойства границы изменяются в зависимости от разориентировки, то и строение должно зависеть от нее и, таким образом, не может быть случайным. Ряд рассматриваемых в последующем свойств заметным обра-

зом зависит от разориентировки. Отсюда можно заключить, что строение границы связано со структурой граничащих кристаллов.

Еще одна возможность заключается в том, чтобы придумать модель, рассчитать результаты действия ее механизма и провести экспериментальную проверку. Единственной такой моделью, просчитанной во всех деталях, явилось упорядоченное

расположение дислокаций по границе. Весьма простой случай представлен на рис. 80. В этом случае разориентировка носит такой характер, что границу можно представить в виде простого ряда краевых дислокаций. Однако при любой разориентировке и любом направлении границы можно дислокации расположить так, что они охарактеризуют особенности строения.

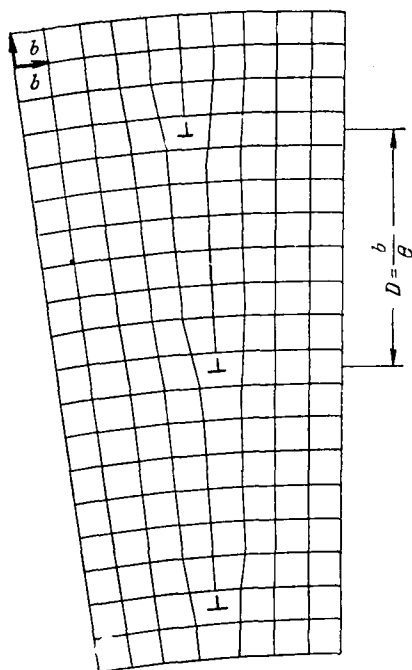


Рис. 80. «Наклоненная» граница как ряд краевых дислокаций

В некоторых случаях полезно отличать «наклоненные границы», для которых оси одного кристалла можно совместить с осями другого поворотом вокруг оси, лежащей вдоль границы, от «закрученных границ», в случае которых совмещение осей достигается поворотом вокруг оси, перпендикулярной границе. В общем случае границы имеют обе составляющие — наклоненную и закрученную. Наклоненную границу можно представить в виде ряда краевых дислокаций, векторы Бюргера которых перпендикулярны к плоскости границы, а их разделение зависит от угла поворота θ , величина которого приближенно равна отношению \bar{b}/h , где \bar{b} — длина вектора Бюргера, а h — расстояние между дислокациями. Однако самый короткий вектор Бюргера, перпендикулярный границе, может оказаться намного длиннее самого короткого вектора Бюргера, возможного для данной кристаллической решетки, так что граница в данном случае должна состоять из сложного строя различных дислокаций, для которого векторная сумма векторов Бюргера перпендикулярна границе.

Закрученная граница не может состоять из единственного ряда винтовых дислокаций, так как он не будет устойчивым. Однако она может состоять из двух пересекающихся рядов таких дислокаций (рис. 81; самая верхняя плоскость под границей изображена сплошными линиями, а самая нижняя плоскость над границей — пунктирными). Векторы Бюргерса обоих семейств дислокаций лежат в плоскости границы. И в данном случае энергия дислокаций этого простого строя может оказаться недопустимо высокой, следовательно, необходимо считать с возможностью более сложного расположения краевых и винтовых составляющих, дающих ту же самую результирующую.

Энергию границы, состоящей из ряда дислокаций, можно вычислить следующим образом. Энергия дислокации может локализоваться в двух областях: в «ядре», в котором смещение атомов из положения, характерного для идеальной кристаллической решетки, столь велико, что для вычисления величины энергии пользоваться теорией упругости нельзя, и наружной области с упругим смещением атомов. Если дислокации отстоят одна от другой так далеко, что их «ядра» взаимно не налагаются, то изменение энергии ряда дислокаций в зависимости от величины угла можно определить следующим образом.

Упругая энергия, сопряженная с краевой дислокацией, уменьшается, если область «сжатия» одной дислокации налагается на область «растяжения» другой. Так, например, бывает, при расположении дислокаций, показанном на рис. 80. Степень подобного уменьшения энергии тем больше, чем ближе одна к другой расположены дислокации. Расчеты показывают, что область упругой деформации по соседству с границей простирается наружу только на величину, приблизительно равную расстоянию между дислокациями. Поэтому подобная граница должна быть устойчивее хаотичного размещения тех же дислокаций, а энергия границы тем меньше суммы энергий отдельных дислокаций, чем ближе одна к другой размещаются дислокации. Таким образом, зависимость между величиной энергии E и углом разориентировки θ приобретает форму кривой OA (рис. 82), все более отходящей от прямой OB , которая получается суммированием энергий отдельных дислокаций. Вычисления для малых углов дают кривую AB такой формы, которая очень точно согласуется с экспериментальными данными для нескольких металлов. Это дает основания полагать, что упорядоченное размещение дислокаций служит удовлетворительной моделью границы с малоугловой разориентировкой.

Дислокационная модель границы между кристаллами неприменима в случае угловой разориентировки свыше 15° , так

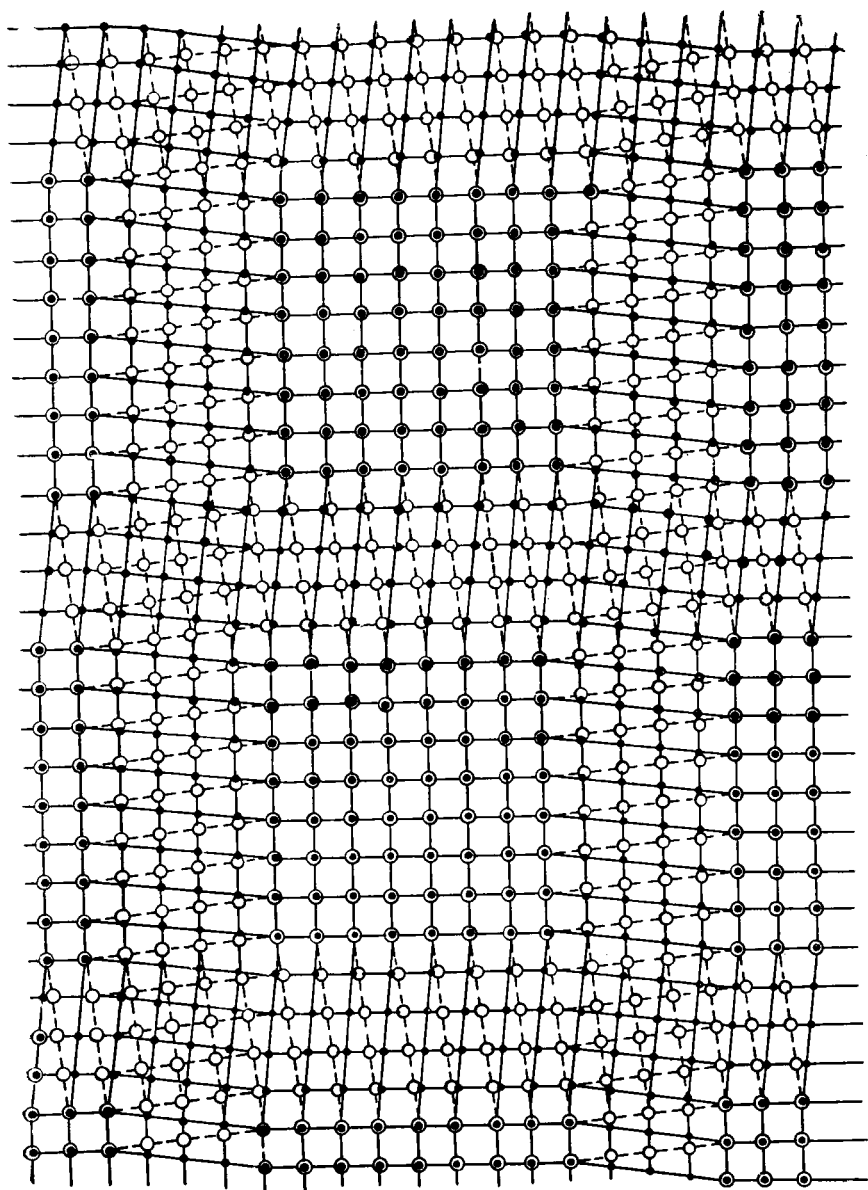


Рис. 81. Закрученная граница как сетка винтовых дислокаций

как в этом случае дислокации располагаются столь близко одна к другой, что их «ядра» взаимно налагаются. В этом случае их нельзя рассматривать как существующие раздельно. Измерения величины энергии границ показывают, что в интервале «больших углов» (более 15°), если не считать двойниковых границ, эта энергия почти не зависит от величины угла разориентировки. Некоторые такие доводы приводятся в книге дальше при рассмотрении явлений диффузии (см. 8.3). Все еще неясно, как при этом располагаются атомы. Одна из возможностей заключается в том, что когерентные участки перемежаются с некогерентными, как это показано на рис. 83, а. Форма и объем некогерентных участков должны зависеть от степени разориентировки. В действительности атомы внутри таких участков могут располагаться либо хаотично, как в «псевдожидкости», либо «организованно».

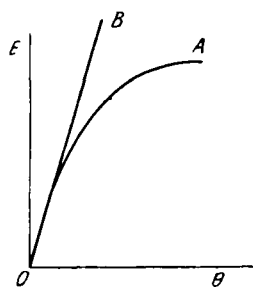


Рис. 82. Взаимосвязь между разориентировкой θ и энергией межзеренной границы E

Другая возможность заключается в том, что граница имеет двухмерное строение, схематически показанное на рис. 83, б. Согласно данной гипотезе, граница перестает быть «ровной» (smooth) и проходит таким образом, что структурное несоответствие между двумя кристаллами оказывается минимальным. При любой ориентировке можно границу, подобную изображенной на рис. 83, б, провести так, что межатомные расстояния не будут сильно различаться с типичной для дислокации величиной. Структурное несоответствие на стыке соседних кристаллов можно уподобить несоответствию между областями ближнего порядка в жидкости, и граница между ними по своей структуре может поэтому рассматриваться как граница жидкого монослоя. Энергия границы кристалла с большой разориентировкой равна скрытой теплоте плавления слоя толщиной в несколько атомов. Надо полагать, что подобной структуре должна быть присуща некоторая анизотропия. Такая граница должна образовывать непрерывное единое целое со структурой дислокаций при малой разориентировке.

Важная особенность границы между кристаллами заключается в ее подвижности под действием надлежащей движущей силы при достаточно высокой температуре. Подвижность границы чрезвычайно сильно ограничивается наличием даже малейших примесей, как об этом можно судить по рис. 84. Это подтверждает ту точку зрения, что примеси сегрегируют по границам между кристаллами по тем же самым причинам, что и у дислокаций. «Движущей силой» является уменьшение

свободной энергии вследствие перемещения границы. Это может вызываться либо уменьшением свободной энергии самой границы вследствие сокращения ее площади, либо снижением плотности дислокаций (в кристалле с высокой плотностью дислокаций) вследствие перемещения границы поперек кри-

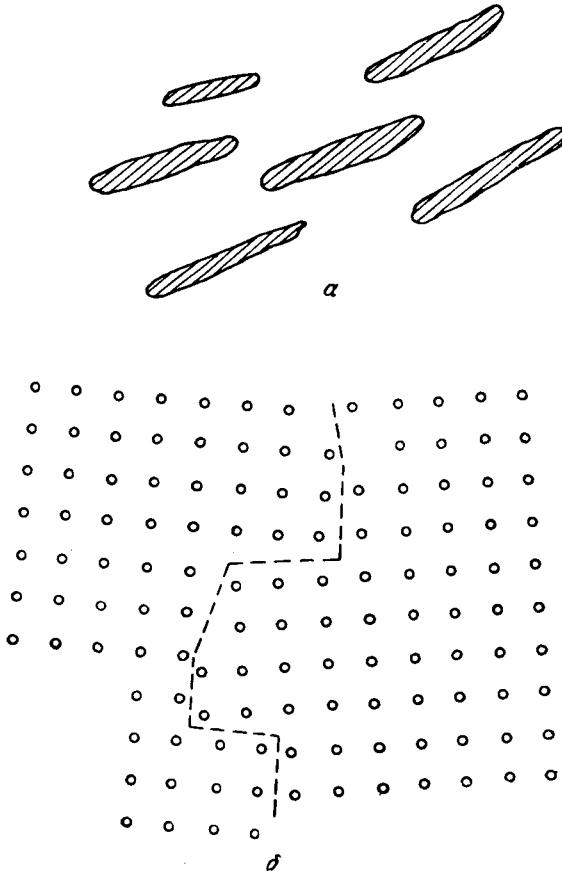


Рис. 83. Возможная структура межзеренной границы с большой угловой разориентировкой (а) и строение межзеренной границы в виде жидкого монослоя (б)

сталла, либо же убылью свободной поверхностной энергии образца, если «растущий» кристалл располагается по отношению к поверхности образца так, что его свободная энергия имеет малую величину. В опытах Руттера и Оста, результаты которых представлены на рис. 84, движущей силой служит

линейчатая структура исходного кристалла, но не в той его области, где перемещалась граница. Интересная особенность результатов этих опытов состоит в том, что границы, на которых взаимосвязь между ориентировкой кристаллов такова, что отдельные атомы на границе могут принадлежать обоим кристаллам, гораздо меньше чувствительны к примесям по сравнению с границами, не имеющими такой связи. Вероятно, это

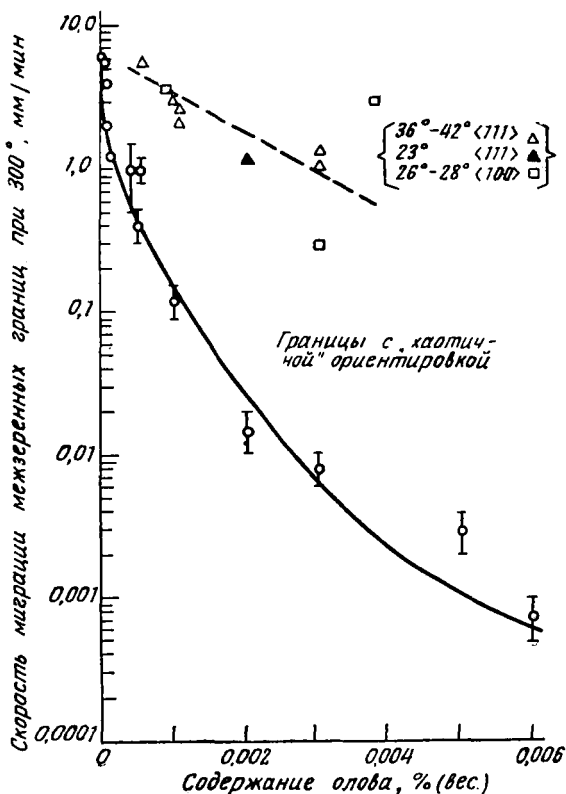


Рис. 84. Влияние примесей на подвижность межзеренных границ в свинце в случае «хаотичной» и «особой» разориентировки

можно истолковать таким образом, что по «особым» границам сегрегация выражена гораздо слабее, чем в более общем случае. Подобная трактовка подтверждается тем экспериментальным фактом, что свободная энергия у «особых» границ меньше, чем у границ с хаотичным расположением.

«Равновесное» распределение границ. Вследствие существования границ между кристаллами металлического образца свободная энергия этого образца больше, чем монокристалла того же металла. Поэтому границы между кристаллами никогда не служат признаком устойчивой равновесности структуры металла. Правда, если границы кристаллов возникли, как это обычно и бывает, при получении и обработке металла, то они могут представлять собой метастабильное равновесное образование, т. е. находиться в таком состоянии, из которого системе для достижения абсолютного минимума энергии, характерного для монокристалла, необходимо пройти через промежуточное состояние с более высокой свободной энергией. В задачу настоящего подраздела и входит рассмотрение метастабильного равновесия границ в поликристаллическом образце.

Методами статистического анализа можно показать, что при случайной ориентировке кристаллов в поликристаллическом образце вероятность достаточно малой (для образования границы с малой разориентировкой) степени структурного несоответствия для двух соседних кристаллов ничтожно мала. (Нельзя забывать, что при двухмерном изображении на рис. 83 показан только один из трех возможных углов разориентировки). Поэтому разумно предположить, что в большинстве случаев все границы должны быть границами с большой разориентировкой и одинаковой удельной свободной энергией, приходящейся на единицу площади их поверхности.

Если три такие границы пересекаются по какой-либо одной линии, то их общая площадь минимальна в том случае, если двугранные углы между ними равны 120° , а сами границы представляют собой плоскости. Сетка подобных границ в двухмерном изображении воспроизводится на рис. 85. Она состоит из рядов правильных шестигранников. Соответствующая трехмерная сетка имеет гораздо более сложную конфигурацию. Это происходит потому, что не существует правильных многогранников с плоскими гранями, которые при упаковке сплошь заполнили бы все пространство (самое очевидное условие образования сетки границ между кристаллами), с одновременным удовлетворением условий в отношении свободной энергии поверхности. Такие условия предполагают, что грани пересекаются по три по линиям с двугранными углами по 120° и что стороны углов должны пересекаться в точках с углами $109^\circ 22'$. Под таким углом пересекаются любые две из четырех линий, симметрично пересекающихся в одной точке. Изображенный на рис. 86 четырнадцатигранник лучше всего отвечает вышеизложенным требованиям. Если его грани слегка изогнуть надлежащим образом, то условия метастабильного равновесия удовлетворятся. Если кристаллы не обладают указанной кон-

фигурацией, то условия метастабильного равновесия выполнить нельзя. Кроме того, кристаллы должны еще иметь и одинаковые размеры. Последствия этого требования рассматриваются в гл. 7. При металлографическом исследовании поликристаллического образца видно сечение кристаллов в произвольно выбранной плоскости (в плоскости полировки). Даже если образец обладает идеальным строением, как на рис. 86, в

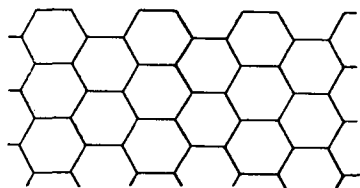


Рис. 85. Двухмерное изображение метастабильных равновесных межзеренных границ в поликристаллическом образце

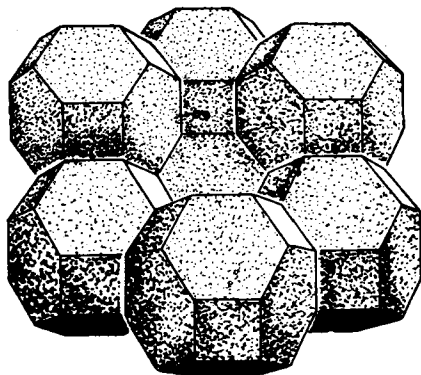


Рис. 86. Упаковка четырнадцатигранников

общем случае он не будет выглядеть так, как это показано на рис. 85, а разные кристаллы не будут иметь одинаковых размеров. Пример металлического образца со структурой, близкой к равновесной, представляет собой фотография рис. 87.

Равновесные условия нельзя одинаково хорошо соблюсти для кристаллов произвольной величины. В действительности величина кристаллов в образце зависит от предшествующей его обработки. О видах подобной зависимости речь пойдет ниже. Форма же кристаллов зависит от того, сколь близко к равновесному состоянию образец был в момент затвердевания.

В технических целях величину зерен в образце удобно характеризовать их числом на единицу площади фотографии микроструктуры. Например, величина зерна по стандарту Американского общества по испытаниям материалов (ASTM) выражается числом N по следующей формуле: число зерен на квадратном дюйме площади при 100-кратном линейном увеличении равно 2^{N-1} . Принято величину зерна определять путем наложения на фотографию стандартных сеток, состоящих из шестиугольных ячеек разных размеров. В большинстве случаев можно структуре того или иного образца однозначно приписать соответствующий номер по стандарту. В табл. 22 указано

соответствие между числом зерен, приходящимся на единицу площади и на единицу объема, с номером по стандарту ASTM.

Тонкая структура. Границы между кристаллами с разориентировкой меньше 1° удобно называть границами тонкой струк-

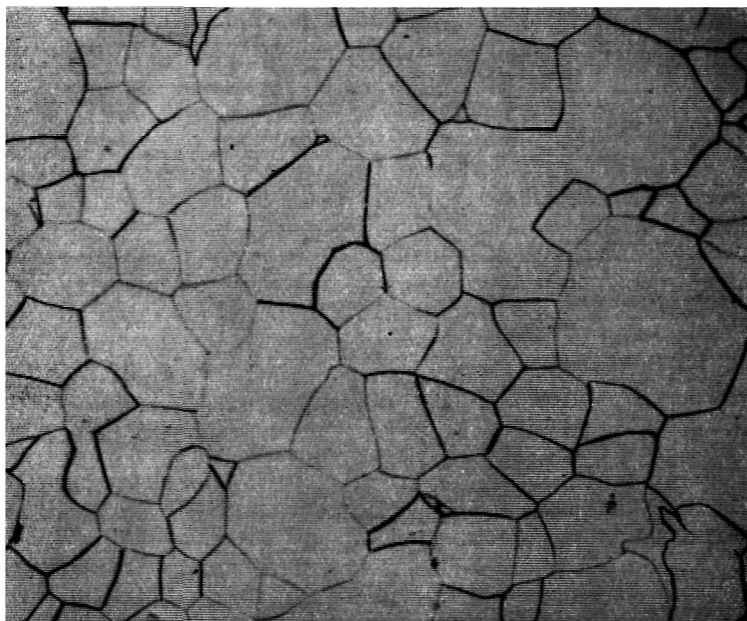


Рис. 87. Близкая к равновесной структура поликристаллического образца. $\times 780$

туры. Обычно подобная разориентировка является следствием определенных процессов (рассматриваемых позднее), протекающих при росте кристалла; редко бывает, чтобы кристалл

ТАБЛИЦА 22. Стандарт Американского общества по испытаниям материалов (ASTM) на величину зерна

Номер по стандарту	Число зерен на 1 мм^2	Число зерен на 1 мм^2	Номер по стандарту	Число зерен на 1 мм^2	Число зерен на 1 мм^2
-3	1	0,7	5	256	2900
-2	2	2	6	512	8200
-1	4	5,6	7	1024	23000
0	8	16	8	2048	65000
1	16	45	9	4096	185000
2	32	128	10	8200	520000
3	64	360	11	16400	1500000
4	128	1020	12	32800	4200000

не очень малых размеров не обладал подобной тонкой структурой. Принято считать, что кристалл сохраняет идентичность, если разориентировка в нем не превышает приблизительно 1° .

Хотя границы тонкой структуры кристалла отличаются от рассматриваемых в предшествующем подразделе обычных межзеренных границ в количественном отношении и с точки зрения происхождения, по своему строению они одинаковы. Дислокационная теория границ между кристаллами остается

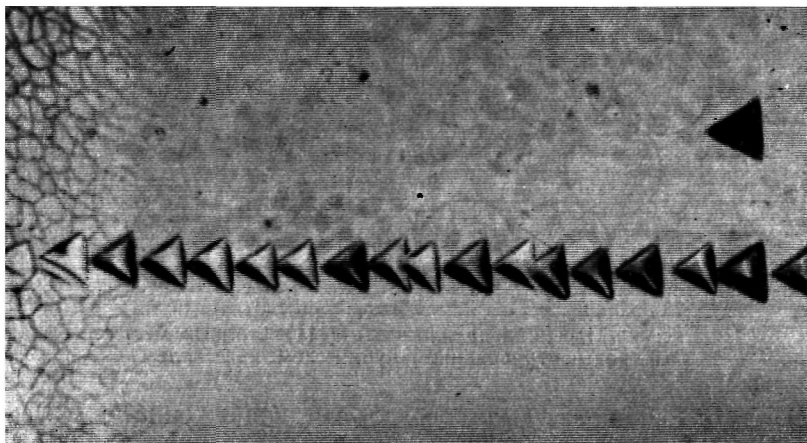


Рис. 88. Ямки травления, образующие границу тонкой структуры в германии. $\times 750$

в силе и для границ с малой разориентировкой, что убедительно подтверждается экспериментальными данными по выявлению положения отдельных дислокаций при помощи ямок травления. На рис. 88 изображены ямки травления, образовавшиеся по границам тонкой структуры в германии. Разориентировка между частями кристалла, разделенными подобными границами, вычисленная по расстоянию между ямками и величине вектора Бюргера дислокаций, точно согласуется с данными, полученными методами дифракции рентгеновых лучей.

Не исключено, что граница тонкой структуры всегда состоит из единичного ряда дислокаций; в подобном случае это всегда должны быть «наклоненные» дислокации, поскольку ряд винтовых дислокаций устойчивостью не обладает. Во всех случаях, когда в литературе сообщалось о границах тонкой структуры, они были образованы «наклоненными» дислокациями. Как было показано, при подходящих условиях такую границу можно заставить перемещаться под действием сравнительно малого напряжения; его величина точно соответствует теоретическим

предсказаниям для такого случая, когда дислокации ряда перемещаются независимо друг от друга по параллельным плоскостям скольжения.

Двойниковые границы. Существуют особые виды границ между кристаллами, когда атомы на поверхности раздела образуют узлы решеток обоих кристаллов. Два таких кристалла на границе «сопрягаются» своими плоскостями и, как говорят, когерентны друг с другом. Распространенным конкретным проявлением общей когерентной границы у двух кристаллов

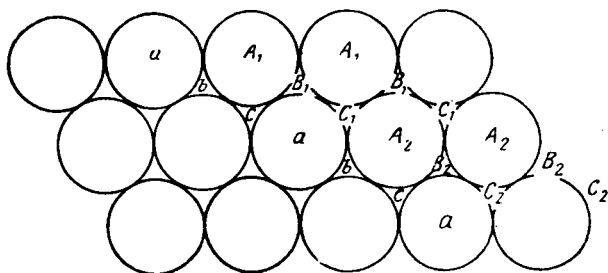


Рис. 89. Проекция на плоскость (111) атомных мест в гранецентрированном кубическом кристалле

является двойниковая, или зеркальная сопряженность. Важный пример такой связи дает гранецентрированная кубическая решетка, в которой нормальная структура образуется путем наложения плоскостей плотной упаковки в показанной на рис. 89 последовательности $abcabc\dots$ или в другом обозначении в последовательности $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle$. Цепочка атомов (например, $A_1B_1C_1A_2B_2C_2$ на рис. 89), в которой каждый очередной атом лежит в следующем верхнем слое, имеет в кристалле направление $\langle 110 \rangle$. Плоскость, составленная из подобных цепочек атомов, является плоскостью $\{111\}$. Эти цепочки и плоскости показаны на рис. 90. Часть плоскости плотной упаковки a на рис. 89 изображена на рис. 90 в виде треугольника со стороны A_1A_1'' .

Непрерывность последовательности цепочек $A_1B_1C_1A_2$ зависит от сохранения последовательности упаковки $abcabc$. Если на каком-нибудь уровне этой стопки последовательность меняется на обратную ($abcabacbacb\dots$, или $\triangle\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla\nabla$), то точки, соответствующие $A_1B_1C_1\dots$ как на рис. 89 и 90, больше уже не будут лежать на одной прямой, а все параллельные цепочки изменят свое направление на зеркальное отражение исходного направления в плоскости упаковки. Поперечное сечение в плоскости $\{110\}$ изображено на рис. 91. Как видно, всякий атом, включая и атомы на плоскости двойникования, имеют то же

самое число ближайших соседних атомов и на том же расстоянии, что и внутри кристалла. Однако число и расположение следующих ближайших атомов становятся на плоскости двойникования иными и характеризуются уже последовательностью *aba*, присущей гексагональной плотной упаковке, а не последовательностью *abc*, типичной для кубической плотной упаковки, т. е. для гранецентрированной кубической решетки. Энергия, присущая когерентной двойниковой плоскости, много меньше

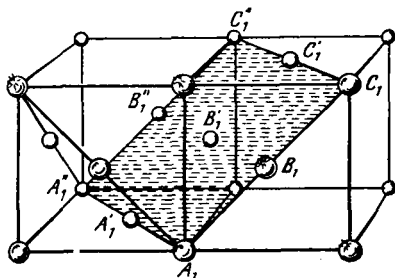


Рис. 90. Плоскости плотной упаковки в гранецентрированной кубической решетке

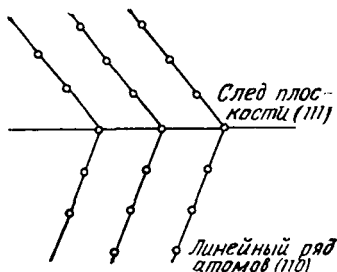


Рис. 91. Двойникование кристалла в плоскостях {110}

энергии обычной границы с большой разориентировкой и зависит от вклада следующих ближайших соседних атомов. Некоторые вытекающие отсюда последствия рассматриваются в гл. 7.

Плоскости двойникования для различных кристаллических решеток указаны в табл. 23. Если между ориентировками двух

ТАБЛИЦА 23. Плоскости двойникования

Тип решетки	Плоскость двойникования
Гранецентрированная кубическая	{111}
Плотнупакованная гексагональная	{10 $\bar{1}$ 2}
Пространственноцентрированная кубическая	{112}
Ромбобдрическая	{001}
Тетрагональная (олово)	{331}

кристаллов существует двойниковая взаимосвязь, но они прикасаются по некоторой плоскости, которая не принадлежит к двойниковым, то граница перестает быть когерентной и не обладает минимальной энергией и прочими отличительными особенностями, присущими когерентной двойниковой границе.

Надо отметить, что дефект упаковки, разделяющий две части расщепившейся дислокации, во многом сходен с двойниковой границей. Этой границе соответствует последовательность *abcacb*, тогда как дефекту упаковки отвечает последовательность типа *abcababc*. Таким образом, дефект упаковки содержит два слоя с неправильным числом следующих ближайших соседних атомов, а в случае двойниковой границы имеется только один такой слой. По обе стороны от дефекта упаковки существует кристалл той же самой ориентировки, чего нельзя сказать о двойниковой границе.

Поверхности между фазами. Наши познания о поверхности раздела между двумя разными фазами еще менее достаточны, чем в случае границы между кристаллами. Тем не менее можно высказать следующие общие положения. Поверхности раздела между фазами бывают когерентными и некогерентными. Когерентной называется поверхность раздела двух кристаллов с взаимно связанными ориентировками, что обусловлено сопряжением («согласованием») той или иной конкретной особенности структуры, например межплоскостного расстояния, с геометрически подобной, но кристаллографически отличной структурной особенностью другого кристалла. Очень простой пример подобного двухмерного сопряжения показан на рис. 92: в этом случае сторона прямоугольника одного кристалла совпадает с диагональю прямоугольника другого. В случае хорошего сопряжения можно ожидать, что энергия такой границы очень мала, особенно если атомы двух кристаллов не очень сильно различаются между собой по электронной конфигурации. Такое сопряжение размеров вероятнее всего достижимо только в результате некоторого упругого искажения решетки, например сжатия одного кристалла по соседству с границей и растяжения другого или сдвиговой деформации. В подобных случаях энергия границы возрастает на величину энергии возникающей упругой деформации. Однако от этого граница не перестает быть когерентной, пока существует сопряжение, даже если для него и требуется упругая энергия. Если же на когерентное сопряжение требуется чрезмерно большая упругая энергия, то тогда образуется некогерентная граница. Никакой энергии деформации на сопряжение не затрачивается, а сама граница должна обладать определенной энергией, потому что энергия атомов на поверхности раздела будет больше энергии атомов внутри каждого из кристаллов.

Совокупность дислокаций может привести к уменьшению энергии такой границы. Такой случай изображен на рис. 93, где равномерно распределенная энергия деформации замещается энергией дислокаций.

Изложенные рассуждения основывались на предположении,

что два кристалла обладают сходной ориентировкой. Часто так именно и бывает при превращении одной фазы в другую (см. гл. 8) или при одновременном образовании двух фаз (см. гл. 6). Однако существует множество примеров, свидетельствующих об очень малой вероятности когерентности в произвольной плоскости из-за отсутствия связи между ориентировками

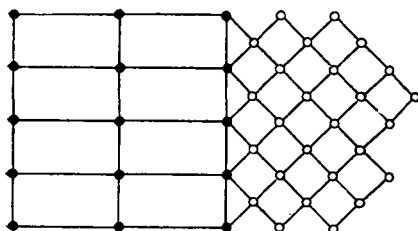


Рис. 92. Когерентная поверхность раздела между фазами с разным строением

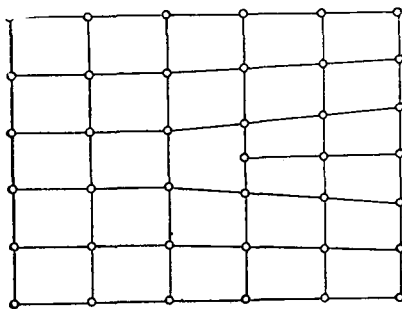


Рис. 93. Полукогерентная поверхность раздела между фазами с разным строением

двух кристаллов. Правда, в случае разных структур принципиально всегда можно отыскать такую граничную поверхность, на которой когерентность возможна. Обычно такая поверхность занимает очень большую площадь, так что существование некогерентной поверхности с минимальной площадью становится более вероятным. Вызывает сомнения целесообразность представления такой граничной поверхности как совокупности дислокаций.

Энергию границы между фазами можно экспериментально сопоставить с энергией границы между кристаллами в одной из фаз путем измерения величины двугранных углов при пересечении границ, как это схематически показано на рис. 94. На этой диаграмме OP — граница между кристаллами 1 и 1' фазы 1, а OQ и OR — границы между 1 и 2 и 1' и 2. Углы α , β и γ связаны с энергиями $\sigma_{11'}$, $\sigma_{21'}$ и σ_{21} выражением

$$\sigma_{11'}/\sin \alpha = \sigma_{21'}/\sin \beta = \sigma_{21}/\sin \gamma,$$

если в окрестности точки O установилось равновесие и если энергия границ не зависит от их ориентировок. Надо отметить, что приведенное выше выражение равнозначно условию равновесия трех сил, приложенных к одной точке. На рис. 95 воспроизводится фотография микроструктуры, на которой можно выполнить измерения подобного рода. В табл. 24 приведены некоторые экспериментальные результаты измерения энергии гра-

ниц между фазами по сравнению с энергией границ между кристаллами.

Поверхности раздела между твердой и жидкой фазами. Сначала рассмотрим поверхность раздела между чистым кристаллическим металлом и тем же самым металлом в жидком состоя-

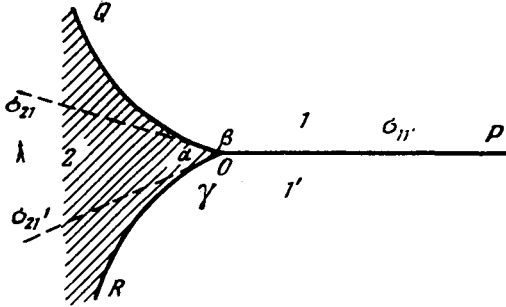


Рис. 94. Равновесие между межфазовыми поверхностями OQ и OR и межзеренной границей

нии. Исследовать такую поверхность в ее равновесном состоянии трудно, потому что всякий подвод или отвод тепла из системы заставляет эту поверхность перемещаться таким обра-

ТАБЛИЦА 24. Энергия границ между фазами по сравнению с энергией границ между кристаллами

Система	Поверхность между		По сравнению с энергией межзеренных границ (c)	$\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_c}$
	фазой A	фазой B		
CuZn	α (г. ц. к.)	β (о. ц. к.)	α/α	0,78
CuZn	α (г. ц. к.)	β (о. ц. к.)	β/β	1,00
CuAl	α (г. ц. к.)	β (о. ц. к.)	α/α	0,71
CuAl	β (о. ц. к.)	γ (сложная кубическая, α -латунь)	γ/γ	0,78
CuSn	α (г. ц. к.)	β (о. ц. к.)	α/α	0,76
CuSn	α (г. ц. к.)	β (о. ц. к.)	β/β	0,93
FeC	α (о. ц. к.)	Fe_3C (ромбическая)	α/α	0,93
FeC	α (о. ц. к.)	γ (г. ц. к.)	α/α	0,71
FeC	α (о. ц. к.)	γ (г. ц. к.)	γ/γ	0,74

зом, чтобы температура сохранялась постоянной с поглощением или выделением тепла в виде скрытой теплоты плавления. Для того чтобы тот или другой атом покинул кристалл, требуется подвести к кристаллу в среднем удельную (атомную) скрытую теплоту плавления, а в случае кристалла с плотной упаковкой отделить его (опять-таки в среднем) от шести ближайших со-

седних атомов, связь которых между собой характеризует данный кристалл. Поэтому скрытую теплоту плавления можно рассматривать как эквивалент разрыва шести «кристаллических» связей и их замены равноценным числом «жидких» связей, т. е. созданием 12 «полусвязей». Таким образом, существование одной полусвязи эквивалентно одной двенадцатой части атомной скрытой теплоты.

На этой основе можно оценить величину энергии поверхности раздела между кристаллом и расплавом. Величина такой энергии зависит от кристаллографических особенностей этой поверхности. На данном этапе можно считать, что такой поверхностью является гладкая в атомных масштабах плоскость с малыми индексами. У атома в плоскости $\{111\}$, представляющей собой поверхность раздела между твердой и жидкой фазами, имеется девять ближайших соседних атомов в твердой фазе (шесть в своей плоскости и три в соседней снизу плоскости). Поэтому имеется три полусвязи, причем энергия всякого атома на такой поверхности должна превосходить энергию атомов внутри кристалла на три двенадцатых доли скрытой теплоты. Подобным же образом атомы в плоскости поверхности раздела $\{001\}$ имеют по восемь ближайших соседних атомов с избытком энергии, равным четырем двенадцатым частям скрытой теплоты. Атомы по краям и в углах обладают большей энергией, которую легко подсчитать на основе изложенных выше предположений. Энергия прочих кристаллографических поверхностей должна быть больше. Отсюда можно заключить, что равновесными поверхностями будут преимущественно плоскости типа $\{111\}$. Существуют некоторые экспериментальные данные, подтверждающие этот вывод. Они будут рассмотрены в гл. 6.

Измерить энергию поверхности раздела между твердой и жидкой фазами непосредственно нельзя, но косвенно о ее величине можно составить представление по данным о зарождении центров кристаллизации (см. гл. 6). Эти данные свидетельствуют о том, что для кристалла очень малой заданной величины поверхностная энергия на атом составляет около половины скрытой теплоты плавления (табл. 25). Это вполне совместимо

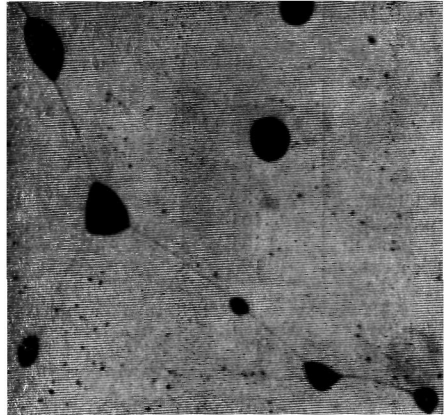


Рис. 95. Равновесная форма кристаллов свинца в свинцовистой латуни

с изложенной выше точкой зрения, потому что в кристалле рассматривавшейся величины большая доля атомов занимает места по краям и углам. Как будет показано ниже (см. 6.3), ве-

ТАБЛИЦА 25. Энергия поверхности раздела между твердой и жидкой фазами по сравнению с атомной скрытой теплотой*

Металл	Энергия эрг/см^2	Энергия/ N (число атомов) Скрытая теплота/ N	Металл	Энергия эрг/см^2	Энергия/ N (число атомов) Скрытая теплота/ N
Ртуть	24,4	0,53	Золото	132	0,44
Галлий	56	0,44	Медь	177	0,44
Олово	54,5	0,42	Марганец	206	0,48
Висмут	54	0,33	Никель	255	0,44
Свинец	33	0,39	Кобальт	234	0,40
Сурьма	101	0,30	Железо	204	0,45
Германий	181	0,35	Палладий	209	0,45
Серебро	126	0,46	Платина	240	0,46

* Из статьи: J. H. Hollomon and D. Turnbull., Ch. 7 in Progress in Metal Physics 4, London, 1953. Есть русский перевод: Успехи физики металлов, т. 1, Metallurgizdat, 1956, стр. 304.

личина поверхностной энергии, приходящейся на связь, соответствует значениям, даваемым теорией и экспериментом, относящимися к образованию зародышей.

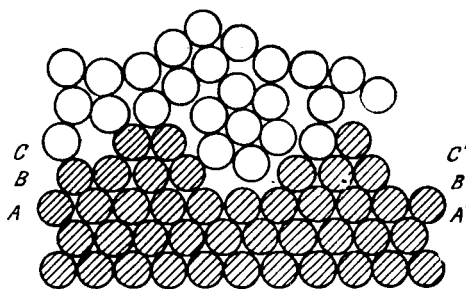


Рис. 96. Поверхность раздела между кристаллом и расплавом

Предположение об атомной гладкости поверхности кристаллов почти наверное ошибочно, по крайней мере, в случае металлов. Гораздо вероятнее, что на наружном, сплошь заполненном атомами, слое плотной упаковки в любой момент находится много (возможно до половины) атомов, необходимых для заполнения следующего

слоя. Такая поверхность изображена на рис. 96. Атомы, занимающие места в решетке, изображены заштрихованными кружочками, тогда как атомы, не принадлежащие к решетке, показаны в виде белых шариков. AA' — ближайший к наружной поверхности законченный постройкой слой; BB' — следующий над ним слой. Этот слой на некоторых участках сплошь заполнен атомами, причем эти участки в свою очередь сверху частично

прикрыты атомами следующего слоя CC' . Вполне вероятно, что в реальном случае некоторые «сплошные» участки должны занимать гораздо большую площадь, чем это показано на нашей диаграмме, и что число слоев с частичным заполнением в отличие от рис. 96 гораздо больше двух. Выбор такой модели поверхности, более отвечающей реальным условиям, не обесценивает проведенного выше приближенного подсчета поверхностной энергии, потому что неровности подобного рода не отражаются на среднем числе ближайших соседних атомов.

Известны некоторые данные об относительной величине энергии поверхности раздела между твердой и жидкой фазами для твердых растворов по сравнению с энергией межзеренных границ в твердом состоянии. Экспериментально эта задача решается подобно задаче для границы между фазами (см. предыдущий подраздел). Равновесная жидкая фаза отличается по составу от кристаллической фазы, а равновесие достигается продолжительной выдержкой при постоянной температуре. Отдельные сравнительные данные по этому вопросу приведены в табл. 26.

ТАБЛИЦА 26. Энергия поверхности раздела твердая фаза—жидкость ($\gamma_{ТЖ}$) по сравнению с поверхностной энергией межзеренных границ ($\gamma_{ТТ}$)

Система	Межзеренная граница	$\gamma_{ТЖ} : \gamma_{ТТ}$
CuPb	α/α (г. ц. к.)	0,58
CuZnPb	α/α (30% Zn; г. ц. к.)	0,65
CuZnPb	β/β (49% Zn; о. ц. к.)	0,87
FeCu	γ/γ (г. ц. к.)	0,51
AlSn	Al/Al (г. ц. к.)	0,56
FeFeS	γ/γ (г. ц. к.)	0,52

Поверхность раздела между твердой фазой и паром. Для ряда металлов энергию поверхностей раздела между твердой фазой и паром удалось измерить по сути дела непосредственно. При растяжении тонкой проволочки необходимо преодолеть противодействие, обусловленное тенденцией поверхностной энергии к уменьшению за счет сокращения длины и утолщения проволочки. Некоторые результаты подобного измерения приводятся в табл. 27. В этой же таблице указаны теплоты испарения. В данном случае поверхностная энергия составляет меньшую долю скрытой теплоты, чем в случае поверхности раздела между твердой и жидкой фазами. Эта разница создается, вероятно, вследствие того, что при соприкосновении с паром кристалл практически не претерпевает искажений ни в отношении ато-

ТАБЛИЦА 27. Взаимосвязь скрытой теплоты испарения с энергией поверхности раздела между твердой и жидкой фазами

Металл	Поверхностная энергия, эрг/см ²	Скрытая теплота испарения ккал/моль	Удельная энергия (на атом) Скрытая теплота (на атом)
Медь	1700	73,3	0,14
Серебро	1200	82	0,26
Золото	1400	60	0,18

мов, ни в отношении электронов вплоть до самой поверхности раздела, тогда как в газовой фазе распределение электронов у этой поверхности должно подвергаться значительному изменению из-за совершенно иной электронной плотности (заселенности) в этой фазе.

Если некоторые металлы длительно выдерживать в сильно нагретом состоянии, то их поверхность деформируется двояким путем. Во-первых, как только граница металла выходит на поверхность, здесь образуется «канавка» (рис. 97, а, б, в и г). Во-вторых, при благоприятной ориентировке кристалла на ровной поверхности образуется ряд гладких площадок, соединяющихся одна с другой ступеньками (рис. 97, д и е).

Эти два явления известны под названием термического травления. Каждое из них приводит к увеличению площади поверхности, а поскольку они протекают самопроизвольно, то свободная энергия должна при этом убывать. Когда образуется «граничная канавка», площадь границы и, следовательно, ее свободная энергия уменьшаются. Измерения величины угла в вершине канавки дают представление о величине отношения энергии поверхности раздела к энергии межзеренной границы. Как оказалось, энергия границы с большим углом составляет приблизительно одну треть удельной свободной энергии наружной поверхности.

Ступенчатая структура возникает в тех случаях, когда поверхность, параллельная той или иной конкретной кристаллографической плоскости (в случае серебра это плоскость {111}), обладает гораздо меньшей удельной свободной энергией, чем поверхность, не принадлежащая к кристаллографическим плоскостям с малыми индексами. Отсюда следует, что величина свободной энергии поверхности металлов, по крайней мере, в некоторых случаях, зависит от ее расположения по отношению к кристаллографическим плоскостям.

Надо отметить, что соприкосновение металлической поверхности с паром того же металла нельзя считать обычным явлением. В большинстве случаев на воздухе и даже при очень низ-

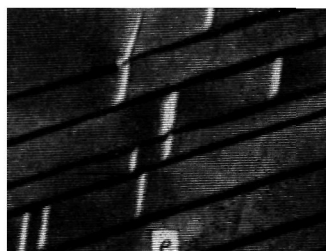
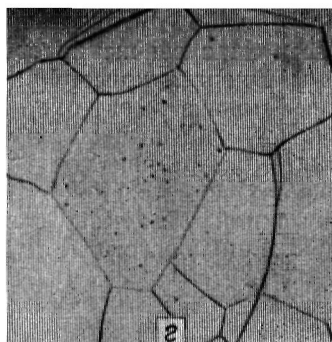
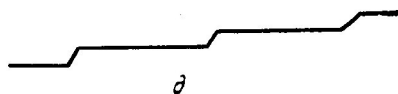
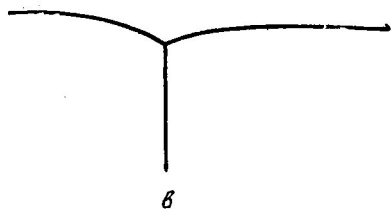
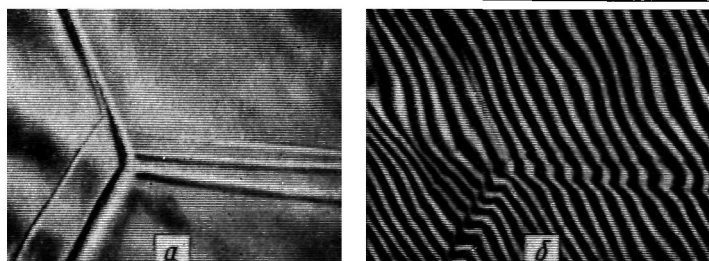


Рис. 97. Структуры, выявляющиеся при термическом травлении: *a* — канавки вдоль межзеренных границ в кремнистом железе; *b* — интерференционная картина того же самого поля; *в* — схематический поперечный разрез через канавку у межзеренной границы; *г* — поверхность свинца, на которой видны канавки и ступеньки. $\times 112$; *д* — схематический поперечный разрез через ступеньки на поверхности; *е* — серебро после термического травления; на поверхности шлифа видны ступеньки. $\times 507$

ком парциальном давлении кислорода на поверхности металлов очень быстро образуется окисная пленка (см. гл. 8), так что поверхность металла служит поверхностью раздела между металлом и кристаллами окисла. Даже в тех случаях, когда химическое взаимодействие металла с окружающей его средой и не сопровождается образованием того или иного соединения, существует вероятность поглощения поверхностью некоторого количества газа, что приводит к уменьшению свободной энергии поверхности.

Стенки ферромагнитных доменов. Как уже отмечалось, металлическим ионам определенных видов внутренне присущ магнитный момент значительной величины. К таким металлам относятся железо, никель и кобальт. Атомы других металлов приобретают магнитные моменты сопоставимой величины при видоизменении их электронной конфигурации легированием. Энергия кристалла, образованного атомами с магнитным моментом, минимальна в том случае, когда магнитные поля атомов располагаются либо параллельно (ферромагнитные материалы) либо антипараллельно (антиферромагнитные материалы). Нас сейчас интересуют только ферромагнитные материалы. Энергия кристалла уменьшается еще больше, если магнитные поля атомов совпадают по направлению с определенными кристаллографическими осями. Эта особенность называется магнитокристаллической анизотропией. Степень анизотропии сильно колеблется: от очень значительной у кобальта до промежуточной у железа и малой у никеля. Ниже указываются направления легкого и трудного намагничивания для этих трех металлов:

	Направление легкого намагничивания	Направление трудного намагничивания
Железо	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
Никель	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
Кобальт	$\langle 0001 \rangle$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$

В совершенном кристалле ферромагнитного металла или сплава атомы во всех его частях ориентированы так, что их магнитные поля располагаются параллельно оси легкого намагничивания. Если конечные размеры кристалла приводят к выходу магнитных полюсов на некоторых его поверхностях, то возникает внешнее магнитное поле, с которым должно быть сопряжено какое-то количество энергии. Эта энергия уменьшается делением кристалла на *домены* с таким намагничиванием в разных направлениях, при котором уничтожаются магнитные полюса и внешние магнитные поля. Простой случай доменной структуры, удовлетворяющей этим требованиям, показан на рис. 98. Кристалл разделен на четыре домена, направление на-

магнитности которых указано стрелками. Всякая стенка домена расположена таким образом, что перпендикулярные ей составляющие намагничивания по обе стороны стенки равны между собой. Тогда не должно существовать нескомпенсированного магнитного полюса ни в одной точке кристалла — ни на его поверхности, которая повсюду параллельна направлению намагничивания, ни на стенках доменов. Если поверхности кристалла не строго параллельны соответствующим кристаллографическим плоскостям, подобное простое расположение доменов становится невозможным, так что создается более сложная картина, подобная изображенной на рис. 99, на котором воспроизводится снятая с 250-кратным увеличением фотография поля коллоидальной суспензии магнитного порошка на полированной поверхности кристалла. Однако стенки доменов обладают некоторой энергией, поскольку они явля-

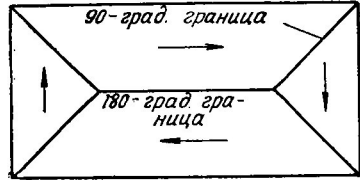


Рис. 98. Простой ферромагнитный домен

ются возмущенными участками в пространстве равномерного намагничивания. Они состоят из участков толщиной порядка 50 атомных диаметров, в которых происходит постепенный переход от одной магнитной ориентации к другой. Единственными ферромагнитными кристаллами, в которых при условии отсутствия внешнего магнитного поля не существует стенок доменов, являются столь малые по величине кристаллы, что их размеры сопоставимы с толщиной стенок доменов. Свойства мельчайших магнитных частиц и области их применения рассматриваются в гл. 5. Надо подчеркнуть, что стенка магнитного домена представляет собой дефект особого рода, который принадлежит к термодинамически устойчивым образованиям.

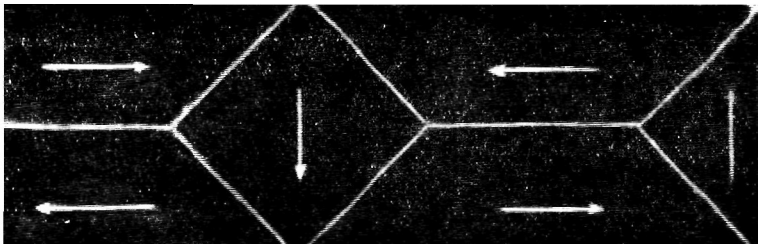


Рис. 99. Стенки домена в немагнитном игольчатом кристалле железа

ются возмущенными участками в пространстве равномерного намагничивания. Они состоят из участков толщиной порядка 50 атомных диаметров, в которых происходит постепенный переход от одной магнитной ориентации к другой. Единственными ферромагнитными кристаллами, в которых при условии отсутствия внешнего магнитного поля не существует стенок доменов, являются столь малые по величине кристаллы, что их размеры сопоставимы с толщиной стенок доменов. Свойства мельчайших магнитных частиц и области их применения рассматриваются в гл. 5. Надо подчеркнуть, что стенка магнитного домена представляет собой дефект особого рода, который принадлежит к термодинамически устойчивым образованиям.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. T. Read, Jr. Dislocations in Crystals, New-York, 1953. Есть русский перевод: Ряд. Дислокации в кристаллах, Metallurgizdat, 1956.
 2. Metal Interfaces, ASM Cleveland, 1952.
 3. W. Shockley. et al., Imperfections in Nearly Perfect Crystals, New-York, 1952.
 4. A. H. Cottrell. Dislocations and Plastic Flow of Metals, New-York, 1953. Есть русский перевод: А. Х. Коттрелл. Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Metallurgizdat, 1958.
 5. J. G. Fisher et al., Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New-York, 1957.
-

СТРУКТУРНО ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

5.1. Взаимосвязь между напряжением, деформацией и временем

Под действием нагрузки в металле могут возникать различные деформации и другие изменения. *Упругая деформация* возникает и исчезает *одновременно* с приложением и снятием напряжения. *Неупругая деформация* достигает наибольшей величины после того, как напряжение достигло максимального уровня, и исчезает после снятия напряжения. *Пластическая деформация* возникает одновременно с приложением нагрузки, но после снятия напряжения уже не исчезает. *Ползучесть* характеризуется необратимой деформацией при постоянном напряжении. В процессе *разрушения* наблюдается явление физического разъединения. Необязательно, чтобы эти процессы протекали раздельно, но рассматривать их можно каждый в отдельности, чтобы лучше изучить физические процессы, следствием которых они являются.

Из всех этих процессов только упругая деформация принадлежит к структурно нечувствительным свойствам. В идеальном кристалле не может наблюдаться неупругость и ползучесть, а пластическая деформация и разрушение наступают в нем при гораздо большей деформации и большем напряжении, чем это обычно вытекает из экспериментальных данных. Поэтому четыре этих процесса так или иначе связаны со структурно чувствительными свойствами и должны рассматриваться применительно к кристаллам, не обладающим идеальным строением.

5.2. Пластическая деформация

Сложную картину пластического деформирования поликристаллического многофазного сплава удобнее рассмотреть в свете свойств монокристалла чистого металла, учитывая влияние: а) примесей, б) межзеренных границ и в) других фаз. Поэтому рассмотрим сначала деформацию монокристалла.

Напряжение текучести в случае совершенного монокристалла. Чтобы ограничить обсуждение реальными случаями, нель-

зя забывать о двух следующих экспериментальных фактах: 1) возможность весьма большой пластической деформации; 2) сохранение по сути дела неизменными плотности и строения кристалла после деформации. Единственной разновидностью деформационного процесса, при которой плотность и структура кристалла остаются прежними, является лишь такое взаимное скольжение (сдвиг) частей кристалла, при котором всякий атом занимает в конечном счете положение, занимавшееся до этого другим атомом. Это возможно лишь в случае, когда скольжение происходит в строго определенных кристаллографических

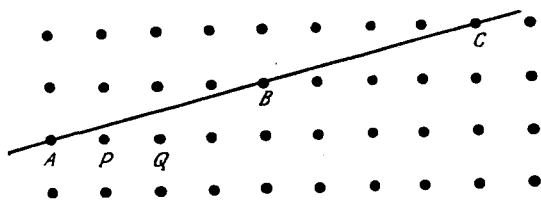


Рис. 100. Сдвиг в плоскости с большими индексами

направлениях. Если деформация кристалла макроскопически однородна, то она должна распространяться на множество параллельных кристаллографических плоскостей. Следовательно, количество деформации можно охарактеризовать мерой скольжения (выраженной в единицах величины угла), семейством параллельных плоскостей, по которым оно происходит, и его направлением. Одновременно может протекать несколько таких процессов. Надо полагать, что скольжение должно происходить по таким плоскостям и в таком направлении, для которых касательная, составляющая напряжения имеет наибольшую величину. Однако при этом по определенным соображениям нельзя не считаться с особенностями строения кристалла. На рис. 100 изображен кристалл простого строения. Пусть напряжение приложено таким образом, что максимальное касательное напряжение параллельно плоскости ABC . При скольжении по этой плоскости для удовлетворения определенного выше требования атом A должен сместиться либо в точку B , либо в точку C , либо в какое-нибудь иное положение, занимавшееся атомом до приложения напряжения. Это гораздо более сложный процесс, чем, скажем, скольжение по такой плоскости, как APQ , в которой атом A проходит поочередно через аналогичные положения P , Q и т. д.

Как показывает эксперимент, деформацию монокристаллов можно полностью охарактеризовать через скольжение в определенных кристаллографических направлениях, какими всегда

бывают направления наиболее плотной упаковки атомов, и обычно по хорошо выявляющимся кристаллографическим плоскостям, которые представляют собой плоскости плотной упаковки и которые, следовательно, отстоят одна от другой на сравнительно большом расстоянии.

Таким образом, процесс пластической деформации в совершенном кристалле нужно рассматривать как одновременное смещение атомов в новое, но эквивалентное положение. Вели-

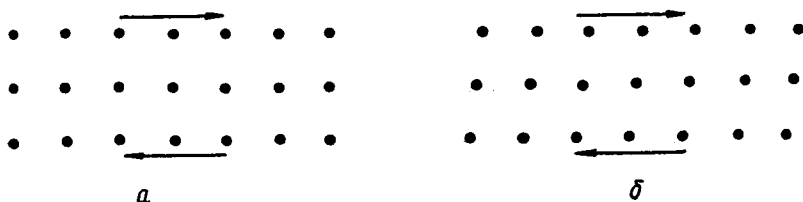


Рис. 101. Равномерный сдвиг в кристалле

чину требующегося для этого напряжения можно определить следующим образом. Рассмотрим кристалл, скальвающее напряжение в котором приложено в направлении, указанном на рис. 101, *а* стрелками. Это напряжение создаст упругий сдвиг, как это показано на рис. 101, *б*. Когда сдвиговая деформация достигнет определенной величины, каждый атом переместится в соседнее справа положение, эквивалентное предшествовавшему. Если поинтересоваться энергией того или иного атома в связи с его положением по отношению к нижнему слою, то окажется, что он обладает минимальным ее запасом в каждой точке, образующей узел решетки, тогда как в любой промежуточной точке его энергия должна быть больше. Поэтому величина его энергии характеризуется кривой изображенного на рис. 102, *а* вида. Сила, требующаяся для того, чтобы удержать атом в какой-то точке, определяется наклоном этой кривой в соответствующей точке. На рис. 102, *б* показано, как величина этой силы изменяется в зависимости от положения. Угловой коэффициент приобретает максимальные значения во всех точках перегиба *P* кривой на рис. 102, *а*. Отсюда следует, что если напряжение достаточно для смещения любого атома за точки, соответствующие максимальной величине углового коэффициента *P*, то атомы переместятся в соседнее устойчивое положение. Так будет продолжаться до тех пор, пока существует скальвающее напряжение. Критическая величина сдвиговой деформации, соответствующая смещению атомов из *A* в *P*, зависит от особенностей строения кристалла и от наклона кривой *энергия — смещение*. Критической называется такая деформация, при которой приложенное напряжение имеет максималь-

ную величину; если предположить, что кривая на рис. 102, б представляет собой синусоиду, то деформация достигнет критического значения, когда напряжение составит $G/2\pi$, т. е. будет равно приблизительно одной шестой части модуля сдвига. Если же взять иные логически обоснованные отправные предположения, то окажется, что критическое скалывающее напряжение

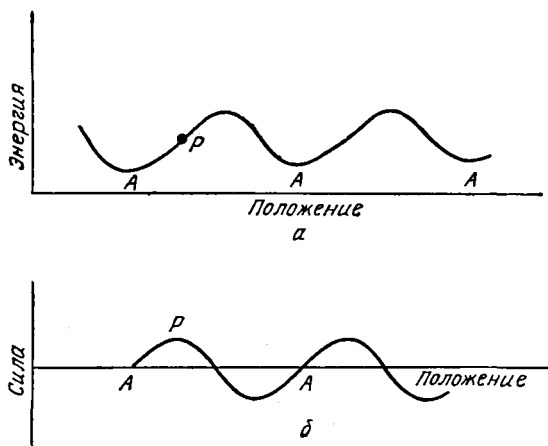


Рис. 102. Изменение энергии (а) и силы (б) в зависимости от сдвигового смещения в кристалле

должно быть меньше и составлять около $G/15$, чему соответствует деформация сдвига приблизительно на 4° .

В экспериментальном отношении результаты измерений величины скалывающего напряжения, необходимого для пластического деформирования кристаллов, можно подразделить на две группы. Большей частью измерения дают напряжения, по своей величине меньшие теоретических на два-три порядка. В табл. 28 приведены отдельные примеры. Критерием служит

ТАБЛИЦА 28. Сопоставление модуля сдвига с пределом упругости

Материал	Модуль сдвига G дин/см ²	Предел упругости B , дин/см ²	Отношение $G : B$
Монокристалл олова	$1,9 \times 10^{11}$	$1,3 \times 10^7$	$1,5 \times 10^4$
» серебра	$2,8 \times 10^{11}$	6×10^6	$4,4 \times 10^4$
» алюминия	$2,5 \times 10^{11}$	4×10^6	6×10^4
» железа	$7,7 \times 10^{11}$	5×10^6	$1,5 \times 10^5$
Железный ус	$7,7 \times 10^{11}$	2×10^{11}	3

отношение критического скалывающего напряжения к модулю сдвига. Все эти результаты относятся к монокристаллам с

поперечным сечением порядка квадратного миллиметра, но не к нитевидным кристаллам («усам»). Недавно было установлено, что отдельные «усы», вырастающие самопроизвольно на поверхности некоторых металлов, обладают прочностью, близкой к теоретической. Этот факт служит весьма убедительным доказательством рассматриваемой гипотезы, позволяя сделать вывод о том, что, если не считать случая «усов» (с чрезвычайно малым сечением), то предложенный нами процесс одновременной сдвиговой деформации не отвечает действительности. Другой причиной, заставляющей сделать такой же вывод, является то, что рассматривавшийся выше процесс пластической деформации должен протекать одновременно и единообразно по всему кристаллу, причем все атомы должны одновременно попадать в положение, когда приложенное напряжение достигает критической величины. Однако из наблюдений известно, что пластическая деформация неоднородна и развивается по сравнительно немногим отдельным плоскостям семейства плоскостей, испытывающих действие одного и того же напряжения. Многие из таких плоскостей сосредоточиваются в локализованных участках, известных под названием полос скольжения. Внешний вид поверхности кристалла, претерпевшего пластическое деформирование, показан при разном увеличении на рис. 103, *a* и *б*.

Дислокационная теория пластической деформации. Единственное общее объяснение малой величины скальвающих напряжений в реальных кристаллах состоит в том, что процесс пластической деформации таких кристаллов из-за несовершенства их решетки развивается не одновременно по всему кристаллу, а последовательно посредством перемещения дислокаций. Как уже было показано (см. 4.3), приложение скальвающего напряжения приводит к перемещению дислокаций, вследствие чего происходит сдвиговая деформация. Для приведения дислокации в движение требуется напряжение, гораздо меньшее того, которое необходимо для одновременного сдвига по всему кристаллу, потому что в первом случае через критическое положение одновременно перемещается только один атом (в каждой плоскости). Как видно из рис. 104, движение дислокации непосредственно поперек кристалла соответствует относительному смещению двух частей кристалла на одно межатомное расстояние. Как видно, дислокация переместилась в кристалле справа налево. И правомерно, и удобно рассматривать дислокацию как структуру, переходную между структурой части кристалла, «сдвинувшейся» на единичное расстояние, и структурой «неподвижной» части. Краевая дислокация способна перемещаться только в плоскости скольжения, заключающей в себе и линию дислокации, и вектор Бюргерса. Она может начать

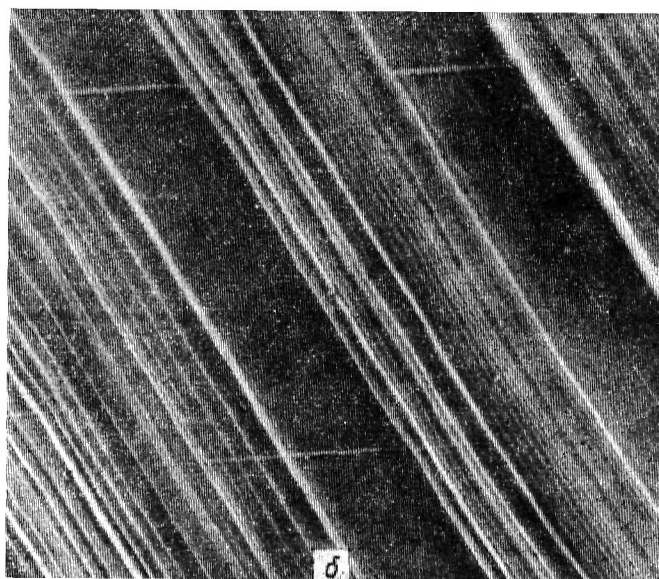
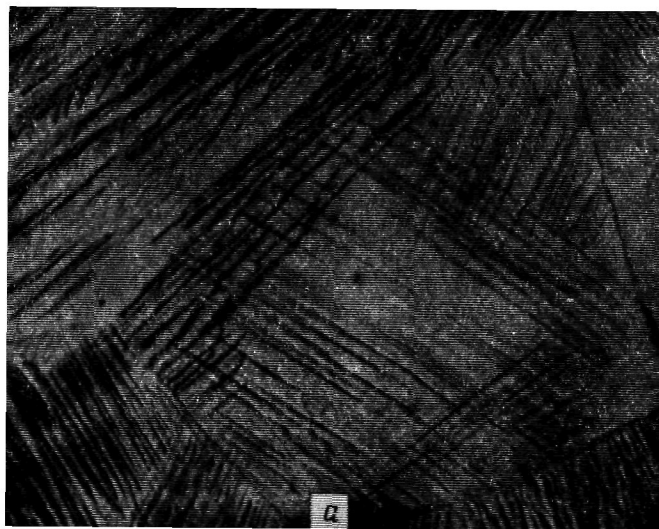


Рис. 103. Линии скольжения:
a — в поликристаллическом алюминии. $\times 115$; *б* — в монокристалле
 α -латуни. $\times 9800$

скользить под действием очень малого скалывающего напряжения в кристалле, который во всех прочих отношениях является совершенным.

Винтовая дислокация также движется под действием приложенного скалывающего напряжения, но в этом случае эффективная составляющая напряжения параллельна дислокации (т. е. параллельна вектору Бюргерса), а дислокация перемещается в направлении, перпендикулярном приложенному нап-

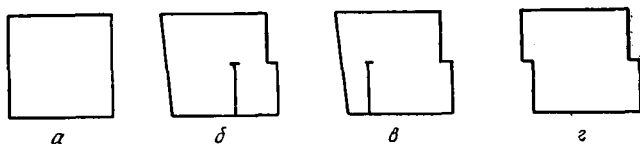


Рис. 104. Перемещение дислокации через кристалл

ряжению. Здесь также правильно рассматривать дислокацию как переходную структуру между «сместившейся» и «неподвижной» частями кристалла. Дислокация движется таким образом, что «сместившаяся» часть сильнее противодействует приложенному напряжению. Однако теперь плоскость скольжения уже определяется дислокацией неоднозначно, хотя она все еще остается плоскостью, в которой лежат и вектор Бюргерса, и линия дислокации. Поскольку этот вектор и линия дислокации совпадают по направлению, они определяют не плоскость, а семейство плоскостей, заключающих эту линию. Плоскостью скольжения фактически служит любая кристаллографическая плоскость большой атомной плотности, содержащая линию дислокации и воспринимающая наряду с тем большую составляющую приложенного скалывающего напряжения. Сдвиговое перемещение винтовой дислокации иллюстрируется на рис. 105.

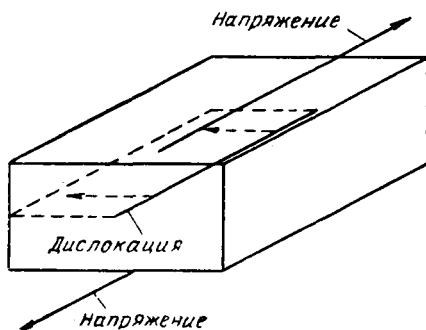


Рис. 105. Поперечное движение винтовой дислокации

Нетрудно видеть, что как только краевая дислокация выходит на поверхность кристалла, параллельную линии дислокации, на этой поверхности образуется «ступенька», высота которой равна длине вектора Бюргерса. На поверхности же кристалла, через которую из него выходит винтовая дислокация, никакой ступеньки не образуется, потому что вектор Бюргерса и, следовательно, скольжение параллельны этой поверхности.

Представление о том, что дислокация способна перемещаться под действием малых напряжений и вызывает пластическую деформацию, объясняет только одну из экспериментально наблюдаемых особенностей такой деформации. Есть и другие важные особенности пластической деформации монокристаллов чистого металла, которые также нуждаются в объяснении.

Движением дислокаций, первоначально существовавших в кристалле, можно объяснить лишь очень незначительную степень деформации. Так, монокристалл кадмия можно деформировать на 300%. Это означает, что либо всякая атомная плоскость должна в среднем сместиться на три межатомных расстояния по отношению к соседней плоскости, либо всякую атомную плоскость должны пересечь и выйти из кристалла три дислокации. Если бы поперечное сечение монокристалла было равно 1 мм^2 , то это соответствовало бы тому, что из кристалла через каждый квадратный сантиметр его сечения должно выйти приблизительно 10^9 дислокаций. Однако данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что в «хороших» монокристаллах содержится всего от 10^4 до 10^6 дислокаций на каждый квадратный сантиметр.

Напряжение, необходимое для дальнейшего пластического деформирования, по мере развития процесса все более возрастает. Это называется *наклепом* (деформационным твердением).

Наклеп можно было бы объяснить убылью числа дислокаций, если бы по мере дальнейшей деформации процесса: а) решетка кристаллов не искажалась все больше, как об этом свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа; б) не возрастала энергия кристалла, как это показывают данные калориметрического определения энергии наклепанных металлов, свидетельствующие о возможности доведения плотности дислокаций до 10^{19} см^{-2} ; в) не возрастало электрическое сопротивление, особенно остаточное; г) не увеличивалась плотность дислокаций, как явствует из данных исследований по методу травления. Следовательно, необходимо заключить, что пластическое деформирование сопровождается возникновением дислокаций и что наклеп представляет одно из следствий роста их плотности.

Источник Франка — Рида. Как доказано теоретически, создание внутри совершенного кристалла напряжения надлежащей величины способно порождать новые дислокации путем образования дислокационной петли даже при помощи теплового движения, если в этом кристалле дислокаций раньше не существовало. Приходящаяся на единицу площади поверхности скольжения энергия, необходимая для образования очень малой дислокационной петли посредством сдвига весьма малого объема кристалла, должна намного превосходить энергию дефор-

мации и то количество теплоты, которое существует в кристалле в условиях напряжения, вызывающего пластическую деформацию. Те же рассуждения остаются в силе и в случае возникновения новых дислокаций на поверхности кристалла. И все-таки существует такой механизм, предполагающий растяжение и деление существующих дислокаций, который позволяет удовлетворительным образом объяснить весь этот процесс. Этот механизм известен под названием источника Франка — Рида, суть которого излагается ниже.

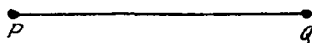


Рис. 106. Дислокационный сегмент

Рассмотрим дислокационный сегмент PQ в кристалле (рис. 106). Считается, что он «закреплен» в точках P и Q либо стыком с составляющими других дислокаций в «узлах», либо частицами второй фазы или примесями. Дислокация не может обрываться в этих точках, но нам можно ограничиться рассмотрением только той ее части, которая соединяет эти точки. Рассмотрим сначала случай, когда вектор Бюргера перпендикулярен линии PQ . Скальвающее напряжение, параллельное плоскости диаграммы и перпендикулярное линии PQ , воздействует на дислокацию с определенной силой, заставляющей ее переместиться так, что часть кристалла над плоскостью диаграммы могла сдвинуться по отношению к той его части, которая лежит под этой плоскостью. Этой силе противодействует линейное растяжение (см. 4.3) дислокации, потому что энергия дислокации пропорциональна ее длине (чтобы растянуть дислокацию, нужно совершить работу). Если приложена сила достаточной величины, то площадь «сдвига» будет расширяться последовательными стадиями, изображенными на рис. 107, где заштрихована область, через которую дислокация переместилась под действием приложенного напряжения. Если исходная дислокация образует замкнутую петлю (рис. 107, e), то в исходном положении должна существовать соответствующая составляющая (рис. 107, a) и, следовательно, процесс должен развиваться бесконечно, поскольку это относится к геометрической стороне дела. Следует отметить, что действие этого механизма зависит от возможности движения дислокаций в любом направлении по отношению к направлению приложенного напряжения. Но они перемещаются в любом таком направлении, в котором площадь «сдвига» расширяется и, следовательно, при создании напряжения все дислокации могут возникнуть в одном строго определенном направлении. Длительное действие напряжения достаточной величины порождает ряд петель, находящихся только в одной плоскости скольжения.

На рис. 108 воспроизводится инфракрасная фотография «де-

корированных» дислокаций в монокристалле кремния, который до декорирования был подвергнут пластической деформации. Этот снимок иллюстрирует все характерные особенности, кото-

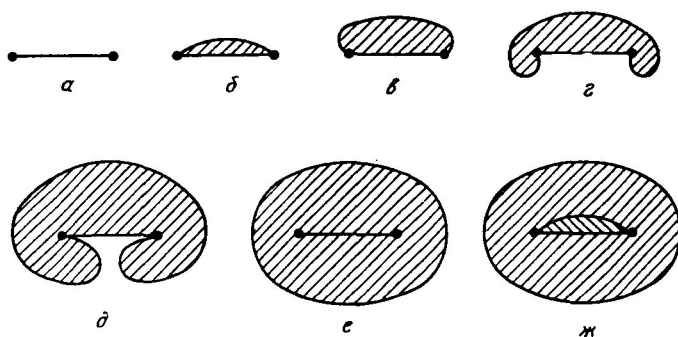


Рис. 107. Последовательные стадии действия источника Франка — Рида

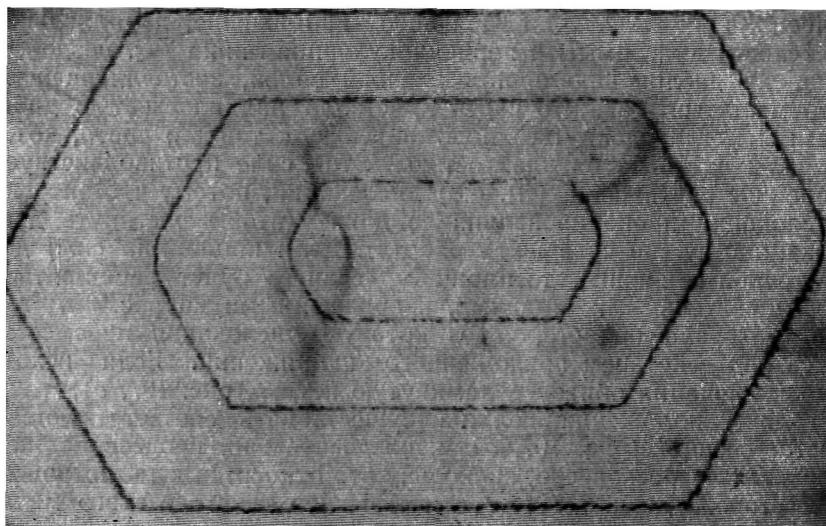


Рис. 108. Инфракрасная фотография источника Франка — Рида в кремнии

рыми по теоретическим соображениям должен обладать источник Франка — Рида.

Если дислокационная петля, достигнув достаточных размеров, доходит до свободной поверхности кристалла, она может прорваться наружу, оставив после себя различимую невооруженным глазом «ступеньку». Если петли выходят вокруг всего

кристалла, как, например, бывает в случае тонкого цилиндрического кристалла, процесс их возникновения может продолжаться и впредь почти до бесконечности. Если же, с другой стороны, петли выйти наружу не могут, а вынуждены оставаться внутри кристалла, то они оказывают «противодействующее давление» на источник, потому что дислокации, находящиеся в одной и той же плоскости скольжения, отталкивают одна другую в результате наложения родственных участков соседних дислокаций. Отсюда следует, что если дислокации не могут вырываться наружу во всех точках поверхности кристалла, то число дислокаций, способных выйти на поверхность из одного источника, должно быть ограниченным, так как в противном случае потребуются последовательно нарастающее напряжение, чтобы все больше петель могло поместиться в доступном пространстве.

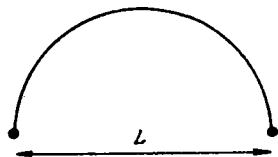


Рис. 109. Предел устойчивости дислокационной петли

Теперь необходимо рассмотреть вопрос о том, каким должно быть напряжение, чтобы источник пришел в действие. Пусть длина источника равна L (рис. 109) и пусть дислокация всегда имеет одинаковую кривизну с радиусом R . По мере «выгибания» дислокации от исходного положения радиус ее кривизны уменьшается до значения $R = L/2$, после чего его величина опять возрастает. Приложение скальвующего напряжения σ создает воздействующую на дислокацию силу $\bar{b}\sigma$, которой противодействует сила T/R , обусловленная линейным растяжением дислокации. Дислокация приобретает такую кривизну, при которой эти силы уравниваются, если радиус кривизны при этом остается больше $L/2$; в противном случае дислокация под действием источника продолжает расширяться. Следовательно, критическое напряжение $\sigma_{кр}$, необходимое для действия источника, определяется выражением $\bar{b}\sigma_{кр} = 2T/L$. Но, как известно (см. стр. 112), $T \approx Gb^2$, т. е.

$$\sigma_{кр} \approx 2Gb/L.$$

Длина L , отвечающая наблюдающимся в хороших кристаллах значениям критического скальвующего напряжения, имеет порядок 10^{-4} см.

Рассмотренный нами случай относится к источнику, полностью находящемуся внутри кристалла. Если же один конец дислокации способен свободно передвигаться по поверхности кристалла, а другой ее конец находится «на приколе» внутри кри-

сталла, то такая дислокация способна выполнить роль источника. Чтобы привести ее в действие как источник, требуется половинное напряжение, которое нужно для внутреннего источника той же самой длины. Некоторые данные позволяют думать, что поверхностные источники играют важную роль при пластической деформации.

Системы скольжения. Плоскость или плоскости, по которым происходит скольжение в кристалле, можно узнать, изучая следы, образуемые пересечением плоскостей скольжения с наружной поверхностью кристалла. Для однозначной идентификации требуется обследование хотя бы двух поверхностей кристалла. Определить же с уверенностью направление скольжения можно путем изучения изменения ориентировки кристалла по отношению к внешней геометрии образца. В табл. 29 указаны направления скольжения и плоскости скольжения для некоторых решеток. Как видно из этой таблицы, скольжение всегда происходит в направлении, соответствующем минимальной длине вектора Бюргерса, т. е. в направлении наиболее плотной линейной упаковки атомов.

ТАБЛИЦА 29. Направления и плоскости скольжения

Тип решетки	Направление скольжения	Плоскость скольжения
Гранецентрированная кубическая	$\langle 110 \rangle$	{111}
Пространственноцентрированная кубическая	$\langle 111 \rangle$	{110}, {112}, {123}
Плотноупакованная гексагональная	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	(0001)
Тетрагональная (олово)	$\langle 001 \rangle$	{100}, {110}

Кривая напряжение — деформация. Рассмотрим теперь различные участки кривой *напряжение — деформация*, получаемой при растяжении монокристалла чистого металла, и истолкуем их с точки зрения дислокационной теории.

Простейший пример представляют кристаллы гексагональной компактной решетки с большим осевым числом (цинк и кадмий), в которых скольжение обычно происходит только по плоскостям одного семейства [базисным плоскостям (0001)]. Типичные кривые *напряжение — деформация* для кристаллов цинка или кадмия, направление и плоскости скольжения в которых первоначально наклонены под углом 45° к оси растяжения, изображены на рис. 110. Соответствующая кривая *нагрузка — удлинение* отличается от кривой на рис. 110 по следующим причинам: 1) из-за уменьшения площади поперечного сечения при сдвиге; 2) из-за изменения величины углов при сдвиге, обра-

зуемых направлением и плоскостью скольжения с осью растяжения. Это изменение иллюстрируется рис. 111. Если растягивающее напряжение равно S , а плоскость и направление скольжения образуют с направлением растяжения соответственно углы θ и λ , то результирующее скальвающее напряжение σ определяется выражением

$$\sigma = S \cos \lambda \sin \theta.$$

Множитель $\cos \lambda \sin \theta$, используемый для определения результирующего скальвающего напряжения при растяжении, называется коэффициентом Шмида. Этот коэффициент имеет максимальную величину 0,5, когда оба угла (θ и λ) равны 45° . При сдвиге, представляющем следствие растяжения, эти углы возрастают. Следовательно, если первоначально углы θ и λ больше 45° , то коэффициент Шмида по мере сдвига возрастает. Таким образом, если положено начало сдвигу, то этот сдвиг протекает легче, чем начинается. Подобное «геометрическое мягчение» наблюдалось в монокристаллах кадмия при больших начальных значениях углов θ и λ . В дальнейшем вместо равномерной деформации наступает своеобразная текучесть,

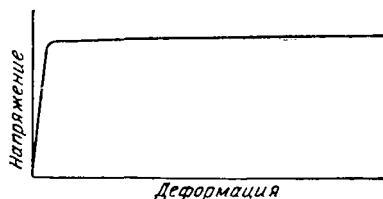


Рис. 110. Кривая напряжение — деформация для монокристалла цинка; базисная плоскость расположена под углом 45° к направлению растяжения

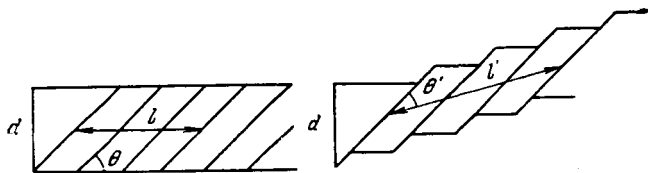


Рис. 111. Изменение ориентировки при сдвиге

при этом часть кристалла, в которой течение началось в первую очередь, претерпевает значительное растяжение; затем «растянутая» область постепенно распространяется вдоль кристалла под действием практически постоянного напряжения, если это напряжение не снимается. Ряд последовательных этапов такого процесса изображен схематически на рис. 112. Само собой разумеется, что этот процесс не может протекать без существенного изгиба плоскости скольжения по краям области сдвига. Подобный изгиб можно наблюдать под микроскопом. Изгиб можно

объяснить «скоплением» дислокаций, которые впоследствии уходят из кристалла, когда плоскости скольжения опять выпрямляются в растянутой части кристалла.

Если же на первых порах деформации углы θ и λ меньше 45° , то величина коэффициента Шмида по мере растяжения кристалла убывает, благодаря чему для дальнейшей деформации требуется все более высокое напряжение.

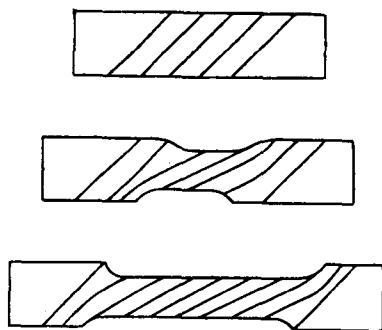


Рис. 112. Неравномерный сдвиг, сопровождающийся изгибом

Это явление называется «геометрическим твердением». Если первоначально углы θ и λ составляют около 45° , то доброкачественный монокристалл кадмия можно растянуть приблизительно на 300%. Однако в процессе растяжения напряжение возрастает гораздо больше, чем это обусловлено «геометрическим твердением». Это добавочное твердение вызывается наклепом.

Процесс сдвигового растяжения прерывается в рассматриваемом случае либо двойникованием, либо разрушением.

Как было показано, пластическая деформация посредством сдвига начинается тогда, когда результирующее скалывающее напряжение достигает определенной величины, которая служит характеристикой материала и не зависит от направления, т. е. от величины напряжения, нормального к плоскости скольжения. Это напряжение называется критическим результирующим скалывающим напряжением.

В кристаллах с решеткой гранецентрированного куба существует 12 возможных систем скольжения, каждая из которых представляет собой сочетание плоскости $\{111\}$ с направлением $\langle 110 \rangle$, лежащим в этой плоскости. Если такой кристалл подвергнуть растяжению, то коэффициент Шмида в общем случае должен быть разным для различных систем. Его значения зависят от ориентировки кристалла по отношению к оси растяжения. О том, как величина максимального коэффициента Шмида изменяется в зависимости от ориентировки, дает представление рис. 113. Каждый из этих коэффициентов Шмида сопряжен с одиннадцатью другими, обычно меньшей величины.

Однако существуют особые ориентировки, соответствующие сторонам и углам типового стереографического «треугольника», в случае которых коэффициент Шмида имеет одинаковую величину для двух или нескольких систем. Рис. 114 иллюстрирует множественность систем с равными значениями коэффициента Шмида. Таким образом, в самом общем случае в монокристал-

ле с г. ц. к. решеткой под действием растягивающего напряжения в одной системе скольжения возникает большее результирующее скалывающее напряжение, чем в любой другой.

Когда такой монокристалл находится под действием растягивающего напряжения, его кривая *напряжение — деформация* имеет вид, показанный на рис. 115. Участок *OA* соответствует упругому поведению, а часть *AB* — это переходная область от упругого растяжения к участку «легкого скольжения» *BC*. В

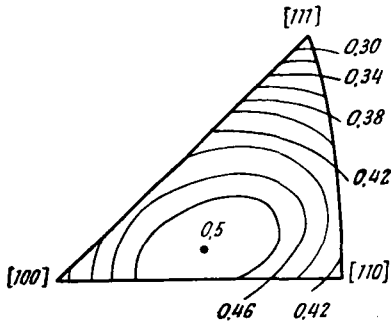


Рис. 113. Контуры равных коэффициентов Шмида

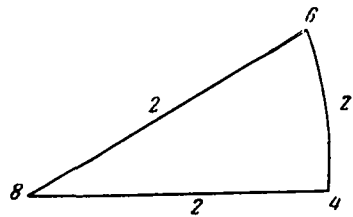


Рис. 114. Множественность систем скольжения с одинаковыми коэффициентами Шмида

точке *C* наклон настолько возрастает, что дальше кривая переходит в параболу либо после небольшого прямолинейного участка, либо непосредственно в этой точке.

Эту кривую надо понимать следующим образом. На участке *AB* напряжение достигает такой величины, которая достаточна для того, чтобы привести в действие отдельные источники Франка — Рида в системе с самым большим коэффициентом Шмида, так что они порождают отдельные дислокационные петли. В окрестности точки *B* напряжение приобретает такую величину, которая позволяет дислокациям прорываться через поверхность (или иные препятствия в виде границ тонкой структуры); на участке от *B* до *C* деформация является следствием действия источников в системе с максимальным коэффициентом Шмида. Небольшой рост напряжения в интервале от *B* до *C* имеет неизвестное происхождение, но он может быть обусловлен взаимодействием перемещающихся дислокаций с дислокациями, которые сами непосредственного участия в процессе деформации не принимают. Механизм подобного взаимодействия можно было бы представить себе в таком виде. Рассмотрим сначала условия, которые возникают, когда движущаяся дислокация сталкивается с неподвижной. Возможен ряд совершен-

но различных случаев в зависимости от соотношения между векторами Бюргера этих двух дислокаций. Когда движущаяся дислокация пересекает неподвижную, каждая из них приобретает «ступеньку» AB , по высоте и направлению равную длине и направлению вектора Бюргера противоположной дислокации

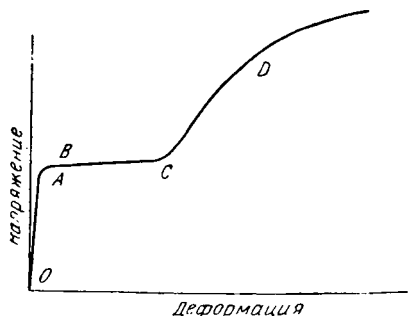


Рис. 115. Кривая *напряжение — деформация* для г. ц. к. кристалла при растяжении

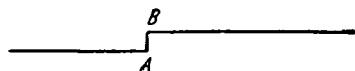


Рис. 116. «Ступенька» в дислокации

(рис. 116), поскольку каждая из них находится соответственно в области, образованной двумя частями исходного кристалла, смещенными друг относительно друга на величину вектора Бюргера.

Ступенька имеет направление дислокационной линии. Вектор Бюргера дислокации во всех точках этой линии, в том числе и на ступеньке, остается неизменным по величине и направлению. Существуют три типа ступенек, образующихся при пересечении двух дислокаций: 1) ступенька, в случае которой направление движения перемещающейся дислокации лежит в плоскости скольжения (такая ступенька не препятствует перемещению дислокации); 2) ступенька, которая не может скользить в направлении движения дислокации, но способна скользить вдоль дислокационной линии; существуют некоторые сомнения относительно того, движутся ли такие ступеньки с дислокацией, порождая вакансии или междоузлия по мере их движения (переползания), или они уходят вместе с дислокацией, быстро утрачивая всякое влияние на течение процесса; если справедливо первое предположение, то для движения дислокации требуется дополнительное напряжение; 3) ступенька может образоваться вне плоскости скольжения кристалла (т. е. не в плоскости (100) для кристалла с решеткой гранцентрированного куба); подобная нескользящая ступенька препятствует движению дислокации.

Таким образом, надо полагать, что дислокация, скользящая через «лес» неподвижных дислокаций, должна приобретать все больше ступенек, чем объясняется слабый наклеп, наблюдающийся при легком скольжении вдоль единственной системы. Существуют экспериментальные данные, базирующиеся на изу-

чении дислокаций по ямкам травления, которые свидетельствуют о том, что петли от источников распространяются быстрее в «краевом», чем в «винтовом» направлении: эти петли более вытянуты в направлении, перпендикулярном вектору Бюргерса.

Прекращение легкого скольжения соответствует началу скольжения по второй системе. Эта система должна действовать в отличной от первоначальной плоскости, а ее коэффициент Шмида имеет максимальную величину, удовлетворяющую условию скольжения по такой плоскости. Надежного критерия, позволяющего предвидеть, когда начнется скольжение по второй системе, пока не существует. Иногда, например в случае алюминия, это наступает задолго до перемены ориентировки, обусловленной тем, что сдвиг распространился до такой точки, в которой скалывающее напряжение во второй системе уравнивается со скалывающим напряжением в первой. С другой стороны, в некоторых кристаллах, например в α -латуни, скольжение по первичной системе продолжается далеко за той точкой, при которой во второй системе создаются такие же напряжения, как и в первичной. Эту разницу в поведении можно объяснить «твердением» вторичной системы под действием первичной. Напряжение во вторичной системе охватывает и все напряжения, которые возникают под действием усилий, оказываемых на образец испытательной машиной. Величина подобных «паразитных» напряжений зависит от геометрической формы образца; для сравнительно коротких и толстых образцов она достигает больших значений.

Часть кривой непосредственно после окончания легкого скольжения является участком быстрого, но убывающего наклепывания. Как показывают данные рентгеноструктурного анализа, решетка при этом все более искажается. (В области легкого скольжения никакого усиления астеризма не наблюдается.) Наклеп, наблюдающийся с началом скольжения по второй системе (участок CD на рис. 115), по всей вероятности, объясняется такой последовательностью явлений. Дислокации в двух системах скольжения взаимодействуют одна с другой с образованием сидячих дислокаций Коттрелла—Ломера, причем всякая такая дислокация мешает скольжению прочих дислокаций в тех же плоскостях. Это приводит к местному скоплению дислокаций. В местах подобного скопления создается поле напряжений, противодействующее скольжению других дислокаций по соседним плоскостям. Источники, породившие скопившиеся дислокации, в этих условиях прекращают свое действие, а бездействовавшие источники, для которых требуются напряжения большей величины, начинают порождать дислокации. В конце концов напряжения настолько возрастают, что дислокации начинают обходить препятствия посредством поперечно-

го скольжения¹, а это ведет к уменьшению степени наклепа, что и наблюдается экспериментально.

Изложенные выше рассуждения распространяются только на кристаллы с ориентировкой, при которой в них существует система преимущественного скольжения, т. е. такая система, в которой одно какое-то сочетание направления скольжения с плоскостью скольжения дает коэффициент Шмида больший, чем все прочие сочетания. Однако существуют особые ориентировки, в случае которых дело обстоит иначе. Они располагаются по периметру стереографического треугольника. Рис. 117 иллюстрирует множественность особых систем скольжения



Рис. 117. Системы скольжения при особых ориентировках

для сторон и углов этого треугольника. Как это вытекает из всякой гипотезы, связывающей наклеп с пересечением скользящих дислокаций, на кривых *напряжение — деформация* участков легкого скольжения не должно быть в тех случаях, когда существует больше одной системы скольжения. Наряду с тем есть основания полагать, что с ростом множественности систем скольжения при равенстве напряжений степень наклепа должна возрастать. Оба этих предположения подтверждаются экспериментальными фактами, как об этом свидетельствуют графики на рис. 118.

Надо отметить, что всякой сдвиговой системе соответствует скольжение в конкретной плоскости последовательности дислокаций, вектор Бюргерса которых по направлению совпадает с направлением скольжения. В общем случае последовательность

¹ Поперечное скольжение — движение дислокации по плоскости, наклонной по отношению к плоскости ее первоначального движения. Скользить в поперечном направлении способны только винтовые дислокации, если они до этого не диссоциировали.

дислокаций должна состоять частично из краевых и частично из винтовых дислокаций.

В кристаллах с решеткой гранецентрированного куба система скольжения почти всегда хорошо выражена как в отношении направления, так и в отношении плоскости. Между тем в кристаллах с решеткой объемноцентрированного куба картина гораздо сложнее. Ясно, что сдвиг всегда происходит в направлении $\langle 111 \rangle$, которое является направлением самой плотной упаковки атомов, но плоскость скольжения определена далеко не столь однозначно. По наблюдениям скольжение происходит по плоскостям (110), (112) и (123). В кристаллах с решеткой объемноцентрированного куба следы на поверхности, образующиеся при скольжении (полосы скольжения), не имеют такой правильной формы, как в случае гранецентрированного куба.

Процессы неравномерного деформирования. Выше уже упоминалось о неравномерном деформировании монокристаллов кадмия. До некоторой степени родственный процесс неравномерного деформирования, также наблюдающийся на первой стадии пластической деформации, связан с образованием полос Чернова — Людерса в железе. Это — участки, уже претерпевшие значительную пластическую деформацию. На рис. 119 показан монокристалл железа, деформированный с образованием полосы Чернова — Людерса. Впоследствии деформация продолжается за счет бокового расширения полосы, сопровождающегося образованием и распространением новых полос. Как и в случае кад-

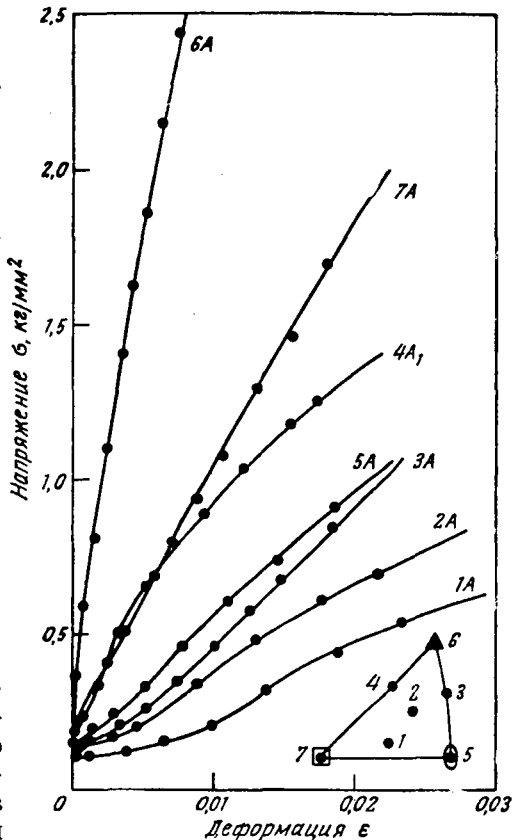


Рис. 118. Кривые напряжение — деформация при растяжении и ориентировке осей монокристаллов алюминия

мия, этот вид неравномерной деформации объясняется тем, что для продолжения деформирования требуется меньшее напряжение, чем для его начала. Но у железа причина этой особенности иная, чем в случае кадмия (см. 8.4).

Последние стадии пластической деформации часто характеризуются значительной неравномерностью. Деформируемый объем распадается на микроскопически или макроскопически наблюдаемые отдельные области с существенно различной ориентировкой: а) либо вследствие *двойникования*, б) либо вследствие *образования полос деформации*.

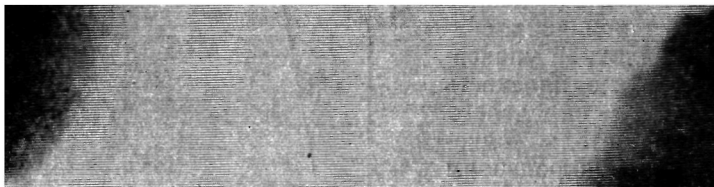


Рис. 119. Полоса Чернова — Людерса в стали. Нат. вел.

Двойникование. Возникновение областей двойникования под действием напряжения, по-видимому, зависит от достижения скальвающим напряжением необходимой для двойникования критической величины в подходящем направлении в кристалле. В зависимости от решетки изменяются лишь второстепенные особенности. До последнего времени считалось, что в кристаллах с решеткой гранецентрированного куба двойникования под действием напряжения не происходит. Однако сравнительно недавно удалось показать, что растяжение монокристаллов меди при чрезвычайно низких температурах ($4,3^{\circ}\text{K}$) приводит к двойникованию.

У металлов, имеющих гексагональную компактную решетку с большим осевым числом c/a (цинк, кадмий, магний), двойникование под действием растяжения происходит только в тех случаях, когда коэффициент Шмида имеет для плоскости скольжения (0001) малую, а для плоскости двойникования большую величину. Это условие выполняется в тех случаях, когда плоскость скольжения почти параллельна оси растяжения.

В случае гранецентрированных кубических решеток двойникование наступает лишь после некоторого пластического деформирования или при быстром нагружении. Это, по-видимому, объясняется нарастанием напряжения, требующимся для сдвиговой деформации, когда происходит быстрое нагружение. В этих условиях напряжение достигает той величины, которая необходима для двойникования. Двойниковые полосы в железе иногда называют полосами Ньюмена. Такие же условия

требуются для двойникования в олове, которое кристаллизуется в тетрагональной решетке.

Двойникование, по-видимому, протекает очень быстро и только после накопления в кристалле достаточного запаса упругой энергии. Процесс двойникования сопровождается характерным коротким звуком высокого тона, примером которого является хорошо известное «потрескивание олова», слышимое при его перегибе. Теория дислокаций объясняет двойникование следующим образом. Для этого процесса требуется сдвиговое смещение, при котором атомы занимают новое положение, не эквивалентное исходному. Поэтому двойникование равнозначно скольжению подходящей частичной дислокации. Двойник видимых размеров образуется только тогда, когда требующееся сдвиговое смещение распространяется на многие соседние плоскости. Поэтому дислокация, вызывающая двойникование, должна многократно пересечь кристалл, поскольку ее плоскость каждый раз смещается на одно межплоскостное расстояние. Этого можно достигнуть частичной линейной дислокацией OA (рис. 120), вектором Бюргерса которой является двойникующее скалывающее напряжение. Эта дислокация «приколота» к дислокациям PO и PQ , вектор Бюргерса которых имеет винтовую составляющую, равную межплоскостному расстоянию двойниковых плоскостей. Дислокация OA вращается вокруг точки O , которая, однако, всякий раз, когда дислокация обходит ее, смещается вверх или вниз на одно межплоскостное расстояние.

Не исключено, что можно построить источник «о двух концах», подобный изображенному на рис. 107, в целях объяснения вращения конца A дислокации OA .

Процесс двойникования способен изменить геометрическую форму, а также кристаллографию образца и, следовательно, может быть составной частью процесса пластической деформации. Без удлинения кристалла в направлении напряжения не может быть двойникования при растяжении (при сжатии верна обратная картина).

Обычно граница между прошедшей и не прошедшей двойникование частью кристалла представляет собой плоскость, так что на фотографии ее сечение обозначается прямой линией. Границы же по обе стороны двойника имеют вид параллельных прямых. Это объясняется тем, что энергия двойниковой границы сильно возрастает, если она утрачивает когерентность, удаляясь от оси симметрии между двумя решетками. Если же, однако, изменению формы при двойниковании воспрепятствовать, например, противодействием со стороны ранее образовавшегося двойника, то границы могут изогнуться и утратить параллельность. Подобный пример иллюстрируется рис. 121.

Деформационные полосы. Последней разновидностью неравномерной деформации является такая деформация, при которой определенные полосы кристалла изменяют свою ориентацию иначе, чем остальная часть кристалла (рис. 122).

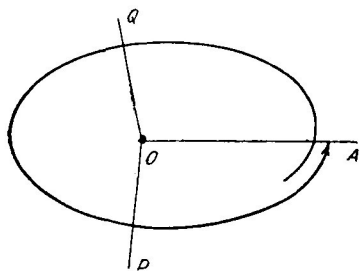


Рис. 120. Двойникующая дислокация

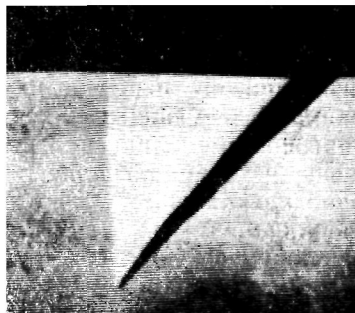


Рис. 121. Форма двойниковых кристаллов

Подробнее всего деформационные полосы изучены в алюминии. В этом металле им присущи следующие отличительные особенности. Полосы представляют собой тонкие «листы» тол-



Рис. 122. Деформационные полосы в алюминии, возникающие при 10%-ной деформации растяжения. $\times 100$

щиной порядка 0,05 мм, отстоящие одна от другой приблизительно на 1 мм. Они проходят приблизительно перпендикулярно направлению скольжения. Оси кристалла в деформационных полосах наклонены по отношению к осям остальной части

кристалла вследствие поворота около оси в плоскости скольжения перпендикулярно направлению скольжения. Суть этого наклона заключается в том, что оси кристалла в полосе отклонены при повороте от исходной ориентировки кристалла меньше, чем в остальной части кристалла. По-видимому, полосы начинают образовываться на заключительной стадии легкого скольжения и они могут быть областями, в которых впервые началось скольжение по второй системе. Высказывалось также предположение, что деформационные полосы представляют область, в которой скольжения было меньше, чем в остальной части кристалла, так как дефект того или иного рода воспрепятствовал скольжению дислокаций в этой области. Дислокации противоположного знака накапливаются на разных концах любой полосы. Это сопровождается искривлением решетки, что подтверждается экспериментальными наблюдениями.

Масштабный фактор. Многие опыты показывают, что пластичность монокристаллов зависит от их величины. Из этих опытов можно сделать следующий общий вывод: с увеличением объема монокристаллов напряжение текучести возрастает, причем некоторые данные свидетельствуют о том, что степень наклепа в области легкого скольжения увеличивается с укрупнением монокристаллов. Можно, видимо, также считать установленным, что надлежащим мерилем «объема» служит протяженность кристалла в направлении скольжения.

Вполне вероятно, что масштабный фактор объясняется, хотя бы частично, наличием окисной пленки, обычно существующей на поверхности металла. Кривые рис. 123 иллюстрируют значительное влияние толщины окисной пленки на напряжение текучести. Это может объясняться тем, что окисная пленка предотвращает выход дислокаций на поверхность до тех пор, пока нарастающее напряжение не разрушит местами окисную пленку. При этом роль играет только такое напряжение, которое возникает в окрестности действующей плоскости скольжения вследствие скопления дислокаций.

Скальвающее напряжение, оказываемое головной дислокацией скопления из n дислокаций в плоскости скольжения, в n раз больше скальвающего напряжения σ , приложенного в этой плоскости. Это локальное напряжение, действующее на

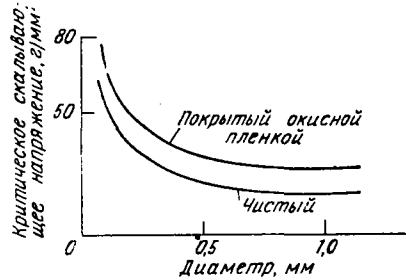


Рис. 123. Влияние величины зерна и окисной пленки на предел текучести кадмия

окисную пленку или иное препятствие, может быть гораздо больше приложенного напряжения, причем его величина должна возрастать по мере увеличения площади плоскости скольжения. Таким образом, упрочняющее действие поверхностной пленки ослабевает по мере увеличения размеров образца.

Роль *протяженности кристалла в направлении скольжения* заставляет думать, что этот ограничивающий фактор обусловлен выходом краевых составляющих на поверхности, перпендикулярные направлению скольжения.

Влияние размеров образца на наклепываемость не связано, по-видимому, с наличием поверхностной пленки; вероятно его следует объяснять самой природой наклепа. Так, вероятность, того, что дислокация, порожденная действующим источником, приблизится к другой дислокации настолько, что станет возможным образование «сидячей дислокации Коттрелла—Ломера», возрастает по мере увеличения пробега. Всякий раз, когда это случается, источник прекращает свое действие, вследствие чего возрастает напряжение, а для приведения в действие другого источника требуется большее напряжение. Это и есть наклеп. Для объяснения зависимости наклепываемости от размеров образца выдвигались и другие умозрительные предположения.

Влияние среды. Известно, что электрические и механические свойства монокристаллов изменяются, если на них в неполярном растворителе действуют поверхностно активные примеси. Это явление известно под названием эффекта Ребиндера. Другие исследователи подобного влияния на электрические свойства не признают, а влияние на механические свойства, как это удалось показать, объясняют разрушением окисной пленки поверхностно активными веществами. Таким образом, существование эффекта, приписываемого проникновению полярных молекул в кристалл, не подтверждается.

Влияние температуры. Влияние температуры на пластическую деформацию монокристаллов изучено недостаточно подробно, чтобы можно было говорить о какой-то определенной зависимости. Однако есть все основания для следующих выводов общего порядка. Повышение температуры, как правило, понижает напряжение текучести при любой деформации. Однако при понижении температуры доля легкого скольжения обычно возрастает, а это может приводить к тому, что кривая *напряжение — деформация* для некоторых значений деформации пройдет ниже, чем при высоких температурах. Протяженность «линейного» участка кривой *напряжение — деформация* с понижением температуры возрастает, а степень твердения в параболической области при этом тоже увеличивается.

Необходимо отметить следующую специфическую особен-

ность влияния температуры на пластическую деформацию монокристаллов. В случае монокристаллов алюминия, испытываемых при комнатной температуре, участков линейного твердения не обнаруживается, тогда как для кристаллов меди получается типичная кривая, на которой за участком легкого скольжения следуют линейный и параболический участки. Алюминий, испытываемый при температуре ожиженного азота, ведет себя подобно меди при комнатной температуре.

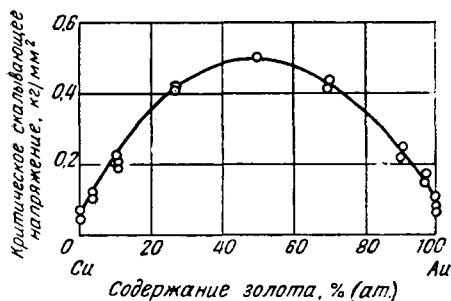


Рис. 124. Влияние состава на величину критического скальвающего напряжения для кристаллов меднозолотых сплавов

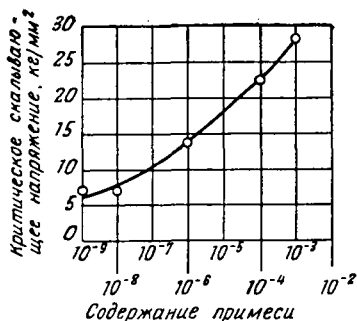


Рис. 125. Влияние серебра на предел текучести монокристаллов рутути

Пластичность твердых растворов. Твердый раствор всегда оказывает большее сопротивление пластической деформации, чем чистый металл-растворитель. Например, критическое скальвающее напряжение для монокристаллов меднозолотых сплавов показано на рис. 124. Даже малейшие примеси оказывают, как это видно из рис. 125, большое влияние на механические свойства сплавов. Примеси повышают не только критическое результирующее скальвающее напряжение. На рис. 126, например, воспроизводятся кривые *напряжение — деформация* для ряда сплавов алюминия с магнием. Эти кривые построены по данным испытания поликристаллических образцов, но они дают представление о росте наклепываемости и критического напряжения с повышением концентрации примеси. Не вполне ясно, как же правильно объяснить подобные явления. Поэтому ограничимся здесь лишь пересказом современных представлений по этому вопросу.

Присутствие в узлах монокристалла замещающих атомов примеси создает поле напряжений из-за того, что атомы имеют неодинаковые размеры, а в подходящих случаях происходит также перераспределение электронов между растворителем и примесью. Это поле напряжений взаимодействует с полем на-

пряжений в окрестности той или иной дислокации, в результате чего возникают силы притяжения или отталкивания. В любом случае дислокация, скользящая мимо примесного атома,

будет испытывать действие как силы, противодействующей ее движению, так и силы, способствующей этому движению.

Если бы дислокация была совершенно «гибкой», то ее движению противодействовали бы все примесные атомы, попадающиеся на ее пути, как это показано на рис. 127, а. Если бы примесных атомов не было, то сила, требующаяся для перемещения дислокации, была бы меньше. Но если дислокацию считать «жесткой», как на рис. 127, б, то ее движению мешали и помогали бы равные силы, так что для перемещения дислокации потребовалась бы сила, не большая, чем необходимая в чистом металле-растворителе.

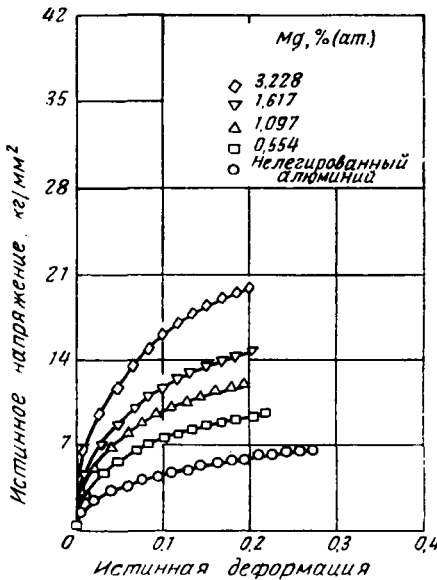


Рис. 126. Влияние состава на кривую напряжение — деформация для твердых растворов магния в алюминии

Гибкость дислокации ограничивается тем, что она обладает определенным количеством энергии, благодаря чему для ее удлинения при огибании необходимо совершить некоторую работу. Если «длина волны» изгиба слишком мала, то изгиб в энергетическом отношении сопряжен с очень большим расходом энергии, так что дислокация остается достаточно жесткой в области возмущения поля напряжения, имеющей протяженность в несколько межатомных расстояний, как это и бывает в случае хаотичного распределения атомов в твердом растворе. Это поддается более точному определению через предельный радиус кривизны R для изгиба дислокации приложенным скалывающим напряжением σ посредством выражения $R = G\bar{b}/\sigma$, где G — модуль сдвига, а \bar{b} — вектор Бюргерса дислокации. Радиус кривизны будет достаточно малым, чтобы считать дислокацию гибкой линией в атомных масштабах, если внутреннее напряжение (т. е. напряжение, создаваемое силой воздействия примесных атомов на дислокацию) сопоставимо по величине

с модулем сдвига G . В обычных условиях это напряжение не превышает $G/100$. Отсюда можно заключить, что хаотично распределенные атомы в твердом растворе замещения не должны повышать напряжения текучести. Здесь возможны два различных случая: 1) атомы распределены хаотично, если пренебречь взаимодействием примесных атомов с дислокациями; 2) примесные атомы создают благодаря сегрегации области высокой концентрации примеси, разделенные областями

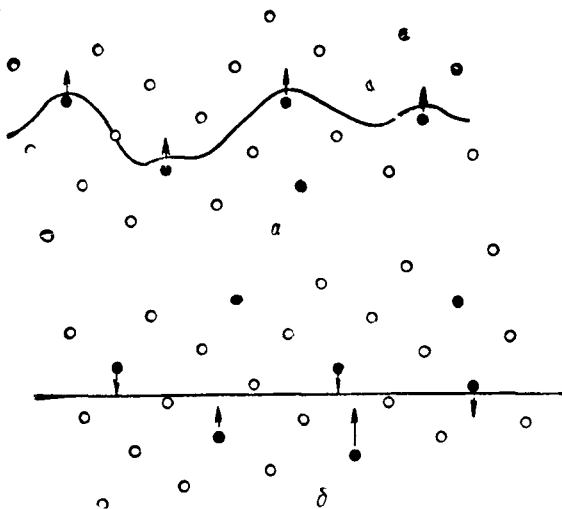


Рис. 127. Влияние примесных атомов на «гибкую» (а) и «жесткую» (б) дислокации

малой концентрации. Это распределение не будет равновесным, но его можно создать в некоторых сплавах посредством надлежащей термообработки, как об этом говорится в гл. 8. Существенная разница между этими двумя случаями заключается в том, что расстояние между центрами напряженности у них совершенно различное. В первом случае оно гораздо меньше радиуса кривизны возможного изгиба дислокации приложенным напряжением, а во втором оно сравнимо или больше этого радиуса. Второй случай рассматривается ниже в подразделе «Твердение, обусловленное частицами второй фазы».

Возвращаясь к первому случаю, надо отметить, что здесь не должно наблюдаться упрочнения вследствие хаотичного распределения примесных атомов. Однако, как показывают экспериментальные данные (см. стр. 173), наличие примесных атомов повышает всю кривую *напряжение — деформация*. Это

должно объясняться некоторым упорядочением распределения примесных атомов. Для объяснения подобных эффектов были предложены три механизма: 1) блокирование дислокаций «атмосферой» примесных атомов (Коттрелл); 2) существование ближнего порядка (Фишер); 3) поглощение примесных атомов в окрестности дефектов упаковки растянутой дислокации (Сузуки). Все эти механизмы подробно рассматриваются ниже.

Механизм Коттрелла. Как показал Коттрелл, энергия кристалла с дислокациями и примесными атомами уменьшается, если примесь сегрегирует у дислокаций. Возможны два типа подобной сегрегации. Одна из них характеризуется как разбавленная атмосфера с концентрацией C , определяемой выражением

$$C = C_0 \exp(-V/kT),$$

где V — энергия связи между дислокацией и примесным атомом, а C_0 — концентрация примеси во всем кристалле. Сегрегация второго вида, которая наблюдается при температурах ниже критической T_0 , имеет ту особенность, что примесные атомы собираются в «моноряд» вдоль дислокационной линии (в случае краевой дислокации). Само собой разумеется, что оттянуть дислокацию от сегрегировавших примесных атомов можно, лишь совершив работу. Сила, требующаяся для преодоления притяжения между дислокацией и сконденсированной атмосферой, весьма значительна, тогда как в случае разбавленной атмосферы она гораздо слабее.

Эта избыточная сила, соответствующая повышенному приложенному напряжению, должна привести в действие «самый мягкий» источник и, следовательно, вызвать скольжение по единственной плоскости. Если все другие источники действуют совершенно независимо, то для каждого из них потребуется то же самое повышенное напряжение, так что кривая *напряжение — деформация* пойдет выше, чем в случае чистого металла. Ясно, что условие независимости действия источников выполняется не всегда. Например, в случае гранецентрированной кубической решетки железа с небольшой примесью углерода в твердом растворе внедрения гораздо легче вызвать распространение полосы Чернова—Людерса, чем создать новую. Результирующая кривая для этого случая изображена на рис. 128. На этой кривой верхний предел текучести B дает напряжение, необходимое для образования первой полосы Чернова—Людерса, а более низкий участок H соответствует расширению полос Чернова—Людерса. Известно, что предел текучести бывает выражен только при наличии примеси углерода, причем существование этого предела зависит от сегрегации углерода. Действие одного источника приводит в действие источники в дру-

гих плоскостях. Подобное поведение характерно для железа, содержащего небольшое количество углерода в растворе, для цинка и кадмия, содержащих азот (это растворы внедрения), и для некоторых разбавленных растворов замещения в алюминии и меди. Отсутствие предела текучести, если образец немедленно подвергнуть повторному испытанию, и его появление по истечении некоторого времени, достаточного для восстановления атмосферы посредством диффузии (см. гл. 8), служат веским доказательством справедливости подобного объяснения предела текучести.

Предел текучести не обнаруживается при температурах выше T_0 . Однако и в этом случае все еще возможно некоторое упрочнение при растворении, потому что «разбавленная» атмосфера будет воздействовать с некоторой силой на всякую дислокацию, исходящую из источника. Эта сила должна быть гораздо меньше, чем в случае конденсированной атмосферы, но она все же способна достигать значительной величины.

Механизм Фишера. И теоретически, и экспериментально доказано, что атомы в твердом растворе замещения не всегда располагаются хаотично и что при образовании таких растворов они проявляют тенденцию попасть в окружение атомов иной природы (см. стр. 57). Геометрически это можно объяснить более благоприятными условиями упаковки при чередовании атомов двух размеров, чем при произвольном их расположении. При подобном упорядоченном размещении напряжения в решетке уменьшаются, что, однако, в случае разбавленных растворов носит лишь локальный характер. Фишер указывает, что для распространения сдвига через такие области «ближнего порядка» нужно совершить работу, потому что порядок, который предположительно является конфигурацией с меньшей энергией, в процессе сдвига разрушается. На рис. 129 показано, как порядок по отношению к плоскости PQ постепенно нарушается при сдвиге вдоль этой плоскости.

Механизм Сузуки. Как показал Сузуки, около дефектов упаковки, отделяющих одну от другой две диссоциировавшие части растянутой дислокации, должны сегрегировать примесные атомы. Рис. 130 иллюстрирует сегрегацию такого рода. Надо подчеркнуть, что если сегрегация Коттрелла энергетически благоприятна вследствие геометрических особенностей (при

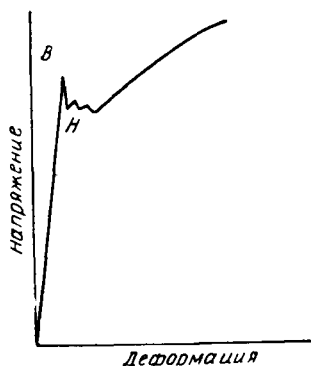


Рис. 128. Кривая напряжения — деформация с пределом текучести

внедрении инородного атома в решетку, где она искажена из-за присутствия дислокации, поле напряжений в решетке ослабляется), механизм Сузуки предполагает взаимодействие сил химической природы, поскольку места на «гексагональной» плоскости или на плоскости с дефектом упаковки по своему объему не отличаются от прочих мест. Специфическая особенность таких мест заключается в том, что они разделяют два

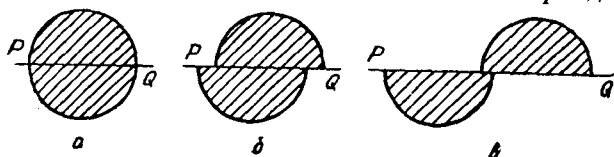


Рис. 129. Разрушение ближнего порядка в результате сдвига

слоя, в которых взаимодействие со вторыми ближайшими соседними атомами носит нерегулярный характер.

Как и в случае механизма Коттрелла, чтобы отделить дислокацию от сегрегировавших в ней примесных атомов, необходимо совершить работу и, следовательно, для перемещения такой дислокации требуется сила большей величины, чем при отсутствии примесных атомов. Неясно, в какой мере это относится ко всем дислокациям, порожденным одним источником, поскольку как будто только первая дислокация должна быть окружена сегрегировавшими атомами. Последнее обстоятельство должно бы приводить к выявлению текучести. Между тем механизм Сузуки предназначен для объяснения упрочнения при образовании твердых растворов, когда текучесть отсутствует. Теоретически можно показать, что взаимодействие, по Сузуки, между дислокациями и примесными атомами почти не должно зависеть от температуры.

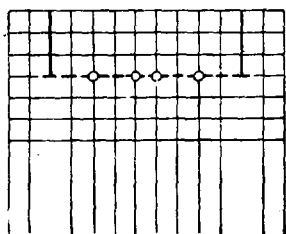


Рис. 130. Сегрегация на дефекте упаковки

Экспериментальные данные. Экспериментальные наблюдения относительно упрочнения при образовании твердого раствора не дают однозначного критерия, позволяющего заранее предвидеть, как та или иная примесь должна влиять на прочность сплава. Это отчасти объясняется тем, что в большинстве случаев эксперименты проводились на поликристаллических образцах, в случае которых влияние примеси на пластические свойства монокристаллов затушевываются другими эффектами. Однако все же ясно, что существуют два важных соображения,

которые, вероятно, распространяются и на монокристаллы сплавов, и на их поликристаллические образцы. Речь идет об изменении периода решетки и концентрации электронов.

Некоторые экспериментальные данные (рис. 131) свидетельствуют о довольно хорошей, но не вполне совершенной зависимости между степенью изменения периода решетки добавками примеси и повышением предела текучести. Рис. 132 иллюстрирует наложение одна на другую кривых *напряжение — деформация* для сплавов с одинаковой электронной концентрацией (отношением числа электронов к числу атомов), полученных легированием меди надлежащими добавками цинка, галлия, германия и мышьяка. На рис. 133 показано, сколь хороша корреляция между пределом прочности и электронной концентрацией для одной и той же серии сплавов. При этой корреляции влиянием объемного фактора пренебрегали, что служит веским доводом в пользу того, что химическое взаимодействие (Сузуки) может быть более действенным источником упрочнения, чем напряженность решетки, хотя последнее обстоятельство какую-то роль все же играет.

Дополнительное подтверждение роли электронной плотности как меры упрочнения при образовании раствора дал Гиббард, показавший, что предел прочности ряда медных сплавов с одинаковым периодом решетки изменяется пропорционально электронной концентрации (рис. 134).

Влияние примесей на упрочнение до сих пор рассматривалось лишь применительно к твердым растворам с равновесным распределением примеси, если не учитывать дислокаций. Единственным нарушением случайности распределения был ближний порядок. При некоторых условиях, рассматривающихся в гл. 8, распределение примесных атомов может отклоняться от хаотичного еще больше, благодаря образованию зон весьма высокой концентрации примеси. Хотя кристалл, содержащий такие зоны, все еще может считаться однофазным, анализ возникающих пластических свойств уместнее рассматривать в тех местах книги, где речь идет о второй фазе, потому что «зона» действует на движение дислокаций подобно частице второй фазы.

Дисперсионное твердение. Хотя в некоторых сплавах две фазы содержатся в сравнимых количествах, в большинстве случаев интересные в техническом отношении сплавы содержат небольшие количества второй фазы, распределенной среди маточной основы. Во многих случаях дисперсная фаза является промежуточной и может быть гораздо тверже самой маточной основы. В гл. 8 показывается, что величину и характер распределения частиц второй фазы можно в некоторых важных случаях регулировать посредством термической обработки. Поэто-

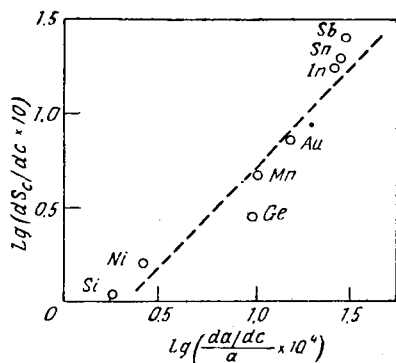


Рис. 131. Взаимосвязь между периодом решетки и пределом текучести для твердых растворов

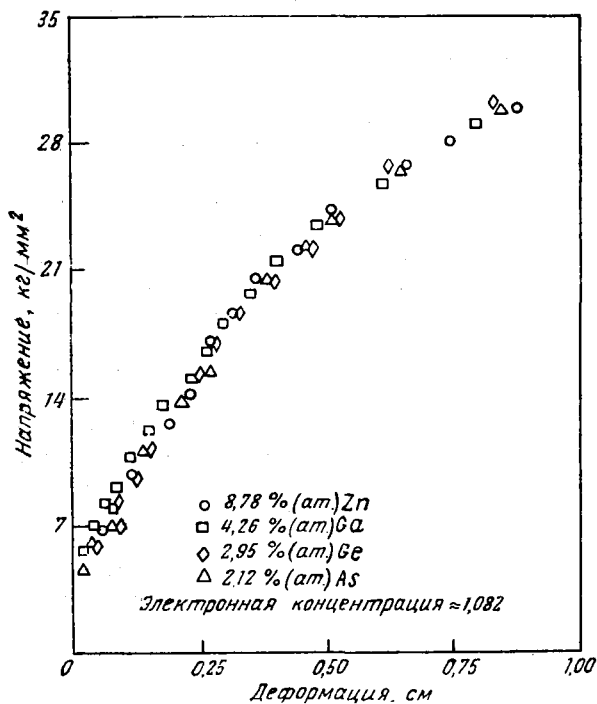


Рис. 132. Кривые напряжение — деформация для сплавов с одинаковой электронной концентрацией

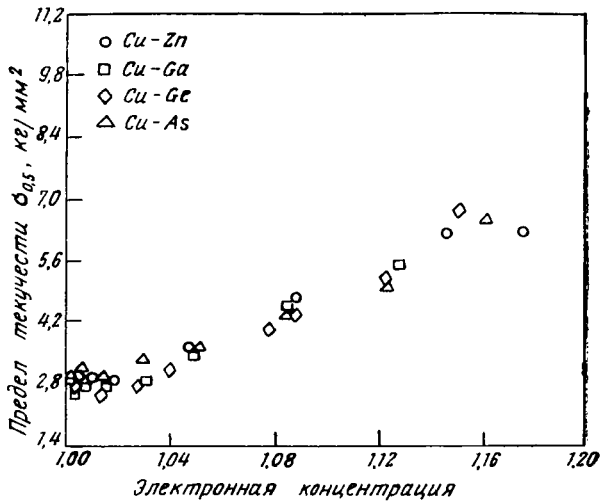


Рис. 133. Взаимосвязь между пределом текучести и электронной концентрацией

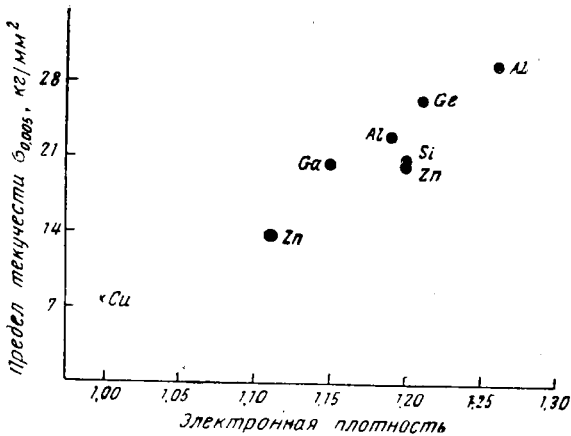


Рис. 134. Предел текучести в функции числа электронов, приходящегося на каждый атом, для меди и сплавов на основе меди (299°K)

му и интересно рассмотреть влияние таких частиц на пластичность сплава.

Теоретически воздействие дисперсных включений на свойства сплава заключается в следующем. Если линия дислокации подвергается воздействию небольшого скалывающего напряжения, то она будет перемещаться до тех пор, пока не натолкнется на «препятствия». Если напряжение возрастает, она начинает «выгибаться» между препятствиями. При достаточном напряжении такая дислокация либо минует препятствия, разорвавшись на них, либо «прорвется» через зазоры между ними, как это показано на рис. 135. Величина требуемого в последнем случае напряжения определяется выражением

$$\sigma = Gb/d,$$

где d — расстояние между соседними препятствиями (см. 4.3).

Существует максимальное значение скалывающего напряжения σ , когда d приобретает такую величину, при которой дислокация с равной вероятностью способна миновать препятствия, разорвавшись на них, или прорваться через пространство между ними. Если увеличить расстояние между препятствиями, критический радиус прорыва возрастет, благодаря чему величина требуемого для этого напряжения уменьшится. Если же этот радиус уменьшается, то дислокационная линия становится жестче, т. е. она сталкивается с меньшим числом препятствий на единицу своей длины и, следовательно, легче прорывается между ними.

Если механизм текучести металла таков, как это показано на рис. 135, то вокруг всякого препятствия образуется и остается дислокационная петля. В результате эффективный объем частиц увеличивается и, следовательно, расстояние между ними уменьшается. Это приводит к росту напряжения текучести и, как можно отсюда полагать, в дисперсионно твердеющей системе наклеп должен происходить быстрее, чем в системе без подобного механизма твердения.

Если общий объем частиц второй фазы в кристалле остается неизменным, то объем отдельной частицы, их число и расстояние между ними все же могут изменяться. Предел текучести должен изменяться в зависимости от средней величины частиц так, как это показано на рис. 136. На рис. 137 изображена экспериментальная кривая изменения предела текучести в зависимости от размера частиц кобальта в маточной основе меди. Объем частиц кобальта был определен посредством измерения их магнитных свойств. Если частицы очень малы по своему объему, то их влияние на предел текучести незначительно, потому что в этом случае создаются такие условия,

которые близки к условиям хаотичного распределения в твердом растворе, благодаря чему жесткость дислокаций сильно возрастает.

Если же частицы крупные и, следовательно, отстоят одна от другой на значительном расстоянии, величина отношения

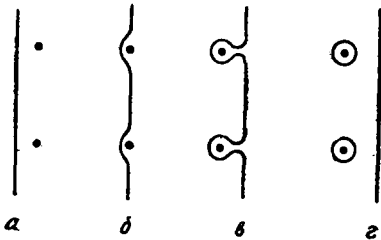


Рис. 135. Движение дислокации через частицы второй фазы



Рис. 136. Влияние размеров частиц на величину предела текучести

Gb/d сильно уменьшается. Таким образом, дислокация способна перемещаться под действием сравнительно слабого напряжения в соответствии с механизмом, проиллюстрированным на рис. 135.

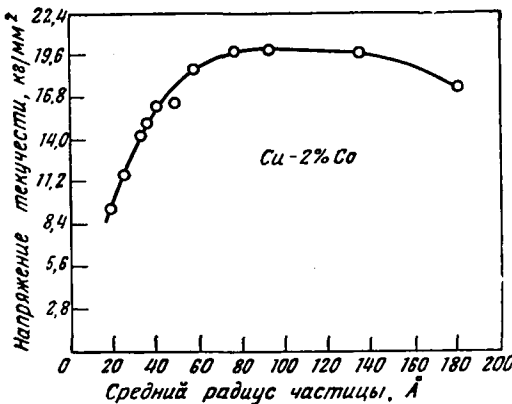


Рис. 137. Взаимосвязь между пределом текучести и размерами частиц для меди, содержащей постоянное количество кобальта в виде почти шаровидных включений

Необходимо учитывать, что максимуму на кривой рис. 136 соответствует расстояние между частицами около 1 мк. Эти частицы по необходимости очень малы и поддаются наблюдению только через электронный микроскоп.

Если исследовать влияние дисперсности цементита (Fe_3C) в феррите (твердый раствор углерода в альфа-железе), то окажется, что расстояние между частицами цементита гораздо больше того, при котором кривая на рис. 136 достигает своего максимума. В подобных случаях пластические свойства больше соответствуют средним расстояниям между частицами цементита. Экспериментально установленная взаимосвязь иллюстри-

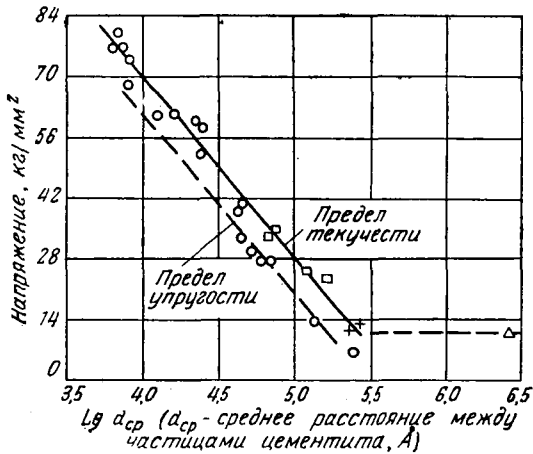


Рис. 138. Влияние расстояния между частицами цементита на предел текучести ферритовой маточной основы

руется на рис. 138. Уменьшение предела текучести с ростом расстояния между частицами второй фазы соответствует правой части кривой на рис. 136. Форма частиц цементита как будто не отражается на этой зависимости, поскольку экспериментальное изучение этого вопроса охватывало частицы совершенно разнообразной формы. Необходимо подчеркнуть, что эффективный объем частиц второй фазы может значительно превосходить их фактическую величину, если маточная основа вокруг частицы находится в упругом состоянии, так как в этом случае возникает когерентность между маточной основой и частицей.

Влияние границ между кристаллами. *Случай единственной границы.* Кристаллографическая природа пластической деформации монокристаллов отличается следующими двумя геометрическими особенностями: 1) неизотропностью деформации, превращающей шар в эллипсоид; 2) неравномерностью деформации, характеризующейся тем, что сдвиг распространяется лишь на малую долю материала, тогда как остальная часть

(между действующими плоскостями скольжения) не претерпевает или почти не претерпевает никакой деформации.

Следовательно, если два граничащих кристалла деформируются одновременно, то возможны следующие случаи: либо эти кристаллы перестают соприкасаться по всей границе, либо они деформируются не так, как это бывает при их отдельном деформировании. Опытным путем доказано, что контакт по границе сохраняется практически во всех случаях. Отсюда следует, что оба кристалла деформируются при обоюдном воздействии один на другой. При этом должны удовлетворяться два совершенно разных условия. Условие *микроскопической сплошности* требует, чтобы поверхность каждого кристалла по границе деформировалась одинаково. Это предполагает, что если два кристалла *A* и *B* (рис. 139) растягиваются одинаково в направлении *y*, то они должны одинаково же сокращаться в направлении *z*, причем в плоскости *yz* они должны сдвигаться под одинаковым углом. Они могут по-разному сдвинуться в плоскостях *xu* и *xz*, но если их объемы остаются неизменными, то они должны одинаково сократиться в направлении *x*.

В общем случае эти требования нельзя удовлетворить сдвигом в обоих кристаллах в одной системе, но это осуществимо при совокупности четырех систем сдвига — либо по двум системам в каждом кристалле, либо по одной системе в одном кристалле и по трем системам в другом.

Второе условие непрерывности, а именно *микроскопической сплошности*, заключается в том, что дислокация не может, если речь не идет о высоких температурах, выйти из кристалла путем образования «сдвиговой ступеньки», поскольку для этого потребовалось бы местное разобщение двух кристаллов. Поэтому когда дислокация приближается к границе, на нее начинает действовать противодействующая ее движению сила. Материал в непосредственной близости к границе должен подвергаться воздействию соответствующего скальвающего напряжения. Если у границы на одной плоскости скольжения возрастает число скапливающихся дислокаций, то в другом кристалле может возникнуть большое напряжение, способное создать в этом кристалле сдвиг по системе, которая не обязательно находится под воздействием большего внешнего напряжения. Передача скальвающего напряжения через границу является следствием прочности границы по отношению к перпендикулярным напряжениям, которые могут на участке *T* (рис. 140) достигать очень большой величины.

Как показывают опыты, при растяжении бикристалла, подобного изображенному на рис. 139, в направлении *y* кривая *напряжение — деформация* получается иной, чем для аналогичным же образом ориентированного монокристалла *только в*

том случае, если оба они независимо друг от друга деформируются посредством сдвига в единственной плоскости. Если же монокристаллы имеют такие «симметричные ориентировки», то каждый из них деформируется не только в одной плоскости, то

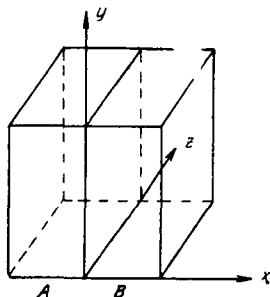


Рис. 139. Одновременное искажение решеток двух кристаллов, имеющих общую границу

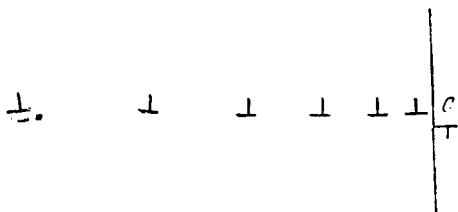


Рис. 140. Скопление дислокаций у межзеренной границы

кривая *напряжение — деформация* для бикристалла получается такой же, как и для монокристаллов. Типичные кривые показаны на рис. 141.

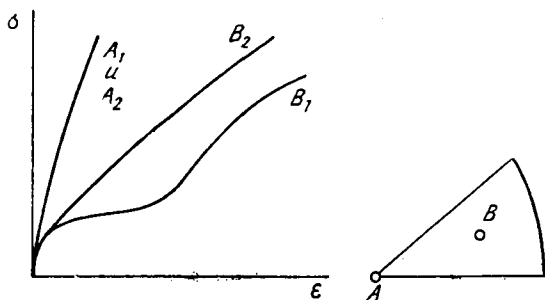


Рис. 141. Влияние взаимодействия между кристаллами на их кривую *напряжение — деформация*. (A_1 и A_2 — монокристаллы; A_2 и B_2 — бикристаллы с ориентировкой, представленной точками A и B в стереографическом треугольнике)

Результаты проведенных до настоящего времени исследований можно обобщить в следующем виде. Макроскопическая сплошность требует, чтобы каждый кристалл деформировался (в среднем) хотя бы по двум системам, причем микроскопическая сплошность определяет, по какой системе будет происходить

деформация непосредственно у границы. В далеких от границы областях соблюдение этих требований в совокупности или по отдельности необязательно, но если это наблюдается, то должны существовать области с искривлением кристаллографического строения, соответствующие переходному участку, где двойной сдвиг заменяется одинарным. Для этого требуется скопление дислокаций, отвечающее локальному искривлению.

В кристаллах с такой компактной гексагональной решеткой, как у цинка, в которых при комнатной температуре обычно существует только одна плоскость скольжения, граница в некоторых случаях, как это показано экспериментально, порождает сдвиг по плоскости $(10\bar{1}1)$, которая в нормальных условиях остается в покое.

Поликристаллические образцы. В поликристаллическом образце кристаллы в подавляющем большинстве случаев полностью окружены другими кристаллами. Если исходить из того, что при деформации такого образца выполняется условие макроскопической сплошности, то всякий кристалл сдавливается несколькими кристаллами. Как показал Тейлор, предположение о равномерной деформации образца означает, что для деформации в строгом соответствии с этой предпосылкой во всяком кристалле сдвиг должен осуществляться по пяти системам (по трем плоскостям с двумя направлениями в двух из этих плоскостей). (В этом отношении поликристаллический образец отличается от бикристалла — см. рис. 139, так как теперь сдвиг охарактеризован и в плоскости xu и в плоскости yz .) Тейлор же показал, что для заданной ориентации можно с соблюдением все той же предпосылки о равномерности деформации выбрать надлежащие плоскости и направления по принципу минимальной затраты работы. Можно заранее указать направления и определить изменение ориентировок. Последующие опыты подтвердили частично, но отнюдь не полностью подобные выкладки. Разноречие обусловлено, вероятно, неправомочностью предположения о равномерности деформации. Многие экспериментальные данные свидетельствуют о том, что поликристаллический образец, подобно бикристаллу деформируется по соседству с границей иначе, чем в удаленных от нее областях.

Важным следствием очень большого усложнения сдвига в кристаллах поликристаллического образца является то, что для них кривая *напряжение — деформация* проходит выше, чем для монокристаллов, если только последние не принадлежат к категории самых твердых. На рис. 142 показана взаимосвязь между такими кривыми для алюминия. Довольно часто пластическую деформацию поликристаллического образца можно охарактеризовать прямой линией, если истинное напряжение σ нанести в зависимости от истинной деформации ϵ в логарифмических

координатах. Истинная деформация на длине l' определяется интегралом $\int_{l_0}^{l'} \frac{dl}{l}$, который равен $\ln \frac{l'}{l_0}$. Это выражение удобнее критерия деформации $\Delta l/l$, потому что длина образца на протяжении испытаний изменяется все время, так что мгновенную деформацию необходимо относить к длине образца в данный момент.

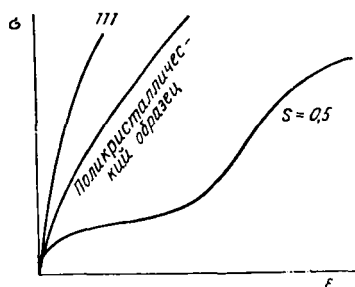


Рис. 142. Взаимосвязь между кривыми *напряжение — деформация* для монокристалла и поликристаллического образца

Случай зависимости $\ln \epsilon$ — $\ln \sigma$ иллюстрируется на рис. 143. Эта кривая характеризуется выражением $\sigma = \sigma_0 \epsilon^m$, где m — показатель *деформационного твердения материала*.

Влияние величины кристаллов на пластичность. Есть основания полагать, что существенным параметром является не абсолютная величина кристаллов, а их число в поперечном сечении образца. Этот вывод напрашивается сам собой, если учесть, что кристалл, сжимаемый со всех сторон другими кристаллами,

должен вести себя иначе, чем кристалл со свободной поверхностью.

В большинстве случаев опыты по выявлению влияния величины зерен проводились посредством измерения их твердости. По этому способу никаких сведений о тонких особенностях кривых *напряжение — деформация* получить нельзя, причем на результаты измерений по этому методу может повлиять характер взаимосвязи между величиной зерна и размерами отпечатка от индентора (о способах измерения твердости см. 5.6). Рис. 144 иллюстрирует влияние величины зерна на твердость.

Между тем некоторые данные свидетельствуют о том, что крупность зерна влияет на кривые *напряжение — деформация* при растяжении, причем это влияние при малой деформации выражено сильнее, чем при большой. Кривые на рис. 145 показывают зависимость между величиной напряжения, необходимым для осуществления деформации заданной величины, и размерами зерна меди при комнатной температуре. Не исключено, что подобное влияние уменьшения размеров зерна обусловлено ростом относительной доли материала, претерпевающего «турбулентную» деформацию непосредственно по соседству с межзеренными границами.

В случаях явно выраженной текучести (см. «Механизм Коттрелла») влияние величины зерна сказывается особенно сильно. С уменьшением размеров зерна верхняя точка предела

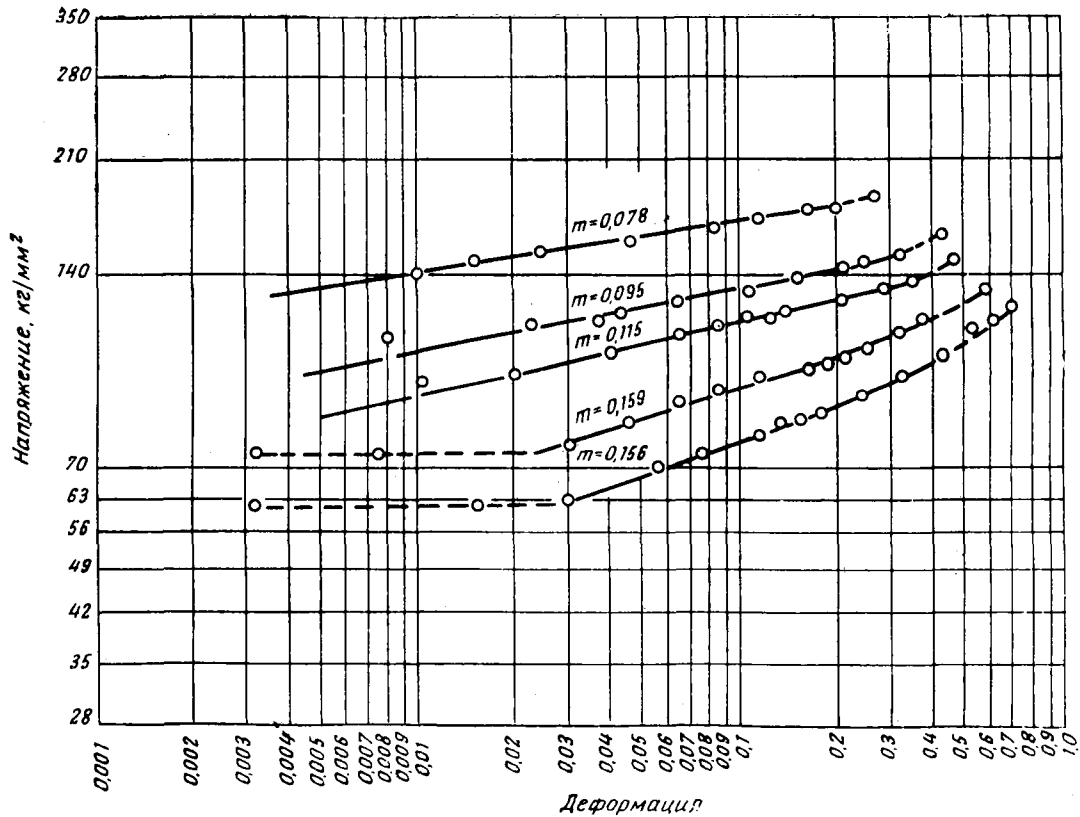


Рис. 143. Логарифмический график зависимости *напряжение — деформация*

текучести перемещается выше. В поликристаллическом образце предел текучести можно увязать с распространением сдвига от одного кристалла к соседнему. В этом случае рост напряже-

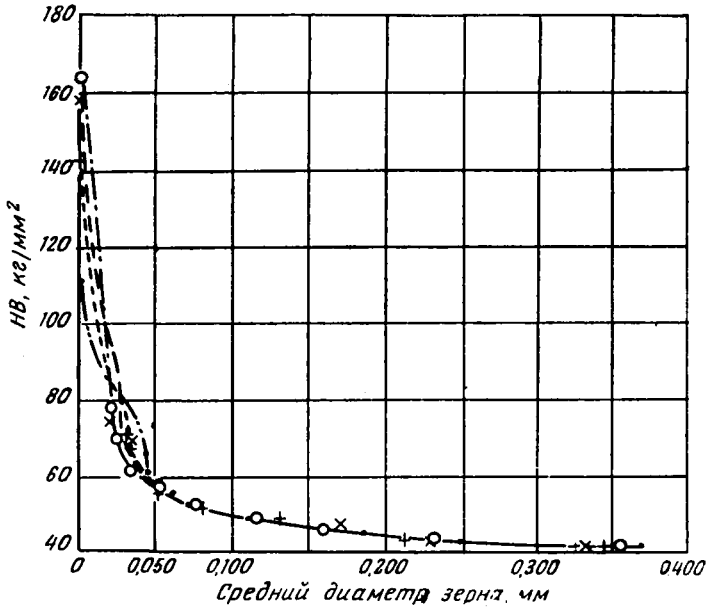


Рис. 144. Влияние величины зерна на твердость

ния вследствие скопления дислокаций должен быть для мелких кристаллов меньше, чем для крупных: источник начинает испы-

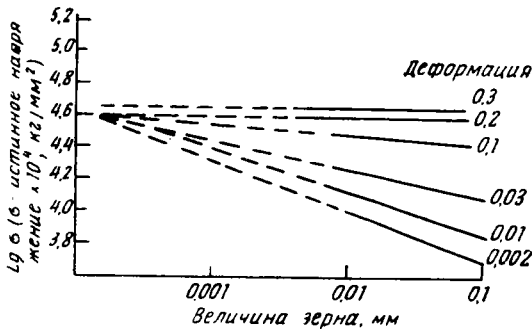


Рис. 145. Влияние величины зерна на напряжение текучести для меди

тывать противодействующее давление, подавляющее его дальнейшую деятельность, когда число порожденных им дислокаций

становится соразмерным пути их пробега до границы. Существование незначительной, но поддающейся измерению пластической деформации до того, как начнется течение металла, служит доводом в пользу подобного толкования.

Твердение, обусловленное тонкой структурой. Границы с малой разориентировкой, образующиеся либо вследствие роста кристалла (см. 6.5), либо благодаря полигонизации (см. 7.3), заметным образом отражаются на пластической деформации. Как удалось показать, создание границ с малой разориентировкой в кристаллах, например никеля или цинка, путем их деформирования с последующей термической обработкой существенно смещает вверх кривые *напряжение — деформация*.

О влиянии «естественных» границ тонкой структуры можно судить по рис. 146, где величина предела текучести нанесена в зависимости от размеров зерна тонкой структуры. Эту взаимозависимость можно уяснить, предположив постоянство величины напряжения, необходимого для прорыва дислокаций через границу тонкой структуры, и пропорциональность числа порождаемых источником дислокаций размерам зерна тонкой структуры (полная аналогия с влиянием величины зерна на предел текучести). Еще один пример приводится на рис. 147. В этом случае тонкая структура создается пластической деформацией с последующим отжигом, причем степень развития тонкой структуры зависит от степени предшествующей деформации.

5.3. Ползучесть

Влияние продолжительности процесса на пластическую деформацию. До сих пор при рассмотрении вопросов пластической деформации предполагалось, что она не зависит от времени, т. е. что деформация возникает одновременно с приложением напряжения и, если напряжение остается постоянным, дальнейшего деформирования не происходит.

Первое из этих двух предположений никогда точно не соблюдается, причем степень такого несоответствия становится практически важной лишь при быстром нагружении. В большинстве практически важных случаев это предположение не вносит существенной ошибки.

Вопрос же о том, в какой мере справедливо второе предположение, зависит от температуры, при которой проводятся испытания. В данном случае удобнее пользоваться не обычным градусным выражением температуры, а величиной ее отношения к температуре плавления металла $T_{пл}$, если в обоих случаях температуру выражать в абсолютной шкале (Кельвина). Отношение $T/T_{пл}$ можно рассматривать как эквивалентную температуру. Если эквивалентная температура не превышает при-

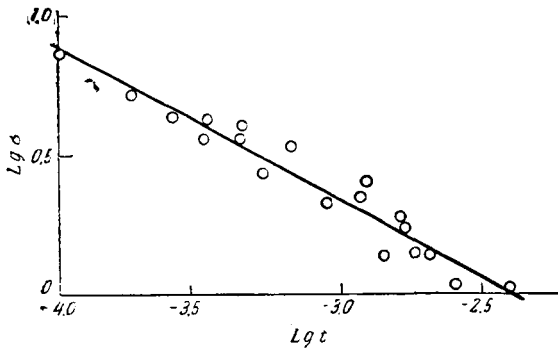


Рис. 146. Влияние величины зерна в тонкой структуре на предел текучести

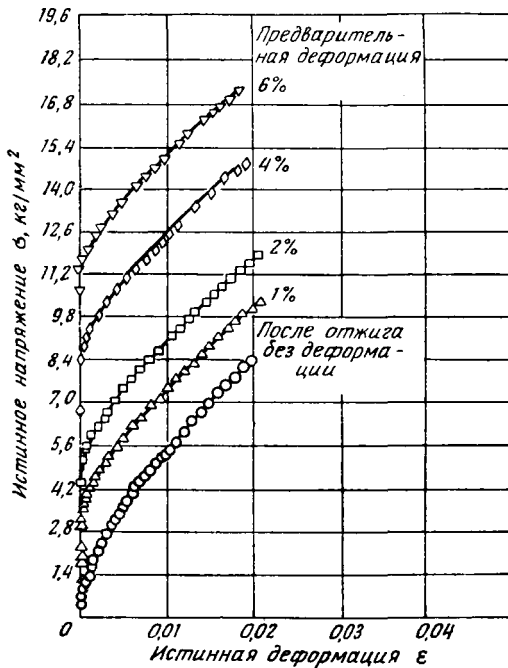


Рис. 147. Влияние тонкой структуры на кривую напряжение — деформация чистого никеля после отжига при 1150 °С, 0,5 часа, предварительной деформации (см. диаграмму) и отпуска при 800 °С, 1 час

близительно 0,4 для чистых металлов и некоторое гораздо большее число для сплавов, то влиянием длительности нагружения на пластическую деформацию обычно можно пренебречь. При температурах, близких к атмосферным условиям, это требование выполняется для всех конструкционных материалов, встречающихся в современной инженерной практике. Например, для железа величине отношения $T/T_{пл} = 0,4$ соответствует нагрев приблизительно до 450 °С, тогда как соответствующие значения температуры для алюминия, свинца и вольфрама равны приблизительно 100, — 30 и 1200 °С. Когда же металлы и сплавы используются при повышенных температурах, длительность нагружения приобретает все большее значение. При подобных обстоятельствах деформация представляет функцию не только напряжения, но и времени. С качественной стороны поведение металла при высоких температурах под напряжением можно изобразить поверхностью в трехмерном пространстве, подобной изображенной на рис. 148, которая показывает, как протекает деформация во времени и в зависимости от величины напряжения. В начальный момент времени кривая *напряжение* — *деформация* изображается на этой диаграмме линией *OAB*, тогда как кривые *PQ* и *P'Q'* показывают, как с течением времени протекает деформация при заданном напряжении. Само собой разумеется, что напряжение при заданной величине деформации тем меньше, чем позднее производятся измерения. Это отображается кривой *AA'B'*, проведенной в плоскости, в которой время возрастает пропорционально деформации. Таким образом, кривая *напряжение* — *деформация* перестает однозначно характеризовать материал, а зависит от скорости испытаний.

Изображенная на рис. 148 поверхность напряжение — деформация — время не может точно отображать фактическое поведение какого-либо материала, потому что деформация при каких-то заданных значениях напряжения и времени уже зависит от пути напряжение — время, по которому перемещалась точка в данном положении. Однако поверхность напряжение — время дает общее представление о взаимосвязи между тремя обычными видами измерений, а именно: 1) кривой *напряжение* — *деформация при постоянной скорости деформации* (*AO'B'*); 2) кривой *деформация* — *время при постоянной нагрузке* (или постоянном напряжении); 3) кривой *напряжение* — *время при постоянной деформации* (проекция такой кривой на плоскость напряжение — время изображена на рис. 148 в виде линии *RS*); эта кривая называется релаксационной кривой.

Ползучесть. Большая часть экспериментов равно как и практические интересы, сосредоточивались на изучении зависимости деформация — время. Процесс ползучести имеет явно сложную природу; последующее обсуждение позволит наметить

главные явления, наблюдающиеся в тех случаях, когда растягивающая нагрузка прилагается к образцу при «высокой» температуре. Одновременно с приложением силы происходит некоторая деформация; если напряжение сохраняется постоянным, то образец продолжает удлиняться с убывающей во времени скоростью на участке OA (рис. 149). Это так называемая «первичная» или «переходная» стадия ползучести. В конце концов

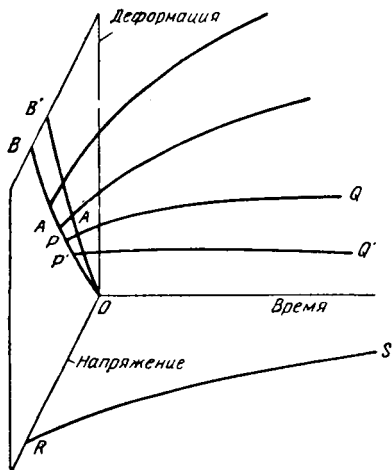


Рис. 148. Кривые напряжение — деформация — время

скорость деформации становится практически постоянной (участок AB); это называется «вторичной», «устойчивой» или «псевдовязкой» ползучестью. При многих испытаниях скорость в последующем снова возрастает (третичная стадия; участок BC) вплоть до разрушения. Не все

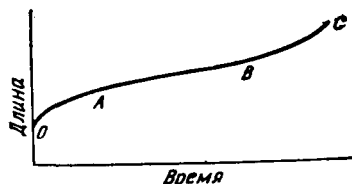


Рис. 149. Типичная кривая ползучести

эти стадии всегда наблюдаются; при сравнительно низких напряжениях и температурах, когда скорость ползучести мала, «устойчивая» стадия проявляется не всегда, а разрушение может наступить на любой стадии.

При инженерных испытаниях на ползучесть образец принято подвергать воздействию постоянной силы. По мере удлинения образца площадь его поперечного сечения убывает (его объем остается по сути дела неизменным), благодаря чему в ходе испытаний напряжение возрастает. При более теоретическом изучении различных сторон ползучести напряжение целесообразно поддерживать постоянным путем непрерывного уменьшения силы пропорционально сужению поперечного сечения на всем протяжении испытаний. Для этой цели существует несколько простых приспособлений.

Попытки охарактеризовать процесс ползучести под постоянным напряжением определенной функциональной зависимостью дали два противоречивых результата. Андраде предлагает характеризовать длину L в функции времени t выражением

$$L = L_0 (1 + \beta t^{1/2}) \exp(kT),$$

где L_0 — длина непосредственно после приложения напряжения; произведение $\beta t^{1/2}$ характеризует переходную стадию, а $\exp(kT)$ соответствует устойчивой ползучести. Эта зависимость очень хорошо согласуется со многими экспериментальными данными, получаемыми при сравнительно больших скоростях ползучести. С другой стороны, выражение $E = At^a$ гораздо лучше согласуется со многими экспериментальными результатами, полученными при малых скоростях ползучести. В этом выражении нет члена, соответствующего устойчивой ползучести, хотя экспоненциальная форма кривой обеспечивает последовательное приближение к линейной скорости.

Ни одно из двух приведенных выражений не охватывает третичной стадии. Установлено, что третичная ползучесть наблюдается только в следующих двух случаях: 1) при росте напряжения в процессе испытаний; 2) если в ходе испытаний происходит структурное превращение.

Много наблюдений выполнено над структурными превращениями, которыми, по-видимому, обычно сопровождаются «переходная и устойчивая» или «экспоненциальная» стадии ползучести. Удалось установить, что существуют два совершенно различных вида деформации: либо кристаллы деформируются сами, либо они скользят один по другому вдоль общих границ. По-видимому, внутрикристаллитный сдвиг играет сравнительно малую роль во всех случаях, когда нет высокого нагрева. Чаще всего внимание сосредоточивалось на изменениях, происходящих внутри кристаллов поликристаллического образца. Кристаллы сохраняют свой облик, несколько изменяя ориентировку, и разделяются на блоки или ячейки большого совершенства, разделенные границами с малой разориентировкой. Размеры «ячеек» или блоков имеют при заданной температуре и определенной скорости ползучести характеристическую величину. Они крупнее при высоких температурах и меньше при низких. Однако существуют некоторые данные, свидетельствующие о том, что образование ячеистой структуры не является неизбежным следствием ползучести; отсюда можно сделать вывод о том, что ячейки образуются в результате (но необязательно) процесса ползучести.

Влияние напряжения и температуры на ползучесть. Наиболее обстоятельные опыты по определению влияния напряжения и температуры на скорость ползучести были проведены на «чистых» металлах. Результаты таких испытаний можно обобщить в следующем виде. Влияние температуры на ползучесть алюминия высокой чистоты иллюстрируется рис. 150. Из этой диаграммы видно, что влияние температуры сводится к смещению кривой ползучести вдоль оси времени. Степень подобного смещения как функция температуры поддается истолкованию как

величина энергии активации того процесса, которым определяется скорость ползучести. На рис. 151 показаны эта энергия активации и энергия активации самодиффузии (см. 8.3) по отношению к температуре плавления для ряда металлов. Хорошее

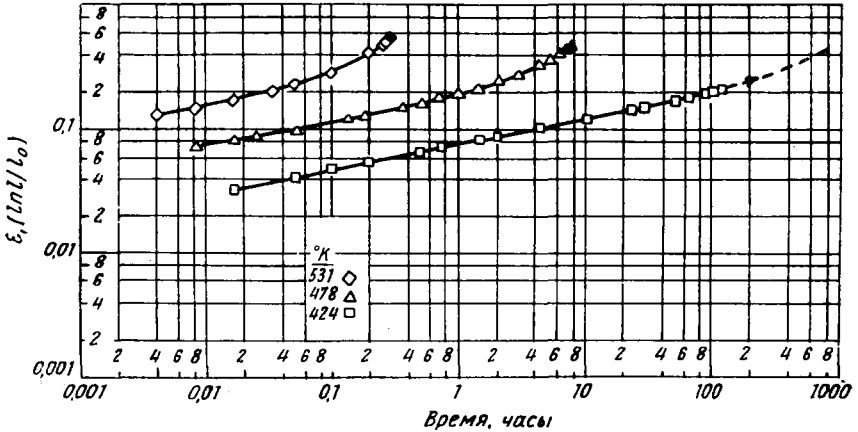


Рис. 150. Влияние температуры на ползучесть алюминия
(ε — истинная деформация ползучести)

соответствие между значениями этих двух энергий активации заставляет предполагать, что скорость ползучести определяется скоростью, с которой дислокации переползают из мест их скопления, преодолевая противодействие межзеренных границ и прочих препятствий (рис. 152). Наряду с этим скорость ползучести очень сильно зависит от величины напряжения. Некоторые такие данные приведены на рис. 153, где данные для нескольких значений температуры объединены посредством параметра Z (Зенера — Холломана), представляющего собой произведение скорости ползучести $\dot{\epsilon}$ на выражение $\exp(-Q/kT)$, которое вносит поправку на температуру посредством энергии активации Q . О влиянии температуры хорошее представление дает и рис. 154, где скорость ползучести сплава алюминия с 3,1% (ат.) Mg дана в функции времени.

Предположительно влияние напряжения сводится к повышению скорости переползания путем привнесения некоторой энергии, которая требуется для отрыва вакансии от дислокации, т. е. для переползания.

Влияние структуры на ползучесть. Обычно примесные атомы в твердом растворе уменьшают скорость ползучести при заданном напряжении и определенной температуре. При сопоставлении экспериментальных результатов полезно пользоваться определенным параметром, в данном случае — угловым коэф-

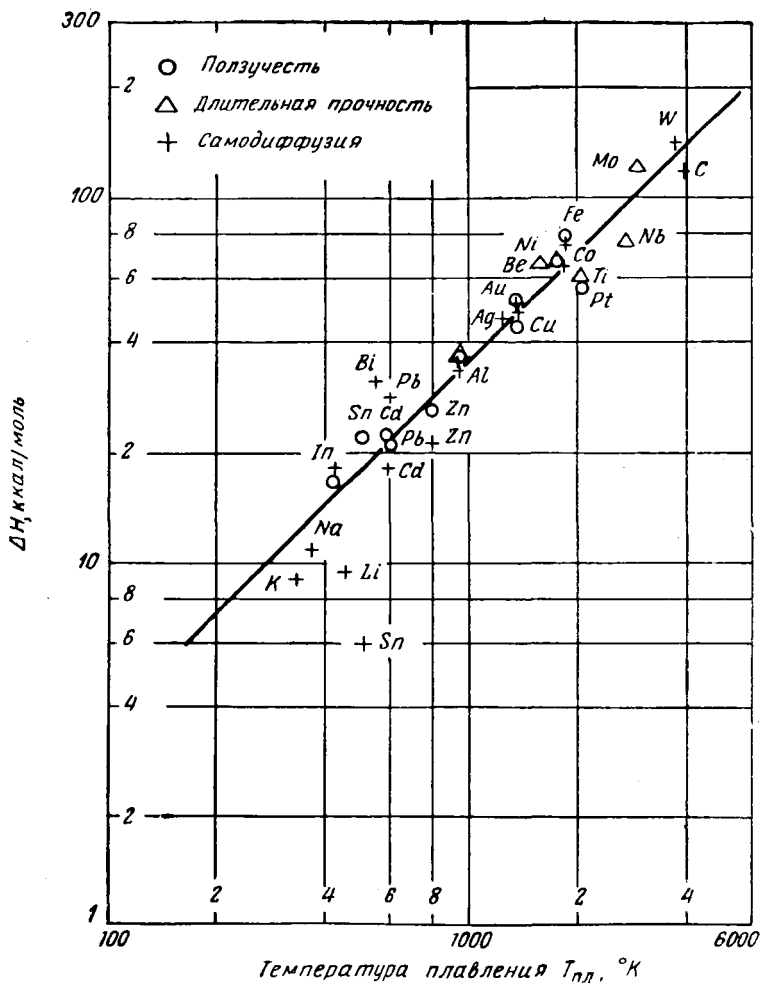


Рис. 151. Энергия активации ползучести в функции температуры плавления

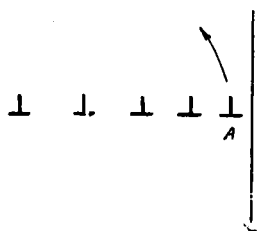


Рис. 152. Переползание дислокации в процессе ползучести

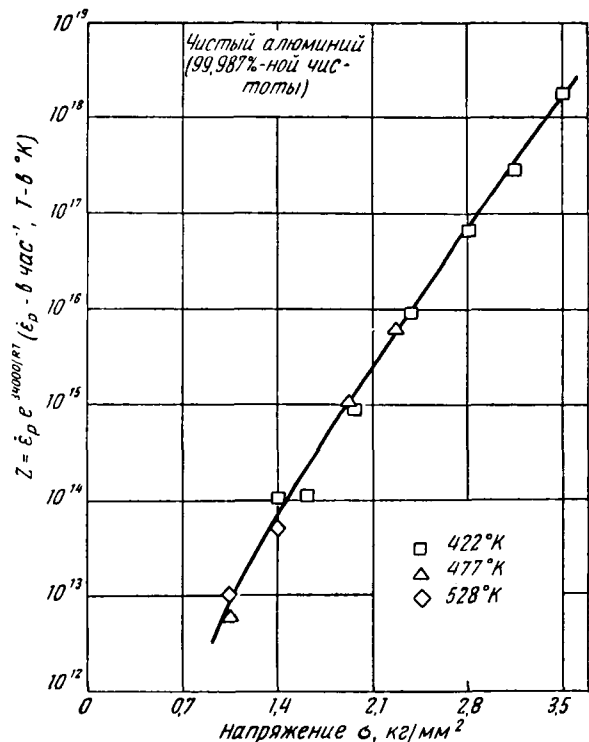


Рис. 153. Влияние напряжения на скорость ползучести

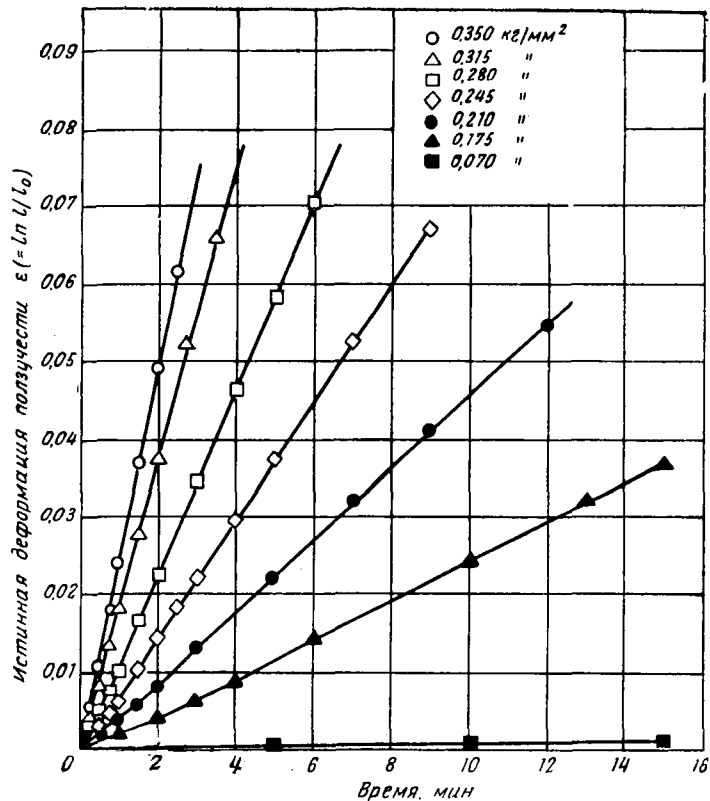


Рис. 154. Влияние напряжения на ползучесть

фициентом (наклоном) B кривой зависимости логарифма скорости ползучести $\dot{\epsilon}$ от напряжения. На рис. 155 обратная этому параметру величина $1/B$ нанесена в зависимости от концентрации примеси в твердых растворах алюминия. Как видно из этого графика, повышение концентрации примеси уменьшает скорость ползучести. Влияние дисперсных включений второй фазы обычно также сводится к уменьшению скорости ползучести. Это объясняется, надо полагать, тем, что дисперсные частицы повышают напряжение, необходимое для пере-

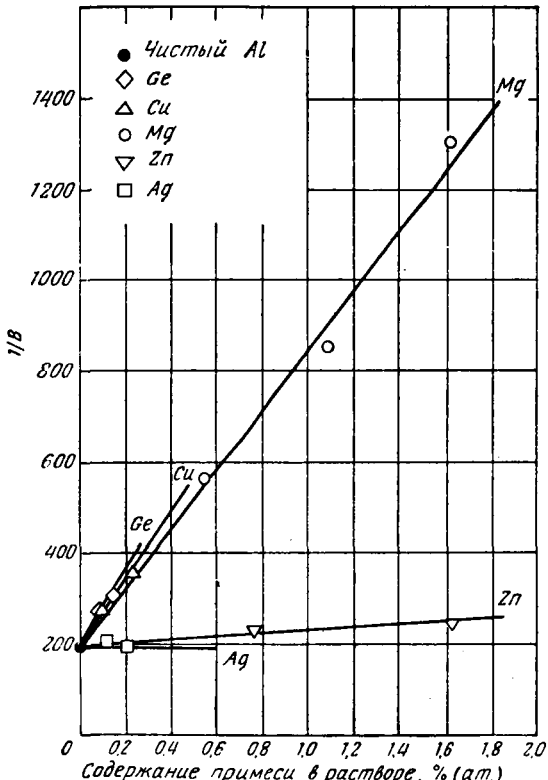


Рис. 155. Влияние концентрации примеси на скорость ползучести

мещения дислокации. Часто наблюдалось, что в конкретном сплаве скорость ползучести с измельчением структуры несколько возрастает.

Как уже отмечалось выше (см. 5.1), с точки зрения повышения величины напряжения, требующегося для движения дислокаций, самым эффективным распределением частиц второй

фазы обычно является метастабильное распределение. Ползучесть начинается при температурах, когда подобных метастабильных структур не существует. Таким образом, главная трудность при создании сплавов с высоким сопротивлением ползучести заключается в компромиссном выборе между оптимальным распределением частиц второй фазы и устойчивостью структуры. На практике этого добиваются использованием тугоплавкого материала с упрочнением существенными добавками ряда легирующих примесей и дополнительным упрочнением посредством диспергирования частиц высокоустойчивых фаз, образовавшихся при температурах выше рабочей температуры разрабатываемого сплава.

Нельзя не отметить, что большую часть экспериментальных исследований, предпринимавшихся в целях выяснения механизма ползучести, проводили при более высоких скоростях деформации, чем это бывает на практике. Как оказалось, относительная важность различных сторон процесса ползучести зависит от скорости деформации. Так, при очень малых скоростях деформации роль скольжения вдоль границ кристаллов явно усиливается, тогда как значение устойчивой стадии ползучести убывает. Эту разницу в поведении можно привести в соответствие с тем фактом, что для сплава с зерном средней величины скорость ползучести 10^{-6} мм/мм·час соответствует перемещению через каждый кристалл в среднем по одной дислокации ежедневно. Это означает, что при подобных условиях лишь отдельные кристаллы деформируются посредством сдвига и что остаточная деформация осуществляется путем относительного перемещения кристаллов с некоторым изменением положения границ при межкристаллитном сдвиге, происходящем без нарушения сплошности. Создаваемые ползучестью практические трудности вызываются как происходящей деформацией, так и тем обстоятельством, что ползучесть может закончиться разрушением образца. О разрушении от ползучести говорится несколько ниже.

Надо отметить, что эмпирическими зависимостями между деформацией при ползучести и временем, а также между скоростью ползучести, напряжением и температурой, установленными путем проведения кратковременных испытаний, следует пользоваться для оценки последствий длительной ползучести с очень большой осторожностью. Важнее всего помнить о том, что постоянные в эмпирических формулах не дают никаких сведений относительно процесса, который приводит к разрушению, потому что в основе разрушения лежат различные физические законы, действующие при создающей ползучесть деформации. Нельзя забывать и о том, что эмпирические формулы основываются главным образом на результатах кратковременных испытаний.

5.4. Неупругость

Если бы металл был идеально упругим, то соблюдался бы закон Гука, и образец должен был бы колебаться или претерпевать циклическое нагружение в рамках предела упругости без всякой потери энергии, если не считать ее утечки в окружающую атмосферу. Внутри образца энергия колебаний не должна была бы превращаться в теплоту и никакого *внутреннего трения* не существовало бы. То, что металлы ведут себя далеко не столь идеально, можно показать различными путями. Звуковые волны, проходя через толщу металла, ослабляются; колебания затухают быстрее, чем это объяснимо наружными потерями тепла. Масштабы этих эффектов сильно меняются с переходом от одного металла или сплава к другому; существование внутреннего трения важно само по себе при некоторых инженерных применениях (т. е. когда вынужденные или резонансные колебания ограничиваются по амплитуде вследствие внутреннего превращения энергии колебаний в теплоту) и при некоторых акустических и музыкальных применениях (звонки).

Как показали обстоятельные исследования, существует множество процессов, которые порождают внутреннее трение. В общем случае все они вызываются отставанием по фазе деформации от нагружения. Это отставание по фазе может вызываться пластической деформацией рассмотренного выше вида. Но если напряжение слишком мало для того, чтобы создать деформацию, то отставание по фазе может вызываться тепловыми, магнитными или атомными эффектами. Тепловые явления предствляют следствие того, что твердое тело под воздействием упругого напряжения, например сжимающего, мгновенно нагревается. Если затем теплота уходит из образца посредством теплопередачи в окружающую среду, то соответственно изменению температуры изменяется и объем образца. Таким образом, реакция образца на нагружение протекает в две стадии, одна из которых совершается мгновенно, а для другой требуется определенное время. Если образец поочередно растягивать и сжимать, то деформация всегда будет отставать от напряжения, если только период цикла не настолько мал, что за это время никакого теплоотвода не будет, и не настолько велик, что образец все время будет иметь температуру окружающей среды. Количество превращаемой в теплоту энергии пропорционально площади петли кривой *напряжение — деформация* (рис. 156). Величина этой площади изменяется в зависимости от частоты так, как это схематически показано на рис. 157. Величина площади зависит от продолжительности цикла, свойств образца, особенности его геометрической формы. Теплоупругие эффекты способны возникать и из-за неоднородности материа-

ла, например поликристаллического образца, в котором соседние кристаллы обладают неодинаковой упругостью в направлении напряжения и, следовательно, претерпевают разное адиабатическое изменение температуры. Термоупругость возможна и из-за неравномерности напряжения, как, например, бывает в изгибаемом образце, одна сторона которого от сжатия нагревается, а другая от растяжения охлаждается.

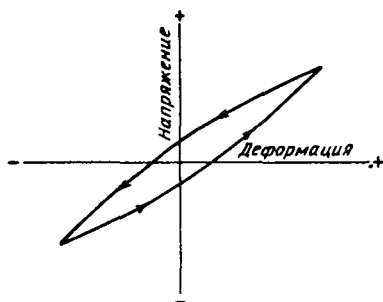


Рис. 156. Петля напряжение — деформация

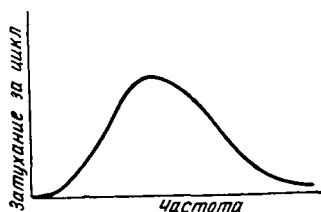


Рис. 157. Влияние частоты на затухание

Внутреннее трение, возникающее благодаря теплоупругим эффектам, с качественной стороны аналогично внутреннему трению от многих других явлений. Амплитуда колебаний системы со временем все больше убывает, причем степень затухания лучше всего характеризовать логарифмическим декрементом δ , который представляет собой натуральный логарифм отношения амплитуд двух последовательных колебательных циклов. Другой мерой внутреннего трения служит величина $Q^{-1} = \delta/\pi$. Величина декремента δ зависит от частоты колебаний и имеет максимальное значение при равенстве периода цикла и времени процесса релаксации (аналогичного выравниванию температуры при теплоотводе), порождающего данный эффект. Так как некоторые из этих релаксационных процессов активируются тепловой, внутреннее трение может зависеть и от температуры.

Исключение составляет внутреннее трение, создаваемое магнитными явлениями, которые отчасти обусловлены перемещением стенок доменов под воздействием приложенного напряжения. Стенки доменов перемещаются вследствие изменения размеров при намагничивании (магнитоstriction). Всякая «фрикционная» сила, противодействующая перемещению стенки домена, создает сдвиг фаз между деформацией и напряжением. Благодаря этому возникает внутреннее трение, сила которого от частоты не зависит.

Различные явления, обусловленные внутренним трением и сопряженные с местными структурными превращениями, ценны при выяснении природы этих процессов и измерения их характеристических параметров. Всякому процессу присуще свое характеристическое время релаксации, соответствующее пику на кривой, связывающей внутреннее трение с частотой колебаний. Поскольку времена релаксации изменяются в зависимости

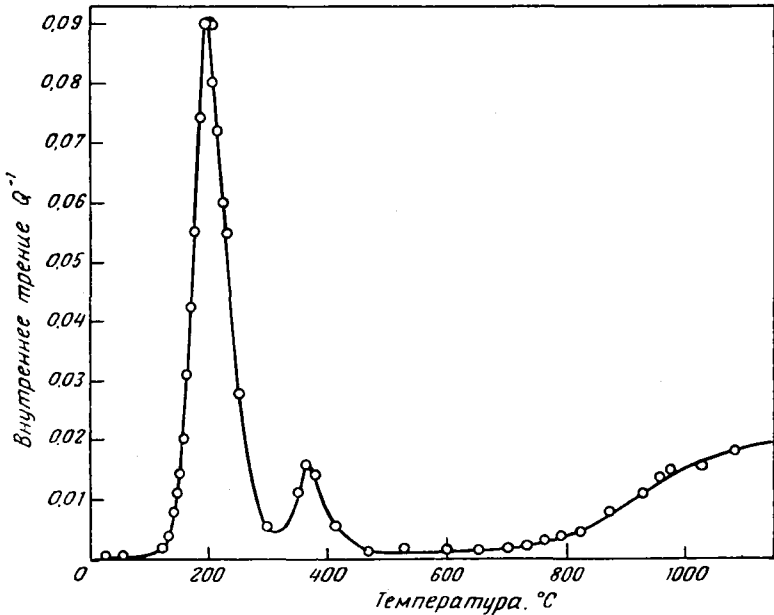


Рис. 158. Релаксационные пики

от температуры, можно, и в экспериментальном отношении гораздо удобнее, изменять температуру, сохраняя частоту постоянной. Для одного и того же образца можно получить несколько раздельных релаксационных пиков. Такой пример иллюстрируется рис. 158, где можно видеть два полных пика и начальную часть третьего. Внутреннее трение помогло изучить передвижение примесных атомов из одного междоузлия в другое и упорядоченное перераспределение пар примесных атомов (оба эти случая позволяют получить сведения о диффузии; см., например, стр. 375), измерить концентрацию примесей в растворах внедрения, определить степень и скорость упорядочения строения, измерить относительное смещение зерен вдоль межзеренных границ, наблюдать за перемещением дислокаций.

Релаксационное происхождение имеют и два других эффек-

та, тесно связанных с внутренним трением. Один из них — изменение модуля упругости под влиянием релаксации, которая обычно входит в деформацию, но не является частью упругой деформации. Поэтому измеренное значение модуля упругости ниже истинной его величины. Вторым таким эффектом является релаксация напряжения, если образец деформировать «упруго» и затем выдерживать в напряженном состоянии. Напряжение, стремящееся восстановить начальный объем и исходную форму образца, со временем ослабевает.

5.5. Разрушение

Теоретическая прочность. Теоретическую прочность твердого тела можно определить как максимальное напряжение, необходимое для разъединения образца на 2 части *одновременно* по всему его поперечному сечению. Если разъединение происходит постепенно, например путем распространения трещины, то теоретическую прочность требуется превзойти только в одном

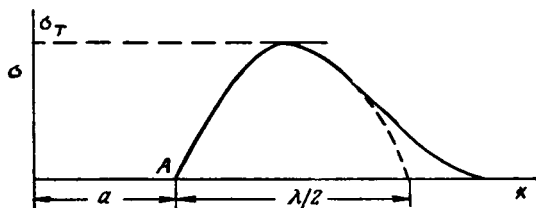


Рис. 159. Теоретическое истинное сопротивление разрушению

месте и одновременно; в этом случае среднее напряжение может быть гораздо ниже теоретической прочности. Теоретическую прочность можно определить расчетным путем по величине энергии новых поверхностей, образовавшихся при разрыве куска твердого тела на две части.

Сила сцепления двух соседних атомов изменяется так, как это показано на рис. 159, где σ_T — это теоретическая прочность. Начальный участок этой кривой можно приближенно представить в виде

$$\sigma = \sigma_T \sin(2\pi x/\lambda).$$

Удельная работа, приходящаяся на каждую единицу площади и затрачиваемая на разъединение двух атомных плоскостей, определяется интегралом

$$\int_0^{\lambda/2} \sigma_T \sin(2\pi x/\lambda) dx = \lambda \sigma_T / \pi.$$

Эта работа равна поверхностной энергии $2S$ двух вновь образовавшихся поверхностей. Следовательно,

$$\sigma_T = 2S/\lambda,$$

но для части кривой в окрестности A

$$\sigma = Ex/a,$$

где E — модуль Юнга. Далее, поскольку для этого участка кривой $\cos(2\pi x/\lambda) \approx 1$, значит,

$$d\sigma/dx = 2\pi\sigma_T/\lambda.$$

Таким образом,

$$2\pi\sigma_T/\lambda = E/a, \text{ или } \sigma_T = \left(\frac{ES}{a}\right)^{1/2}.$$

Принимая $E = 10^{11}$ дин/см², $S = 10^3$ эрг/см² и $a = 3 \times 10^{-8}$ см, получаем

$$\sigma_T = 10^{11} \text{ дин/см}^2, \text{ или около } 700 \text{ кг/мм}^2.$$

Эта величина много выше прочности, обычно наблюдаемой для металлов. Однако последние опыты с «усами» металлов показали, что отдельные образцы обладают прочностью приблизительно от 0,7 до $1,4 \cdot 10^3$ кг/мм² и что до разрушения таких образцов наблюдаются заметные отклонения от закона Гука. Так и должно быть для образцов с прочностью, близкой к теоретической. Вполне возможно, что подобные образцы разрушаются путем одновременного разъединения двух атомных плоскостей, но, разумеется, в более обычных случаях разрушение происходит иначе.

Виды разрушения. Нам необходимо рассмотреть фактическое разрушение с учетом геометрической формы в отличие от рассмотренного выше идеализированного случая. Сразу же очевидно, что существует по меньшей мере четыре геометрически различных вида разрушения.

1. Разрушение при непрекращающейся пластической деформации. Некоторые слабо наклепываемые металлы и многие вязкие жидкости можно разрушить посредством только пластической деформации без участия каких-либо иных процессов. Эта возможность иллюстрируется рис. 160.

2. Отрыв. Многие кристаллические вещества, в том числе металлы с решеткой пространственноцентрированного куба или с гексагональной решеткой, могут разрушаться посредством отрыва в направлении, перпендикулярном кристаллографическим плоскостям высокой плотности. В металлах с решеткой граничноцентрированного куба разрушение путем отрыва поверхностей по нормали, по-видимому, не связано с кристаллографией, а

происходит по плоскостям, находящимся под действием максимального растягивающего напряжения.

3. Межкристаллитный излом. Разъединение кристаллических тел как самостоятельный вид разрушения, предполагающий, что разрушения самих кристаллов не происходит.

2. Срез. Разрушение как следствие катастрофической сдвиговой деформации в поликристаллических материалах.

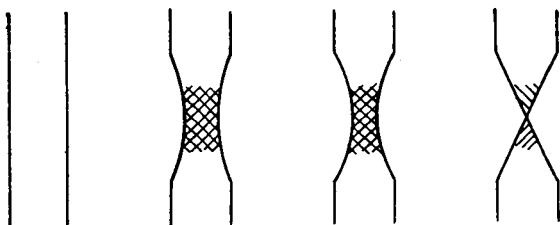


Рис. 160. Вязкое разрушение

Выяснение природы разрушения тормозилось тем, что возникновение и распространение разрушения определяются разными критериями. Если первое относится к числу характеристик, которые зависят от структуры металлов, то второе явно к такой категории не принадлежит и может зависеть от необычных местных условий, обусловленных близостью с существующей трещиной или частичным разрушением. Правда, если в решетке существует подходящий дефект, то он благоприятствует распространению разрушения так же, как и возникновению трещины.

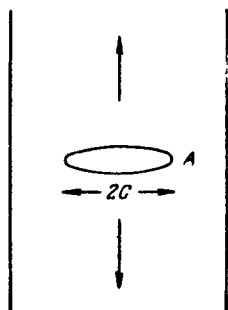


Рис. 161. Трещина Гриффитса

Критерий распространения трещины. Чтобы выяснить условия, которые должны выполняться для того, чтобы трещина вышла из «зародышевого» состояния, рассмотрим сначала, как распространяется уже существующая трещина. Такое рассмотрение будет носить общий характер, касающийся всякой трещины, сопряженной с образованием двух новых поверхностей, но исключает срез и разрушение при пластической деформации.

Пусть однородный образец прямоугольного сечения находится под действием растягивающего напряжения, величина которого недостаточна для его разрушения. Следуя за Гриффитсом, рассмотрим, что произойдет, если разрушится сплошность материала. Пусть подобный разрыв имеет эллиптическое сечение, как это показано на рис. 161. И пусть, наконец, обра-

зец имеет единичную толщину в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка. Задача заключается в том, чтобы увязать протяженность трещины ($2C$) с величиной напряжения, необходимого для ее распространения. Критерий Гриффитса¹ заключается в том, что трещина должна распространяться, если уменьшение упругой энергии, приистекающее от увеличения C , будет больше прироста поверхностной энергии вследствие расширения площади поверхности трещины. Наличие трещины ведет к убыли упругой энергии, так как через самую трещину напряжение прилегающему к ней материалу не передается. Величину упругой энергии вычисляли различными способами. Результаты таких вычислений согласуются друг с другом в пределах небольшого численного множителя, величина которого не играет никакой роли при использовании результатов вычислений. Выберем следующее даваемое Петчем значение:

$$\text{Энергия деформации} = \frac{\pi C^2 \sigma^2}{E},$$

где E — модуль Юнга.

Поверхностная энергия трещины приближенно равна $4CS$, где S — удельная поверхностная энергия. Равенство убыли упругой энергии и прироста поверхностной энергии достигается при условии, что

$$\frac{d}{dC} \left(4CS - \frac{\pi C^2 \sigma^2}{E} \right) = 0,$$

или

$$\sigma_{\text{кр}} = \left(\frac{2ES}{\pi C} \right)^{1/2},$$

где $\sigma_{\text{кр}}$ — критическое напряжение. Если напряжение больше $\sigma_{\text{кр}}$, то трещина будет распространяться. Приистекающее при этом нарастание C снижает величину критического напряжения, так что для распространения начавшей расти трещины требуется все меньшее напряжение. Нельзя полагать, что так должно обязательно обстоять дело в случае металлов; при определенных условиях для распространения трещины в металле требуется нарастающее напряжение.

Как предполагает Орован, чтобы установить критерий распространения трещины в случае металлов, способных к пластической деформации, к энергии образования новой поверхности нужно прибавлять энергию, эквивалентную работе, затраченной на пластическое деформирование металла до момента его разрушения.

¹ Подробнее о критерии Гриффитса см. Сб. «Усталость металлов», ИЛ, 1962. *Прим. пер.*

К решению этой задачи можно также подойти, воспользовавшись не энергией, а напряжениями. Максимальное растягивающее напряжение в точке A на рис. 161 дается выражением

$$\sigma_{\max} = 2\sigma_{\text{кр}} \left(\frac{C}{\rho} \right)^{1/2},$$

где ρ — радиус кривизны края трещины в точке A . Самый тяжелый из всех возможных случаев возникает тогда, когда ρ по своей величине сравнимо с межатомным расстоянием a , так как атомы, отстоящие один от другого на расстоянии меньше $2a$, будут притягиваться друг к другу с большей силой, снижающей величину σ_{\max} . Поэтому величина σ_{\max} определяется выражением

$$\sigma_{\max} = 2\sigma_{\text{кр}} \left(\frac{C}{a} \right)^{1/2}.$$

Если σ_{\max} заменить теоретической прочностью

$$\sigma_T = [(ES)/a]^{1/2},$$

то получим, что

$$\sigma_{\text{кр}} = [(ES)/4C]^{1/2}.$$

Это дает результаты, очень хорошо согласующиеся с данными, полученными на основе учета энергетических соображений. В пластичном материале значение σ_{\max} должно быть ниже вышеприведенной величины вследствие пластического течения непосредственно перед фронтом разрушения, так что критическое напряжение $\sigma_{\text{кр}}$ повышается.

Теперь нужно учесть влияние скорости. Существуют два совершенно разных эффекта. Во-первых, требуется какое-то время для пластического деформирования, так как оно происходит не мгновенно. Поэтому величина пластической деформации непосредственно перед фронтом трещины должна при снижении скорости распространения трещины несколько возрасти. Таким образом, при медленном росте трещины требуется работа, достигающая максимальной величины. Во-вторых, с ростом скорости деформирования, если она достаточно велика, повышается и предел текучести. Следовательно, при очень высоких скоростях деформирования степень пластической деформации снижается еще больше, потому что повышение предела текучести оставляет меньше материала, подвергающегося пластической деформации. Поэтому трещина, достигшая критической скорости распространения, должна расти с нарастающей скоростью.

Таким образом, для трещины заданной протяженности существует свое критическое напряжение в виде растягивающего

напряжения, перпендикулярного плоскости трещины и вызывающего ее распространение.

В некоторых материалах, разрушающихся посредством распространения трещин, последние существуют как присущая структуре этих материалов особенность.

ТАБЛИЦА 30. Расчетные данные о длине трещин Гриффитса

Материал	$\sigma_{кр}$, <i>дин/см²</i>	S , <i>эрг/см²</i>	E , <i>дин/см²</i>	l , <i>см</i>
Стекло	$1,8 \times 10^9$	210	$6,2 \times 10^{11}$	$2,6 \times 10^{-5}$
Поликристаллическое железо	7×10^9	1220	$20,5 \times 10^{11}$	$7,8 \times 10^{-5}$
Поликристаллический цинк	$1,8 \times 10^7$	800	$3,5 \times 10^{11}$	0,55
Поваренная соль	$2,2 \times 10^7$	150	$4,9 \times 10^{11}$	0,10

В табл. 30 приводятся результаты вычисления критической длины трещины для ряда материалов по формулам, которые были выведены выше. Как видно из этой таблицы, в стекле и чугуне такие трещины могут существовать, не поддаваясь обнаружению, тогда как в обыкновенных образцах цинка или поваренной соли без приложения напряжения они не возникают. Примером распространения существовавших до нагружения трещин может служить излом серого чугуна. На рис. 162, *a* приведена микрофотография чугуна, содержащего графит в чешуйчатой форме. Темные участки поля представляют собой очень малопрочный графит. Полости, в которых он помещается, имеют такую форму, которая благоприятствует зарождению трещин. Оказывается, что этот материал сравнительно малопрочен при растяжении и разрушается без ощутимой пластической деформации. Важную роль играет форма графитовых включений. Если графит имеет шаровидную форму и существует не в виде чешуек (см. 4.3), полости больше уже не являются концентраторами напряжений, где образуются трещины, так что такой чугун можно деформировать пластически без разрушения. Пример чугуна с шаровидным (модулярным) графитом приведен на рис. 162, *b*.

До некоторой степени разрушение такого же вида наблюдается по границам между кристаллами при условии, что такие границы либо хрупки, либо малопрочны. Первый случай относится ко многим металлам и сплавам, в которых по межзеренным границам образуется сплошь или частично слой хрупкого соединения. Таким путем титану придают хрупкость незначительные примеси кислорода, азота и водорода. Надо понимать, что разрушение, начинающееся на малопрочном участке гра-

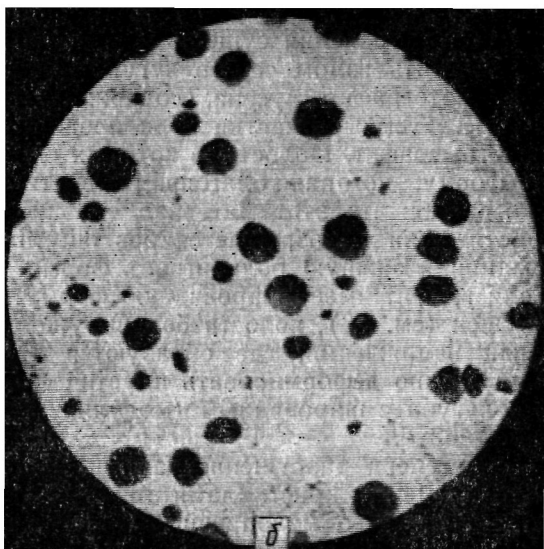
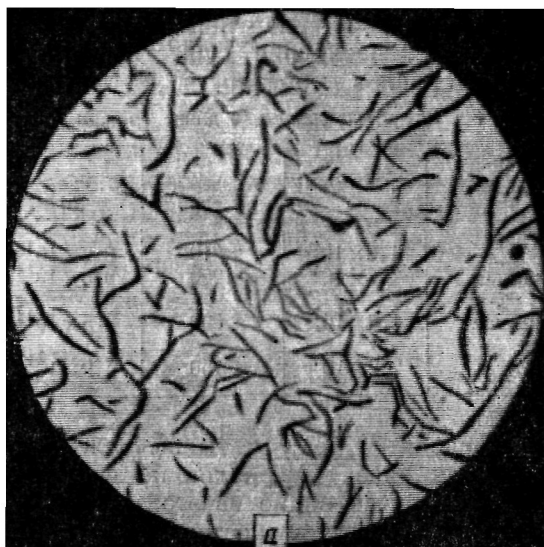


Рис. 162. Микроструктура чугуна:
а — чешуйчатый графит. $\times 96$; б — сферoidalный гра-
фит. $\times 385$

ницы между зернами, не должно само по себе быть межкристаллитным. Это объясняется тем, что трещина способна распространяться и в определенном поле напряжений направлении, которое после возникновения ее на каком-то участке межзеренных границ должно быть в большинстве случаев транскристаллитным. Межкристаллитное происхождение трещины не обязательно легко обнаруживается металлографически. Границы кристаллов могут оказаться слабым местом вследствие избирательной коррозии (см. 6.15); кроме того, они становятся слабее по мере нагрева; подобное разупрочнение

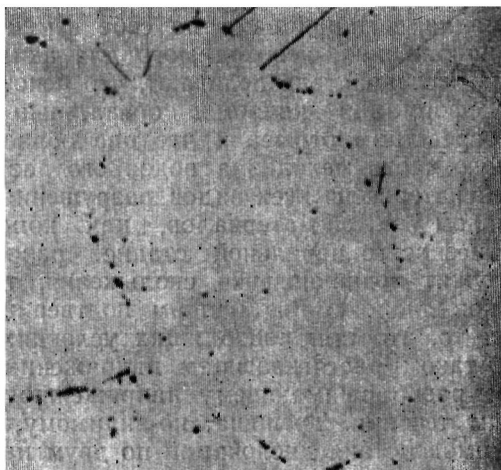


Рис. 163. Образование пустот по границам между зернами

может быть следствием того процесса, который часто приводит к разрушению под продолжительным действием напряжения, какое наблюдается, например, при испытаниях по определению ползучести. Надо думать, что разрушение начинается от межзеренных границ именно при таких условиях, возникших вследствие образования концентрации вакансий, порождаемых перемещением дислокаций, как об этом говорилось выше (см. 4.3). Границы представляют собой самое удобное место для скопления вакансий, причем экспериментальные данные свидетельствуют о том, что такие пустоты фактически и образуются в процессе ползучести (рис. 163). О практической важности продолжительности пребывания образца в условиях ползучести до его разрушения можно судить по широкому применению так называемых кратковременных испытаний на ползучесть. При испытаниях этого вида определяют не удлинение образца, а

время до разрушения образца в функции нагрузки и температуры. Образование трещин в процессе ползучести может быть и следствием скольжения зерен одно по другому в таких местах нарушения сплошности, как соседняя граница или сдвиговая ступенька. Если пустота достигла критических размеров, то дальше она может распространяться как трещина Гриффитса.

Происхождение трещин. Менее доступной пониманию стороной процесса разрушения является вопрос о том, каким образом трещины образуются внутри кристаллов (т. е. при отрыве). Трещина может возникнуть, когда напряжение достигает определенного уровня; этому часто предшествует пластическая деформация, которая сама по себе изменяет величину критического напряжения, необходимого для начала разрушения. Отдельные исследователи полагают, что некоторая степень пластической деформации является обязательным условием разрушения посредством отрыва и что она образует неотъемлемую составную часть механизма подобного разрушения.

Наибольший интерес из всех видов разрушения представляет хрупкий излом таких материалов, как конструкционные стали. Вероятнее всего начальной стадией разрушения этих материалов служит возникновение скольжения, т. е. деятельность источников дислокаций. Лучшим подтверждением этого вывода служит то, что при подходящих условиях разрушение наступает при таком растягивающем напряжении, которое по своей величине равно сжимающему напряжению в самый начальный момент течения. Трещина, по-видимому, возникает, в результате взаимодействия дислокаций по двум пересекающимся плоскостям скольжения. Коттрелл предложил следующий детализированный механизм, объясняющий, почему рассматриваемые явления наблюдаются в металлах с решеткой объемноцентрированного куба, но не встречаются в металлах с границентрированной кубической решеткой. Рассмотрим пересечение плоскости (001) с плоскостями скольжения (101) и (10 $\bar{1}$) (рис. 164, а). Сдвиговые дислокации с каждой плоскости встречаются в плоскости (001). Они имеют векторы Бюргерса $a/2$ $[\bar{1}\bar{1}1]$ в плоскости (101) и $a/2$ $[11\bar{1}]$ в плоскости (10 $\bar{1}$). Эти дислокации взаимодействуют одна с другой с образованием новой дислокации по формуле $a/2$ $[\bar{1}\bar{1}1] + a/2$ $[11\bar{1}] \rightarrow a$ $[001]$. Можно показать, что в металлах с решеткой пространственнцентрированного куба это взаимодействие энергетически благоприятно, чего нельзя сказать о металлах с кубической границентрированной решеткой. Новая дислокация является чисто краевой дислокацией с большим вектором Бюргерса в плоскости (001), представляющей собой как бы откалывающий нож толщиной, равной периоду решетки (рис. 164, б). Она кладет начало зародышу

трещины, которая должна расти с приходом сюда новых дислокаций с тех же самых плоскостей (рис. 164, *в* и *г*). Дислокации перемещаются вдоль плоскостей сдвига под действием скалывающих напряжений, тогда как растягивающее напряжение, перпендикулярное плоскости (001), необходимо для распространения трещины. Вполне вероятно, что для зарождения трещины требуется меньшее напряжение, чем для ее распростра-

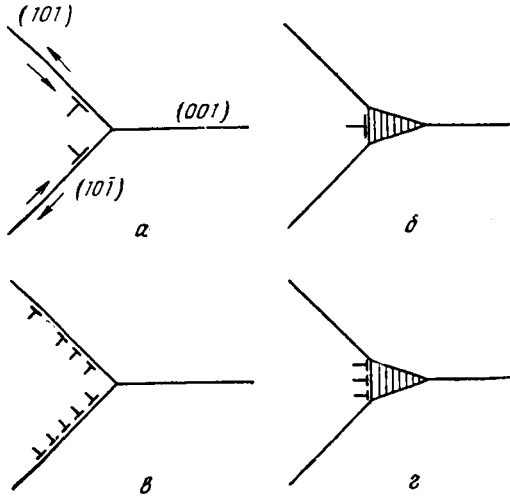


Рис. 164. Слияние двух скользящих дислокаций, ведущее к образованию трещинной дислокации (по Коттреллу)

нения. Поведение материала зависит от величины отношения предела текучести к напряжению, требующемуся для распространения трещины. Если предел текучести больше такого напряжения, то может наступить разрушение.

Кривая разрушения. Независимо от того, в какой мере этот механизм отвечает действительности, условие разрушения удобно изображать в том виде, в каком это в первый раз было предложено Людвиком (рис. 165). Здесь σ — растягивающее напряжение, создающее скалывающее напряжение, необходимое для пластического деформирования. Поскольку материал наклепывается, напряжение σ с увеличением деформации ϵ возрастает. Результирующая кривая представляет собой кривую текучести. Предполагается, что величина разрушающего напряжения зависит от деформации. Это дает нам кривую разрушения.

Существенная особенность этой диаграммы заключается в том, что ни скалывающее, ни растягивающее напряжение не связано с приложенным (растягивающим) напряжением однозначно, так как они зависят от геометрической формы образца. Рассмотрим случай совершенно пластичного материала. Этот случай иллюстрируется рис. 166, где σ — напряжение (скалы-

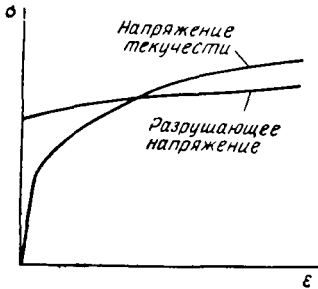


Рис. 165. Напряжение текучести и напряжение разрушения

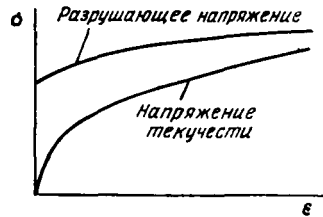


Рис. 166. Напряжение текучести и напряжение разрушения при вязком изломе

вающее или перпендикулярное растягивающее), создаваемое приложением растягивающей силы, а ϵ — деформация. Кривая течения не достигает кривой разрушения, чем и объясняется пластичность материала.

Существуют материалы, которые пластичны в обыкновенных условиях, но становятся хрупкими в случае их острого надреза. Это объясняется тем, что при наличии надреза в образце локально действующее растягивающее напряжение способно повыситься приблизительно в три раза по сравнению со средним напряжением. Поэтому величина растягивающей силы, требующейся для создания разрушаемого напряжения, уменьшается в предельном случае в три раза по сравнению с номинальным значением. Результат такого понижения иллюстрируется рис. 167, где F_1 — исходное разрушающее напряжение, а F_2 соответствует приложенному напряжению, необходимому для того, чтобы локальное напряжение достигло величины F_1 . Такой материал становится хрупким только в том случае, когда в образце существует достаточно тяжелый надрез, но никак не иначе. Второе проявление геометрической формы образца заключается в том, что при заданном приложенном напряжении скалывающее напряжение при гидростатической или трехосной напряженности уменьшается. Это иллюстрируется рис. 168. Распределение напряжения в двух случаях *a* и *b* показывает, как часть напряжения можно рассматривать в качестве трехосного растяжения, которое не дает скалывающей составляющей

напряжения. Результирующие эффективные скальвающие напряжения таким образом уменьшаются, благодаря чему для создания скальвающего напряжения, соответствующего кривой течения, необходимо увеличить приложенное напряжение. На нормальное (перпендикулярное плоскости сечения) растягивающее напряжение радиальные силы не влияют. Результат приложения напряжения σ показан на рис. 169. И в этом случае следствием надреза является то, что для достижения кривой разрушения

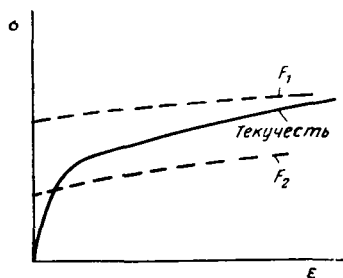


Рис. 167. Влияние надреза на хрупкость

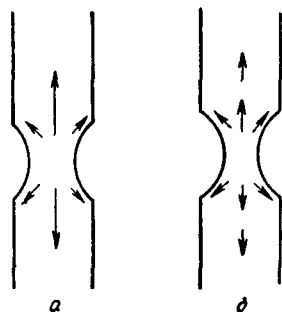


Рис. 168. Трехосные напряжения, создаваемые надрезом

требуется меньшая деформация, чем для ненадрезанного образца. Если направление радиальных составляющих изменить на обратное, чему соответствует приложение гидростатического давления, результат получится обратным. Если хрупкий материал, находящийся под воздействием гидростатического сжатия, подвергнуть растяжению, то можно надеяться на то, что он станет пластичным (способным выдерживать пластическую сдвиговую деформацию). Такой случай наблюдал Бриджмен.

Еще одним примером воздействия гидростатического давления на разрушение может служить прочность тонких слоев сравнительно малопрочных материалов. Рассмотрим систему, изображенную на рис. 170, где A и B — сталь, а C — тонкий слой олова или припоя, соединяющийся с A и B посредством переходного слоя промежуточной фазы. Оказывается, прочность мягкого слоя в этих условиях гораздо выше, чем это дают выкладки, проведенные с учетом свойств мягкого металла, количественные характеристики которых определяли обычными измерениями. Причина подобного упрочнения заключается в том, что при растяжении системы возникает гидростатическое или трехосное растяжение, которое уменьшает скальвающие составляющие растягивающего напряжения.

Гидростатическое же растяжение возникает благодаря тому, что течению мягкого металла по краям внутрь образца мешает его сцепление со сталью.

Влияние температуры на разрушение. Для металлов с решеткой объемноцентрированного куба и с плотноупакованной гексагональной решеткой характерен довольно резкий переход из пластичного состояния при высоких температурах в хрупкое

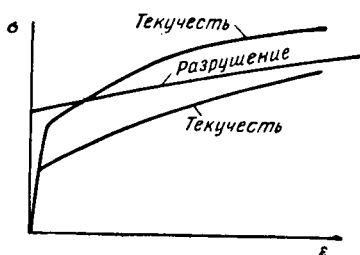


Рис. 169. Трехосные напряжения, придающие хрупкость

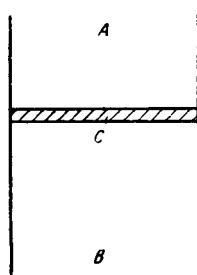


Рис. 170. Прочность тонкого слоя мягкого металла

с понижением температуры. Металлы с решеткой гранцентрированного куба ни при какой температуре хрупкими не становятся, если образование второй фазы не сообщает им хрупкости.

Низкотемпературная хрупкость металлов с решеткой объемноцентрированного куба объясняется, вероятно, влиянием температуры на кривую текучести, а не на кривую разрушения. Этот вывод подтверждается тем, что в случае некоторых сталей величина зерна и состав влияют на кривую текучести точно таким же образом, как и на температуру перехода из пластичного состояния в хрупкое (порог хрупкости). Влиянию температуры и надрезов присуща аддитивность в том смысле, что надрезанный образец той или иной стали может стать хрупким при температурах выше порога хрупкости ненадрезанного образца. Эти факты совместимы с гипотезой, которая утверждает, что хрупкость может наступить вследствие повышения напряжения, необходимого для начала или продолжения течения либо путем снижения температуры перехода, либо вследствие наличия надрезов, либо вследствие совокупного действия обоих этих факторов.

Эти вопросы практически важны потому, что некоторые конструкционные стали, применяющиеся в судостроении, имеют порог хрупкости для надрезанных образцов в интервале рабочих

температур. Сварные корпуса судов катастрофически разрушались вследствие концентрации напряжений в стали при температурах ниже порога хрупкости для надрезанных образцов и из-за такого способа строительства, который позволяет трещине переходить с одного листа на другой. И для других металлов с решеткой объемноцентрированного куба порог хрупкости также зависит от состава и величины зерна, но между порогом хрупкости и температурой плавления всегда существует приблизительная пропорциональность.

Влияние времени (замедленное разрушение). Если напряжение прикладывать к хрупкому материалу, то разрушение иногда наступает даже с часовым запозданием. Это может вызываться либо влиянием теплового эффекта на распространение трещин Гриффитса в только что создавшихся докритических условиях, либо перераспределением напряжения при движении дислокаций. Это может быть также следствием влияния адсорбирующих пленок, понижающих поверхностную энергию трещины Гриффитса настолько, что она начинает распространяться. Замедленное разрушение возможно только при такой скорости, при которой адсорбирующая пленка способна распространяться по вновь образовавшейся поверхности.

Водородная хрупкость. В стали водород часто присутствует в виде растворов внедрения электрохимической или иной природы. При некоторых условиях его присутствие приводит к полной утрате стали пластичности и снижению ее прочности. Принято считать, что водород выделяется из раствора и образует молекулы в особенно благоприятствующих этому местах, какими могут стать поверхность частиц второй фазы или дислокационные узлы. Образующийся водородный «пузырь» способен расширяться вследствие дальнейшего притока диффундирующего водорода, давление которого может достичь столь большой величины, что этот пузырь разорвется и даст начало локальной трещине. Высокое давление в пузыре объясняется тем, что равновесие между молекулярным и атомарным (или ионным) водородом устанавливается лишь при чрезвычайно высоком давлении, если только концентрация растворенного водорода не остается на весьма низком уровне.

Усталость. Усталостное разрушение возникает как следствие многократного нагружения с таким напряжением, которое не вызывает разрушения за один цикл. Связь числа циклов до разрушения с напряжением σ иллюстрируется рис. 171.

Установлены следующие характеристики усталостной прочности:

1) долговечность (т. е. число циклов нагружения до разрушения) тем больше, чем меньше напряжение;

2) для стали и некоторых других металлов существует та-

кой уровень напряжения, при котором разрушения никогда не наступает; это — «выносливость», которая часто составляет около 40% предела прочности при растяжении (выносливость, по-видимому, с пластичностью никак не связана);

3) для всякой серии испытаний на усталость характерен заметный «разброс» экспериментальных результатов;

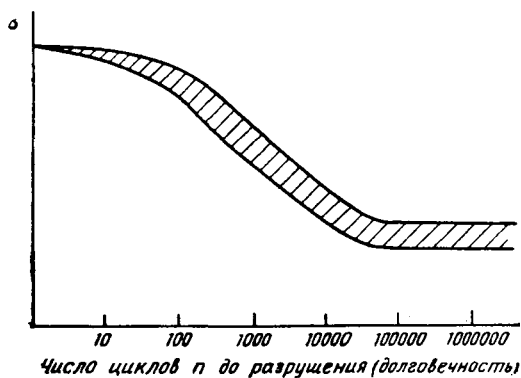


Рис. 171. Взаимосвязь между длительной и усталостной прочностью

4) «масштаб времени» почти никакой роли не играет; долговечность, выраженная числом циклов нагружения, для заданного напряжения от частоты приложения напряжения не зависит;

5) влияние концентрации напряжений выражено весьма заметно: наличие тяжелого надреза может существенно снизить величину максимально допустимого напряжения при заданной долговечности;

6) выносливость зависит от интервала изменения напряжения и величины максимального напряжения (эту взаимосвязь приблизительно характеризует «диаграмма Гудмена», изображенная на рис. 172, где пары точек, например A и B , дают максимальное и минимальное напряжения цикла нагружения, точно соответствующие выносливости).

Как и при разрушении всех иных видов, критерии начала образования трещин и их распространения совершенно различны. Распространение трещин зависит, например, от того, сохраняется или не сохраняется цикл нагружения (цикл деформирования) неизменным. Если цикл деформирования остается постоянным, то образование трещины может настолько ослабить напряжение, что трещина не распространится. В частности, это относится к образцу, подвергающемуся знакопеременному изгибу с заданной амплитудой. Последние опыты.

по-видимому, показывают, что трещины существуют и даже могут быть обнаружены уже после небольшого цикла нагружения и что они берут начало у поверхности сдвиговой полосы. Это свидетельствует о том, что образование полос сдвига в некотором отношении необратимо.

Механизм зарождения разрушения можно представить себе в следующем виде. Предположим, что прилагаемое за каждый

цикл нагружения напряжение достаточно для того, чтобы привести в действие некоторые источники Франка — Рида. Тогда эти источники начнут порождать отдельные дислокации. Один из подобных источников показан на рис. 173. Пусть в точке *A* на поверхность вышла единственная краевая дислокация. Когда напряжение снимается или меняется на обратное, дислокации должны либо возвращаться к источнику, либо задерживаться на месте благодаря образованию несколько «ступеньки». Однако дислокация, вышедшая на поверхность в точке *A*, сможет двигаться обратно лишь при том условии, что новый элемент поверхности в точке *A* способен воссоединиться с соответствующей частью плоскости скольжения. Этому могут

оказать противодействие: а) образование окисной пленки или другого соединения; б) образование пленки адсорбированного газа; в) перераспределение атомных положений, поскольку теперь элементом является поверхность. Если существует нормальная сила, стремящаяся оторвать часть над плоскостью скольжения от части под этой плоскостью, то плоскость скольжения может и не воссоединиться. Здесь может зародиться трещина, особенно если процесс повторяется достаточно часто. Вторая возможность, явно согласующаяся с экспериментальными данными, заключается в том, что дислокация может возвратиться в несколько смещенное положение. Последнее может достигаться присовокуплением дополнительных составляющих винтовой дислокации, чтобы связать возвратившуюся дислокацию с остальной частью петли, к которой она принадлежит.

Если процесс протекает так, как это изображено на рис. 174, то он может дать начало трещине, особенно в том случае, если очередные дислокации следуют по указанному на схеме пути. Теперь остается только учесть то обстоятельство, насколько быстро протекает этот процесс, если он повторяется при каж-

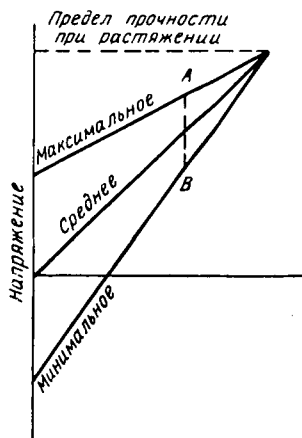


Рис. 172. Диаграмма Гудмена

дом цикле нагружения. Он не должен распространяться на участки за пределами точки, в которой трещина достигает источника Франка—Рида, располагающегося, по всей вероятности, весьма близко к поверхности. Далее трещина на протяжении почти всей остаточной долговечности образца может распространяться по плоскостям, приблизительно перпендикулярным приложенному растягивающему напряжению, причем

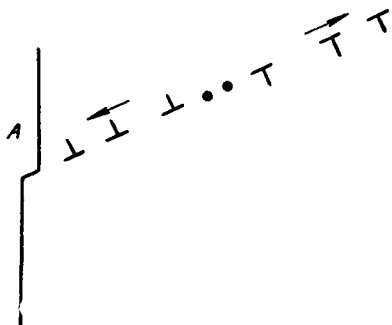


Рис. 173. Сдвиговая ступенька на поверхности

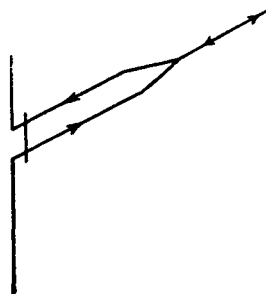


Рис. 174. Необратимая сдвиговая ступенька

она еще не должна достигать размеров трещины Гриффитса, приводящих к катастрофическому разрушению, но может приобрести длину, достаточную для роста трещины при случайной необратимости атомных перемещений в «точке роста».

Под действием напряжения, не достигающего уровня выносливости, либо никакие источники в действие не приводятся, либо в противном случае возникают условия, при которых действие источников подавляется вследствие наклепа, прирост которого должен опережать рост местного напряжения, обусловленный необратимым выходом дислокации на поверхность.

Важная отличительная особенность усталости заключается в том, что она способна привести к разрушению даже в том случае, когда приложенное напряжение ни разу не превысило половины того значения, которое приводит к разрушению при «статических» испытаниях. Величину этого отношения намного снижают еще и надрезы. Однако с усталостью все же можно так или иначе бороться. Самая очевидная и наиболее полезная мера ее предупреждения — предотвращение концентрации напряжений на участках, подвергающихся циклическому нагружению, даже если оно намного меньше разрушающего напряжения при статических испытаниях. Вторая мера предотвращения усталости связана с тем, что усталостные трещины

почти всегда берут начало непосредственно под поверхностью образца. Если поверхность детали упрочнить и поставить в условия сжатия путем внедрения в решетку материала примесных атомов или деформирования, то сопротивление усталости обычно несколько повышается.

Типичный вид изломов. Часто сведения о причине разрушения дает внешний вид излома. Для этого прежде всего необходимо выяснить, не претерпел ли разрушившийся материал

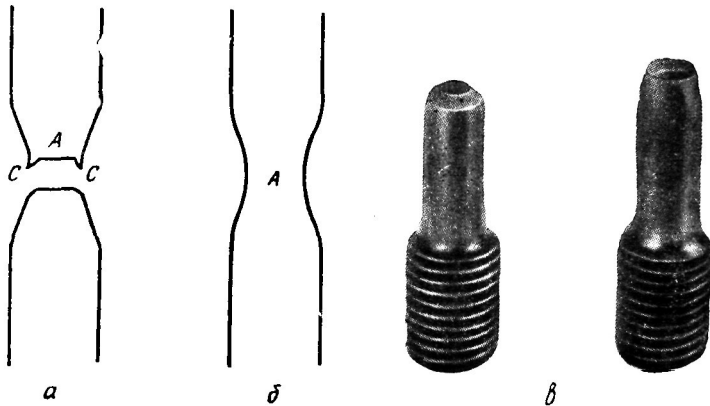


Рис. 175. «Купол» и «конус» разрушения

какого-либо искажения в непосредственной близости с изломом. Если такое искажение имеется, нужно установить, имеет ли излом одинаковый вид по всей своей поверхности (т. е. представляет собой отрыв в плоскости максимального скалывающего напряжения), или же предшествовавшая разрушению деформация настолько перераспределила напряжение, что произошло хрупкое разрушение. Такое разрушение также может закончиться отрывом. Наглядный пример дают «купол» и «конус» типичного разрушения при испытаниях на растяжение достаточно пластичного материала. Поперечное сечение разрыва при подобном изломе схематически представлено на рис. 175, а; тот же образец непосредственно перед разрушением показан на рис. 175, б; внешний вид такого излома дан на рис. 175, в. Образующаяся на пластичном образце «шейка» создает составляющую гидростатического напряжения. Это приводит к тому, что хрупкое разрушение начинается в области А. Излом на этом участке перпендикулярен направлению растяжения. Образование трещины в области А уменьшает гидростатическое растяжение, а трещина распространяется как отрыв по плос-

кости под углом около 45° к оси растяжения. Разрушение заканчивается на периферии *СС*.

Если разрушение наступает без видимого искажения, оно может быть хрупким и усталостным. Хрупко разрушиться способен и материал с нормальной пластичностью вследствие концентрации напряжений, в условиях двухмерной или трех-

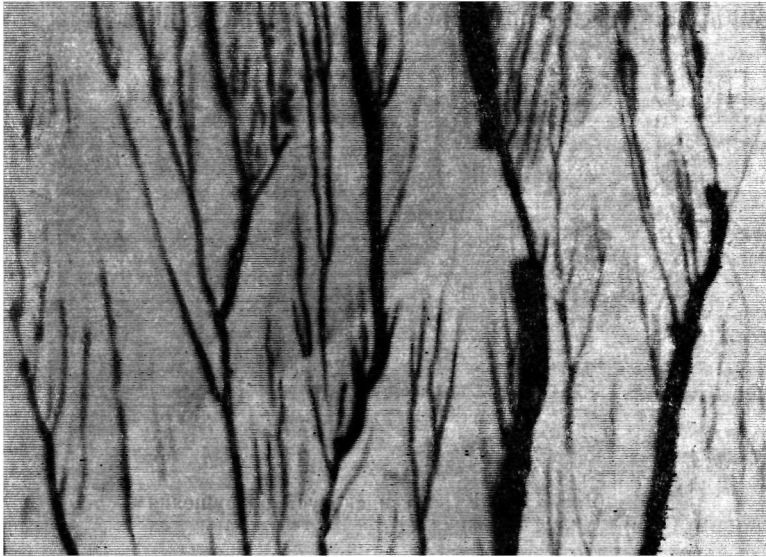


Рис. 176. Поверхность излома монокристалла кремнистого железа (3,25% Si), разрушившегося при 78°C

мерной напряженности при низких температурах или под действием ударных нагрузок. Хрупкий излом обычно имеет одинаковый вид по всей поверхности. Распространение разрушения часто выявляется по характерному «оперению», сходящемуся в направлении распространения трещины. Пример такого разрушения иллюстрируется рис. 176.

В отличие от хрупкого усталостный излом обычно состоит из двух различных зон. Одна из них имеет ровную поверхность; в этой «усталостной» зоне трещина ползет наружу от места своего зарождения, которое часто является концентратором напряжений. Другая зона обычно имеет «грубокристаллическую» поверхность; излом здесь происходит тогда, когда усталостная трещина настолько уменьшила сечение, что остающийся материал не выдержал нагрузки. В «усталостной» зоне часто можно наблюдать концентрические следы, отмечающие ряд положений, в которых рост трещины временно задерживался. Типич-

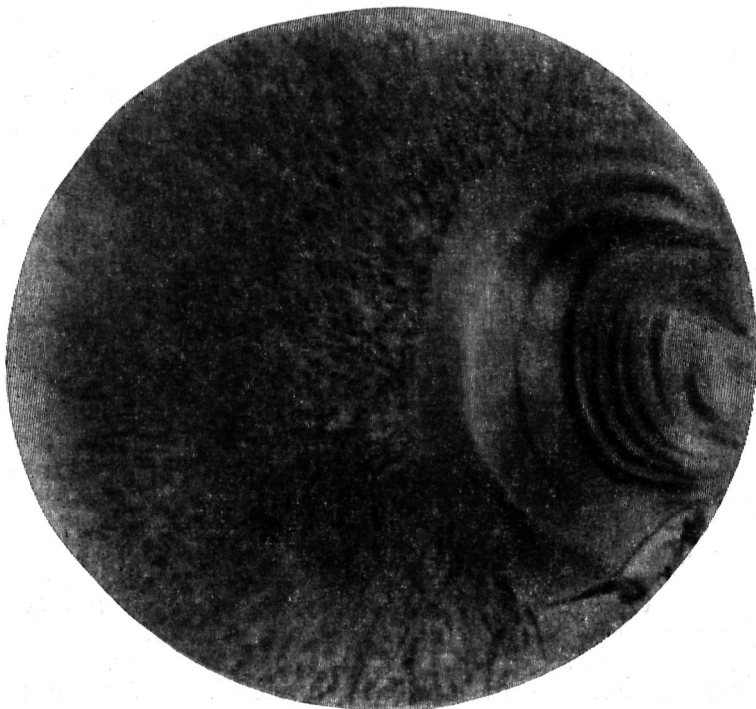


Рис. 177. Усталостный излом 10-дюймового поршневого штока

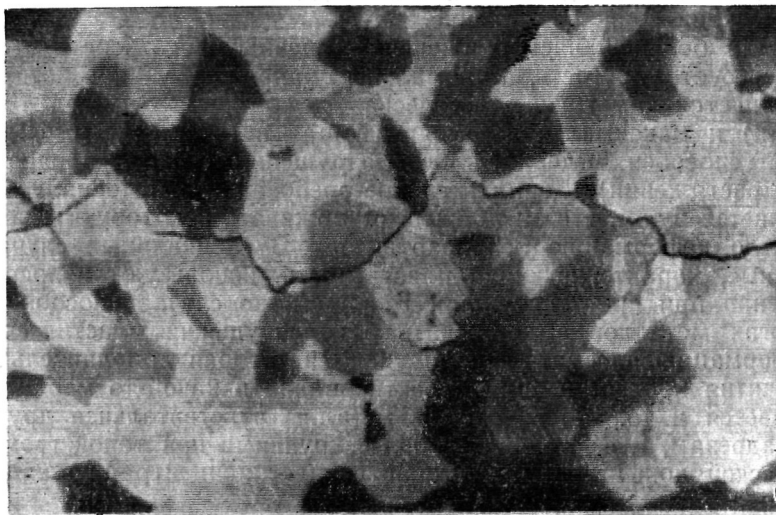


Рис. 178. Межкристаллитный излом стали

ный усталостный излом иллюстрируется рис. 177. Если дегаль становится хрупкой вследствие межзеренной слабости, микроскопическое исследование обычно выявляет наличие и других трещин. Снимок типичного межзеренного разрушения воспроизводится на рис. 178.

5.6. Механические свойства

Механические свойства металлов и сплавов представляют практический интерес с двух совершенно различных и иногда противоречащих одна другой точек зрения. Это относится к деформированию металла для придания ему нужной формы и его поведению в рабочих условиях.

Механические испытания. В задачи таких испытаний входят: 1) установление критерия, позволяющего сравнивать различные сплавы, оценивать технологию их изготовления и т. д.; 2) получение сведений для проектирования инженерных конструкций; 3) выявление соответствия образца заданным требованиям; 4) определение обрабатываемости образца.

Из этих четырех задач только первая решается непосредственно — путем установления взаимозависимости между напряжением, деформацией и временем с помощью простых нагружающих устройств. В трех других случаях поведение образца зависит как от его геометрической формы, так и от свойств материала, причем эти свойства нельзя полностью определить по поведению образца под действием столь простого напряжения, как растяжение.

Для большей части инженерных назначений конструктор интересуется упругость, минимальное напряжение, при котором начинается заметная пластическая деформация (предел текучести) и максимальная растягивающая нагрузка, какую материал способен выдержать без разрушения (предел прочности при растяжении). Дополнительное требование к материалу заключается в том, что он должен выдерживать некоторую пластическую деформацию без разрушения. В специальных случаях данные, характеризующие пластичность, используют непосредственно при проектировании. В общем же случае способность многих металлов выдерживать без разрушения пластическую деформацию рассматривается как некоторая дополнительная гарантия прочности. При проектировании в какой-то мере учитывается и то, что некоторые металлы чувствительнее других к надрезам, т. е. становятся более хрупкими при такой геометрической конфигурации, которая создает концентрацию напряжений.

Разработано много и других критериев, некоторые из них позволяют предвидеть, как металл выдерживает деформирова-

ние, а другие служат целям сопоставления важной конкретной особенности материала с соответствующей характеристикой доброкачественного образца. Испытания подобного рода рассматриваются ниже. Прежде всего необходимо ознакомиться с испытаниями на растяжение, которые можно считать основой всяких механических испытаний. Когда впервые внедрялись механические испытания, с проектированием дело обстояло так, что самыми ответственными были детали, работавшие на растяжение. Поэтому о поведении материала тогда можно было полностью судить по результатам испытаний при растяжении. В современных конструкциях часто предельно нагружаются детали, работающие на сжатие или срез или даже в условиях сложных напряжений; поэтому испытания на растяжение утратили свое былое значение и связаны теперь с рабочими условиями не так тесно, как прежде.

Испытания на растяжение. При типичных испытаниях на растяжение исследуемый образец растягивают с постоянной скоростью, измеряя нагрузку. Результаты таких испытаний изображают непосредственно в виде кривой *нагрузка — удлинение*. По результатам этих испытаний можно построить и кривую *напряжение — деформация* (нагрузку делят на площадь поперечного сечения, а деформацию представляют в виде нарастающей суммы, отнесенной к *единице* длины образца, а не к длине той части образца, которая в ходе испытаний удлиняется). Необходимо отличать номинальное («инженерное») напряжение, для которого нагрузку делят на площадь *исходного* сечения образца, от «истинного» напряжения, которое узнают делением нагрузки на фактическую площадь поперечного сечения.

Отметим следующие особенности кривой *нагрузка — удлинение* (рис. 179). Участок *ОА* характеризует упругую область, и его угловым коэффициентом является модуль Юнга данного материала. В точке *А* кривая начинает отходить от прямой линии. Эта точка, положение которой зависит от точности измерений удлинения, называется пределом упругости. Точку *В* (условный предел текучести) определяют как нагрузку, при которой относительное остаточное удлинение составляет 0,2%, разделенную на *исходную площадь поперечного сечения*. (Такой же результат дает нагрузка, при которой отклонение от прямой линии, служащей продолжением упругой линии, составляет 0,2%. Оба определения равнозначны, если линия нагрузка — удлинение при разгрузке от точки *В* представляет собой прямую, параллельную *ОА*, как обычно и бывает.)

Следующей особой точкой является точка *С*, соответствующая максимальной нагрузке. Максимальная нагрузка при делении на *площадь исходного поперечного сечения* дает предел прочности при растяжении (σ_b). Дальше за точкой *С* нагрузка

убывает, и в точке D наступает фактическое разрушение. Приrost длины при делении на исходную длину образца определенных размеров ($4\pi d$, где d — диаметр образца) дает *удлинение*, а уменьшение площади поперечного сечения при делении на площадь исходного сечения характеризует *поперечное сужение*. Разрушение может наступить в любой точке данной кривой. Если кривая *нагрузка — удлинение* не переходит перед разрушением в горизонтальный участок, тогда разрушение наступает при максимально достигнутом напряжении, так что сь

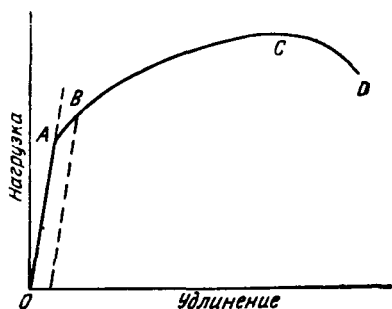


Рис. 179. Кривая *нагрузка — удлинение*, иллюстрирующая предел прочности при растяжении

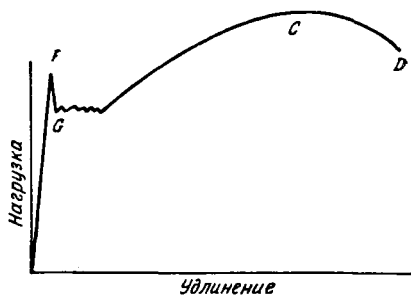


Рис. 180. Кривая *нагрузка — удлинение*, иллюстрирующая характер текучести

опять-таки является максимальной нагрузкой, деленной на площадь исходного поперечного сечения. Соответствующая кривая для некоторых материалов, характеризующихся существованием верхнего и нижнего пределов текучести (мягкая сталь), показана на рис. 180. В этом случае точки F и G представляют соответственно верхний и нижний пределы текучести, а точки C и D имеют прежнее значение.

Надо признать, что этот метод испытаний не свободен от некоторого произвола. Скорость деформации регулируется испытательной установкой и является независимым параметром, тогда как измерению подлежит нагрузка, величина которой зависит от этой скорости. Машины подобного рода называют «жесткими». Не менее правомерный способ испытаний заключается в увеличении нагрузки с заранее заданной и регулируемой скоростью с последующим измерением деформации. В этом случае нагрузка — независимая переменная, а удлинение — зависимая. Машина для подобных испытаний называется «мягкой».

Как и следовало ожидать, кривые *нагрузка — удлинение* в этих случаях различаются (рис. 181). Существуют испытательные машины промежуточного типа, подобные классической «кон-

сольной» машине, в которой можно легко наблюдать уменьшение нагрузки, но не столь просто его измерить.

Уместно остановиться на вопросе о значении σ_b . Если образец разрушается до того, как кривая переходит в горизонтальный участок, то σ_b соответствует максимальной требующейся для разрушения нагрузке, деленной на площадь исходного поперечного сечения. Это не будет максимальным напряжением, потому что поперечное сечение уже имеет не первоначальную, а меньшую площадь.

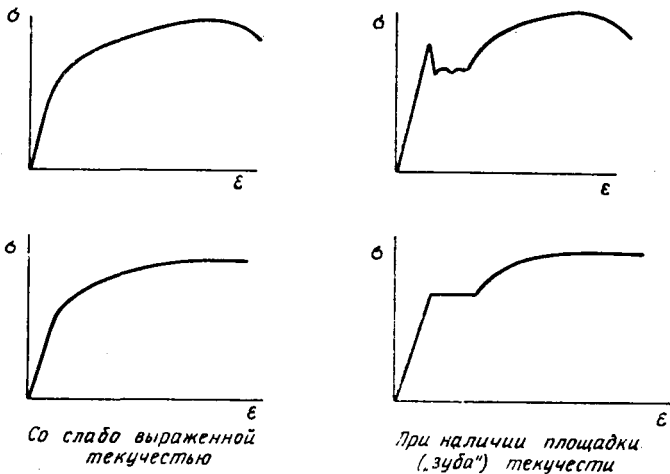


Рис. 181. Кривые *напряжение — деформация* для «жесткой» (вверху) и «мягкой» (внизу) машин для испытания

Если же максимум минует до разрушения, то σ_b приобретает совершенно другой смысл и уже не связан с напряжением, необходимым для разрушения. Это будет напряжение, требующееся для деформации *после того, как удлинение перестает быть равномерным*. Максимум на кривой *нагрузка — удлинение* является такой точкой, в которой начинается местное удлинение (образование шейки, обычно посередине образца). В случае испытания образца цилиндрической формы условие его удлинения как цилиндра заключается в том, что если какая-нибудь его часть удлинится больше остальной части образца, то для дальнейшего растяжения требуется *большая нагрузка*. Приблизительно это можно передать следующими словами: материал должен наклепываться со скоростью, которая должна быть больше скорости уменьшения поперечного сечения. Применительно к кривой *напряжение — деформация* пропорциональный наклеп

$\Delta\sigma/\sigma$, являющийся следствием увеличения длины образца на Δl , должен быть больше пропорционального уменьшения площади поперечного сечения, чтобы цилиндр не утратил своей цилиндрической формы. Требуемое для дальнейшего удлинения напряжение возрастает быстрее, чем повышается напряжение при действии той же самой нагрузки на образец с уменьшающимся сечением.

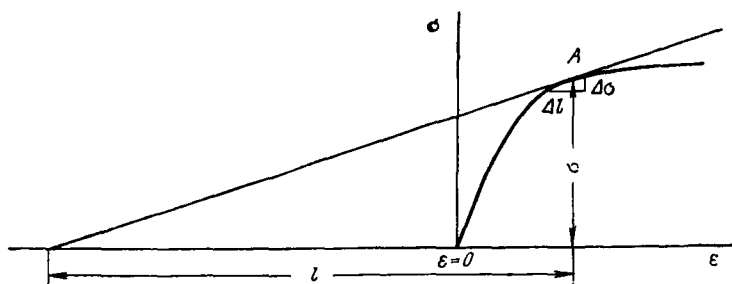


Рис. 182. Критерий максимальной нагрузки из кривой *напряжение — деформация*

Если величина отношения $\Delta l/l$ превысит величину $\Delta\sigma/\sigma$, то дальнейшее удлинение совпадает с началом поперечного сужения образца; требуемая нагрузка при этом уменьшится. Точка, в которой два угловых коэффициента равны между собой, представляет предел устойчивости. Ее находят путем построения, показанного на рис. 182. В точке A $\Delta l/l = \Delta\sigma/\sigma$. Точка A на кривой *напряжение — деформация* отвечает максимальной нагрузке на кривой *нагрузка — удлинение*.

В точке A на кривой *напряжение — деформация* разрыва нет, хотя эта точка дает инженеру главный критерий, который позволяет судить о прочности металла. Надо признать, что с теоретической точки зрения гораздо более существенна степень наклепывания, о чем дает представление показатель наклепываемости (n).

Удлинение и поперечное сужение дают удобный способ оценки полной деформации, выдерживаемой образцом до разрушения. Если началось неравномерное деформирование (образование шейки), эти критерии охватывают две различные стороны процесса. Длина изменяется как вследствие равномерной деформации всего образца, так и в результате локального удлинения на шейке; получающаяся величина удлинения зависит от длины образца; поперечное сужение от этой длины не зависит.

Удлинение имеет двойное практическое значение. Во многих инженерных применениях требуется, чтобы материал вы-

держивал некоторое деформирование без разрушения, как в процессе обычной обработки или сборки, так и в условиях эксплуатации (перераспределение напряжений при небольшой перегрузке позволит избежать поломки детали). Величина требуемого для этого удлинения зависит от назначения детали и обычно определяется на основе практики и установившихся традиций. В ряде случаев сейчас стараются снизить эту величину. Вторая особенность пластичности заключается в том, что это свойство материала сравнительно легко поддается количественному измерению, но сильно зависит от изменений состава, механической и термической обработки.

Наши рассуждения до сих пор касались связи между нагрузкой и деформацией при растяжении. Понимается, соответствующая кривая при *сжатии* должна быть иной, потому что следствием деформации при сжатии является увеличение площади поперечного сечения и, следовательно, уменьшение напряжения от нагрузки определенной величины. Поэтому образец под действием сжимающей нагрузки ведет себя устойчиво, поскольку это касается пластической деформации. Типичная кривая *нагрузка — деформация* при испытаниях на сжатие иллюстрируется рис. 183. Разрушение в таком испытании никогда не вызывается отрывом, а происходит путем среза под углом около 45° к оси сжатия.

Третьим простым видом испытаний являются испытания на *кручение*. Напряжение кручения на цилиндре изменяется от нуля на оси до максимального значения на периферии, благодаря чему испытания на кручение дают интегральный результат целой серии кривых *момент — угол кручения* (угол сдвига). Чтобы исследовать свойства материала (а не образца) при кручении необходимо пользоваться тонкостенной трубой, в которой напряжение и деформация почти постоянны для всего материала. Поперечное сечение образца при испытаниях на кручение остается неизменным, благодаря чему создается возможность продолжать испытания с переходом далеко за точку утраты устойчивости испытаний на растяжение. Получающаяся кривая близко напоминает кривую *напряжение — деформация*. Однако не всегда можно изготовить тонкостенный цилиндр, материал которого во всех отношениях был бы идентичным материалу всего образца, прошедшего при изготовлении и обработке через ряд специфических операций.

Для однородного изотропного материала кривые *напряжение — деформация*, получаемые при испытаниях на растяжение, сжатие и кручение должны быть одинаковыми. Но металлы не всегда изотропны, потому что в отдельных кристаллах существует направление преимущественной деформации, а если они по своей ориентировке и форме распределены не хаотично, то

кривая *напряжение — деформация* будет меняться в зависимости от направления приложенного напряжения. Этот вопрос рассматривается ниже в связи с процессами деформирования.

Другим свойством некоторых металлов, также связанным с направлением напряжения, является эффект Баушингера. Этот эффект можно охарактеризовать следующим образом. Если образец подвергается действию растягивающей нагрузки, то его предел текучести при сжатии уменьшается (верна и обратная картина). Таким образом, последствия нагружения образца

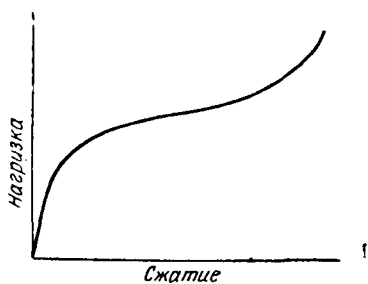


Рис. 183. Кривая нагрузка — сжатие

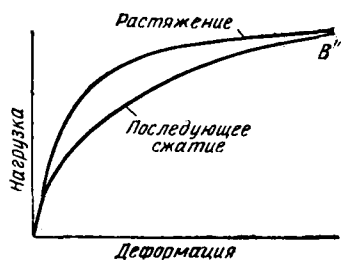


Рис. 184. Эффект Баушингера

сначала посредством растяжения, а затем посредством сжатия можно проиллюстрировать кривыми рис. 184. Если же образец сначала сжимают, а затем растягивают, то кривые *A* и *B* меняются местами.

Испытание на твердость. Преимущества быстрых и неразрушающих изделия механических испытаний столь велики, что ради них часто приходится идти на некоторые жертвы теоретического порядка. Повсеместно распространенные испытания на твердость в том или ином виде относятся к испытаниям этой категории. Твердость, определяемую как *сопротивление деформации*, обычно измеряют по величине отпечатка, оставляемого наконечником специфической формы при вдавливании его в поверхность под заданной нагрузкой. С точки зрения конструктора результаты таких испытаний редко имеют непосредственную практическую ценность, потому что отпечаток не часто бывает тем видом разрушения, противостоять которому придется металлу. С исследовательской точки зрения твердость также не является каким-либо критерием таких, например, свойств, как предел текучести, который обычно представляет для нас интерес. Между тем испытания на твердость весьма ценны по следующим причинам. В случае материалов определенной категории с аналогичными в общих чертах кривыми *напряжение — деформация* твердость служит хорошим мерилем для оценки ве-

личины σ_b , причем при некоторых методах испытаний между твердостью и этой величиной существует пропорциональность. О характере этой взаимосвязи для сталей можно судить по рис. 185. Существование подобной взаимосвязи можно уяснить, если проанализировать геометрические соотношения при испытаниях на твердость. Рассмотрим простой случай, когда наконец-



Рис. 185. Взаимосвязь между твердостью и пределом прочности при растяжении для стали

ником служит шарик (рис. 186). Исходная поверхность образца на этом рисунке изображена сплошной линией, а контур отпечатка после испытаний пунктиром. Ясно, что при испытании



Рис. 186. Течение металла под индентором при испытании на твердость

образец деформировался пластически и что в этом случае существует область упругой деформации. Усилие, потребовавшееся для того, чтобы оставить на поверхности образца отпечаток, должно зависеть от величины предела текучести и степени наклепа после того, как был превзойден предел текучести. Поскольку и σ_b зависит от этих двух характеристик, есть основания полагать, что между твердостью и σ_b должна существовать некоторая взаимосвязь. Как показатель правильности механической или термической обработки того или иного мате-

риала, испытания на твердость дают удовлетворительные результаты, хотя они почти ничего не говорят о наличии трещин и прочих потенциальных источников разрушения. О динамических испытаниях для выявления дефектов последнего рода речь пойдет несколько ниже.

Испытания на твердость ценны еще и в другом отношении. Для них требуется очень мало материала (особенно если это испытания на микротвердость). Поэтому ими можно пользоваться для выявления и измерения местной разницы в твердости, например разницы в сплаве между твердостью маточной основы и твердостью второй фазы или колебаний в твердости самой маточной основы.

Если твердость металла определять шариковым наконечником, то диаметр отпечатка d связан с нагрузкой P выражением $P = ad^n$, где a — число твердости, а n — показатель Мейера, дающий представление о наклепываемости материала. Для данного материала величина n снижается при предварительном наклепе. Это соответствует уменьшению наклона кривой *напряжение — деформация* по мере деформирования материала.

Динамические испытания. Динамические (ударные) испытания имеют своей целью измерение энергии, требующейся для разрушения надрезанного образца заданных размеров¹. Связь их результатов с кривой *напряжение — деформация* носит приблизительно такой же характер, как и данных испытаний на твердость. Ударные испытания сами по себе не могут служить хорошим показателем добротности конструкции, если речь не идет об очень редких случаях, когда предполагаемые эксплуатационные условия довольно точно воспроизводят условия ударных испытаний. Однако ударные испытания служат отличным показателем наличия в конкретном образце «концентраторов напряжения», которые приводят к его преждевременному по сравнению с доброкачественным образцом разрушению. Эта особенность обусловлена тем, что ударные испытания, сочетая надрез с большой скоростью испытаний, позволяют добиваться максимального повышения уровня напряжений еще до начала пластической деформации, увеличивая тем самым вероятность более раннего выявления разрушения. Эти испытания приносят большую пользу, позволяя сопоставлять ударную вязкость исследуемого образца с ударной вязкостью контрольного образца, хорошо зарекомендовавшего себя в рабочих условиях. Кроме того, результаты таких испытаний служат хорошим показателем чувствительности исследуемого материала к надрезу, позволяя заранее судить о степени близости кривой текучести к кривой разрушения и выявлять возможность их пересечения при

¹ В ряде случаев применяют образцы без надреза. *Ред.*

малой деформации, когда этому благоприятствует геометрическая форма детали.

Специальные механические испытания. Много видов испытаний разработано для оценки пригодности тех или иных способов обработки конкретного материала. Например, глубокая вытяжка по Эриксену (рис. 187) позволяет определять, обладает ли листовая материал такой пластичностью, которая дает возможность подвергать его глубокой вытяжке. Пластичность определяют по глубине погружения пуансона в листовую материал без разрыва. Создаваемые в листовом материале при этих испытаниях напряжения очень сложны, и в настоящее время пока нельзя судить о теоретических характеристиках материала.

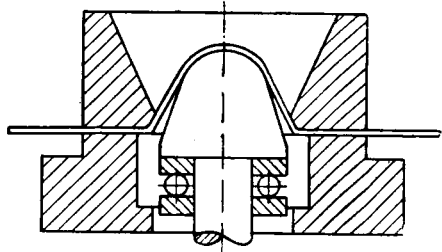


Рис. 187. Испытания на глубокую вытяжку (по Эриксену)

Эти испытания предназначаются для выявления практических ограничений при некоторых операциях деформирования листового материала.

Неразрушающие испытания. Чтобы определить пригодность той или иной детали для службы в рабочих условиях, ее нужно нагрузить тяжелее, чем это бывает при ее эксплуатации. Этот способ «контрольных испытаний» приемлем при определенных обстоятельствах, например для герметизированных емкостей, в случае которых существует большая разница между фактической прочностью и максимальным нагружением (большой запас прочности). Испытания проводят в пределах этой разницы.

Однако в некоторых областях машиностроения, особенно там, где большую роль играет вес детали, разница между фактической и требуемой прочностью гораздо меньше. В подобных случаях испытания проводят при таких напряжениях, при которых возможна поломка, и, следовательно, определить фактическую перегрузку не удается. Поэтому задача заключается в том, чтобы испытать конкретную деталь без ее поломки и даже без повреждения. Для этого существуют следующие способы: 1) неразрушающие методы испытаний для выявления дефектов, ослабляющих детали; 2) измерение без разрушения некоторой характеристики, которая определенным образом связана с механическими свойствами; 3) использование разрушающих механических испытаний образцов, чтобы статистически определить вероятность недопустимой перегрузки соответствующей детали. Эти три пути не исключают друг друга. Для выявления дефектов пользуются следующими способами: визуальный ос-

метр, радиография, звуковой и ультразвуковой контроль, измерение магнитных характеристик и испытания на твердость. Иногда электрические и магнитные свойства материалов связаны определенным образом с их механическими свойствами.

5.7. Магнитные свойства

Как было показано выше (см. 4.4), в кристаллах магнитного материала при отсутствии внешнего магнитного поля домены имеют равновесную конфигурацию. Если создать внешнее магнитное поле, то энергия системы уменьшится благодаря возникновению магнитных полюсов на концах образца, а сам образец намагнитится. Взаимосвязь между намагничиванием в образце (магнитная индукция B) и приложенным к нему внешним полем H иллюстрируется кривой намагничивания $B-H$ (рис. 188). Существенными особенностями этой кривой являются проницаемость μ ($B:H$) и намагничивание насыщения $B_{\text{нас}}$. Величина μ , очевидно, должна изменяться вместе с изменением H , а для многих назначений ее начальное значение (при малой напряженности поля) играет важную роль.

Кривая намагничивания состоит из трех участков. На участке OA намагничивание достигается посредством такого обратимого перемещения стенок доменов, что домены, направление намагничивания которых совпадает с направлением приложенного поля, растут за счет доменов с противоположным намагничиванием. Движение стенок доменов (на участке OA) обратимо в том смысле, что они возвращаются в исходное равновесное положение, если поле исчезает. Участку AB соответствует более радикальное перемещение стенок доменов. Они перемещаются, преодолевая встречные препятствия (рассматриваемые ниже), которые предотвращают их самопроизвольное возвращение в исходное положение. На участке BC достигается насыщение посредством поворота доменов из положения легкого намагничивания в положение вдоль направления поля. Точная форма кривой зависит от препятствий движению доменов. Ими же определяется форма кривой размагничивания, которая получается в том случае, если поле сначала свести к нулю, а затем постепенно усиливать его в противоположном направлении.

Полный цикл, являющийся следствием усиления поля до насыщения сначала в одном направлении, а затем в другом и снова в первом, изображен на рис. 189. Эта кривая имеет три важные особенности. Первая из них — остаточная индукция B_r , которая представляет собой величину намагничивания, которая остается после того, как снято намагничивающее поле. Вторая особенность — коэрцитивная сила H_c , представляющая собой

поле, необходимое для размагничивания. Произведение этих двух характеристик является мерой эффективности материала как постоянного магнита. Третьей важной характеристикой этой кривой является величина площади, которую она заключает. Эта площадь соответствует потерям на гистерезис, т. е. количеству энергии, превращающейся в теплоту внутри материала за каждый полный цикл.

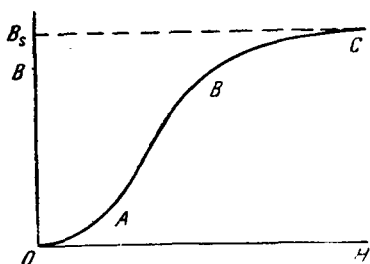


Рис. 188. Кривая намагничивания

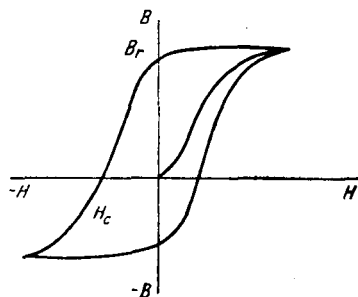


Рис. 189. Петля гистерезиса

Магнитные материалы используются в основном в двух целях. Из них изготовляют, например, сердечники трансформаторов, когда требуется максимально возможная при заданном поле индукция в сочетании с минимальными потерями на гистерезис. Материалы, удовлетворяющие этим требованиям, называют *мягкими магнитными* материалами. Из других магнитных материалов изготовляют постоянные магниты, в которых остаточное намагничение и коэрцитивная сила должны быть как можно больше. Эти материалы называют *твердыми магнитными* материалами.

Мягкие магнитные материалы. Выше речь шла только о монокристаллах. Теперь нам предстоит рассмотреть вопрос о том, как на форму доменов влияют величина и ориентировка кристаллов. В самом общем случае соседние кристаллы ориентированы независимо один от другого, а граница между ними располагается под таким углом, величина которого определяется условиями, которые никак не связаны с магнитными свойствами. Следовательно, в окрестности границы форма домена должна быть сложной, причем два кристалла могут взаимодействовать с образованием доменов такой формы, при которой не будет создаваться никакого внешнего поля. Следствием такого взаимодействия будет то, что в мелкозернистом материале на каждый его единичный объем будет приходиться больше доме-

нов и, следовательно, его коэрцитивная сила должна возрастать с измельчением зерна. Как показывают эксперименты (рис. 190), именно так и обстоит дело. На поверхности кристаллов, если она не параллельна направлению легкого намагничивания, возникают домены сложной формы. Таким образом, коэрцитивная сила минимальна в том случае, если подлежащее использованию направление легкого намагничивания параллельно поверхности образца.

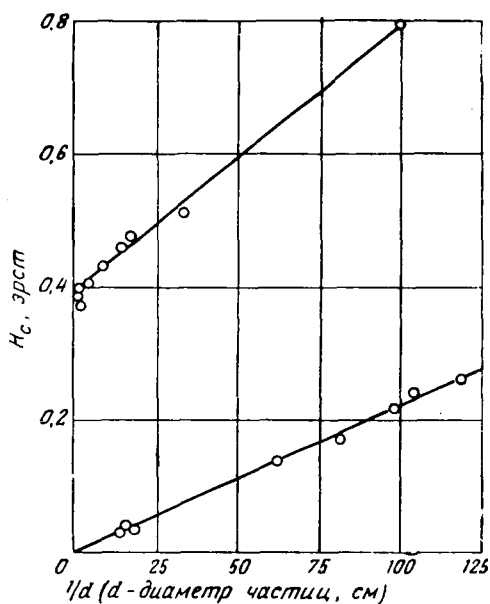


Рис. 190. Влияние величины зерна на коэрцитивную силу

Это обстоятельство играет практически важную роль, потому что мягкие магнитные материалы применяют в виде листов, чтобы сократить потери от вихревых токов.

Уже давно известны способы изготовления (и термической обработки) из кремнистого железа полос, почти все зерна в которых ориентированы так, что плоскость (110) параллельна поверхности полосы, а направление [100] параллельно длине полосы. Подобная структура называется текстурой с ориентированным зерном. В этом случае одно из направлений легкого намагничивания, $\langle 100 \rangle$, параллельно плоскости листа, а два других направления $\langle 100 \rangle$ наклонены к ней под углом 45° .

Недавно найдены такие способы обработки, которые позволяют изготовлять полосовой материал, в котором плоскость (100) в кристаллах параллельна поверхности полосы, а направление $\langle 100 \rangle$ по-прежнему параллельно продольной оси листа. Эта текстура, известная под названием «кубической», имеет два направления $\langle 100 \rangle$ в плоскости листа, что очень важно во многих случаях применения, особенно в тех областях, в которых намагничение нельзя ограничить единственным направлением, как это бывает, например, в трансформаторных сердечниках. Рис. 191 иллюстрирует гистерезисные кривые для двух описанных выше текстур, ориентированных в обоих случаях в продольном направлении (потому что в обоих случаях направления $\langle 100 \rangle$ параллельны направлению прокатки) и

близких по свойствам; в поперечном направлении свойства сильно разнятся.

Главным источником коэрцитивной силы в мягких магнитных материалах является сопротивление перемещению стенок доменов, оказываемое такими немагнитными частицами, как диспергированные внутри кристаллов окислы. Энергия стенки

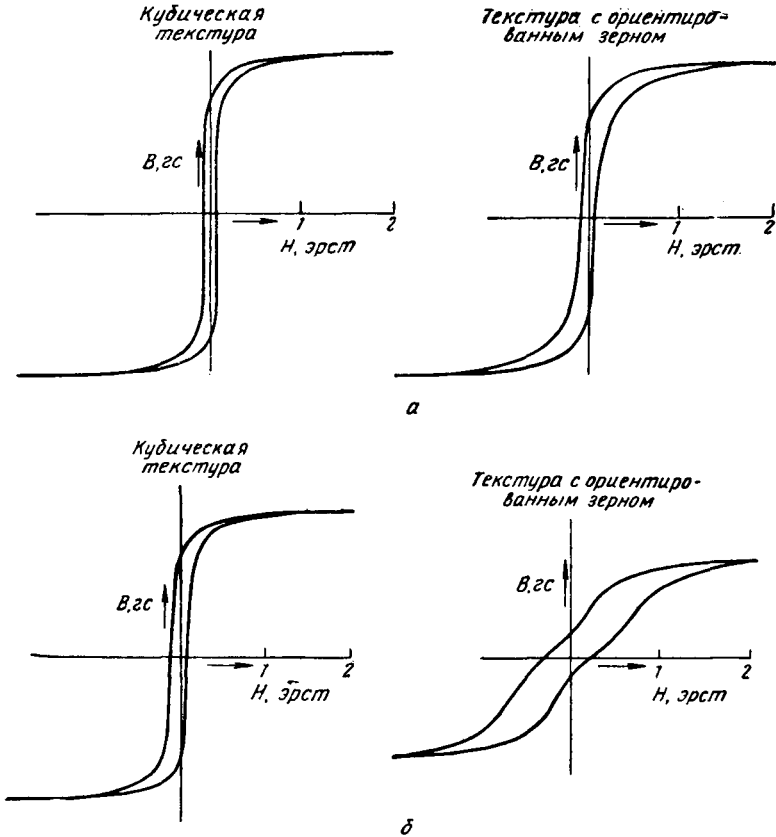


Рис. 191. Петли гистерезиса для кубической текстуры и ориентированной текстуры кремнистого железа:

а — параллельно направлению прокатки; б — в поперечном направлении

домена убывает, когда она проходит через такую частицу или охватывает подобное немагнитное включение, потому что при этом объем стенки уменьшается, и чтобы такую стенку отвести от включения, требуется совершить работу. Здесь можно провести аналогию с влиянием включений на движение дислокаций. Однако в этом случае стенка обладает полной или почти

полной жесткостью и является двухмерной. Этот эффект сильнее всего проявляется, когда частицы имеют критическую величину и располагаются в строго определенном направлении. На рис. 192 показано, как коэрцитивная сила изменяется в зависимости от величины диаметра дисперсных частиц при одном и том же общем содержании цементита (Fe_3C) в железе. Как и в случае движения дислокаций, при хаотичном распределении

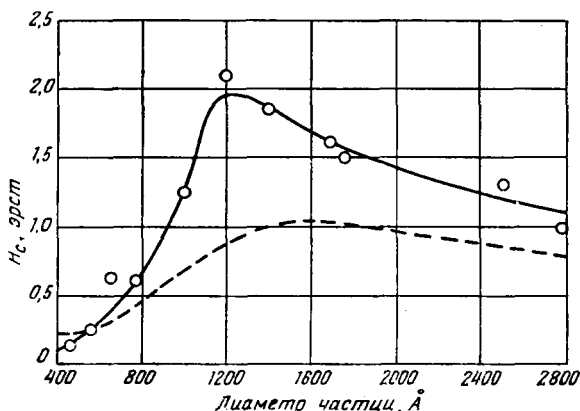


Рис. 192. Изменение коэрцитивной силы в зависимости от величины частиц

примесных атомов в твердом растворе этот эффект проявляется слабо, потому что стенка домена в этом случае должна приобретать столько же примесных атомов, сколько она их теряет. Поры оказывают на коэрцитивную силу такое же влияние, как и включения.

Важная отличительная особенность листового кремнистого железа состоит в том, что ему присущи малые гистерезисные потери. Поэтому такие материалы главным образом используются для электрических генераторов. Другая важная область применения мягких магнитных материалов — маломощные трансформаторы в устройствах средств связи. Основное требование к материалам, используемым в подобных областях, — величина начальной магнитной проницаемости. Наиболее интересны в этом отношении сплавы железа с никелем. Как видно из рис. 193, начальная проницаемость зависит от состава. Так, кривые на этом рисунке показывают разницу между материалом, очень быстро охлаждавшимся для предотвращения «упорядочения» в сплавах, по составу близких FeNi_3 (верхняя кривая), и материалами, в которых подобное упорядочение не предотвращалось. В этих сплавах направлениями легкого на-

магничения являются направления $\langle 111 \rangle$; анизотропия и магнитострикция минимальны в разупорядоченном сплаве, содержащем около 75% Ni. Работа, затрачиваемая на перемещение стенки, представляет функцию количества энергии в стенке домена, а оно зависит от магнитной анизотропии и магнитострикции сплава.

Твердые магнитные материалы. Существуют два совершенно различных подхода к решению проблемы создания твердых магнитных материалов. Один из них сводится к созданию столь тонкой структуры, что каждая частичка представляет собой отдельный домен; такие частицы способны сразу изменить свое намагничение путем вращения в любой точке сплава. Существует критическая величина ча-

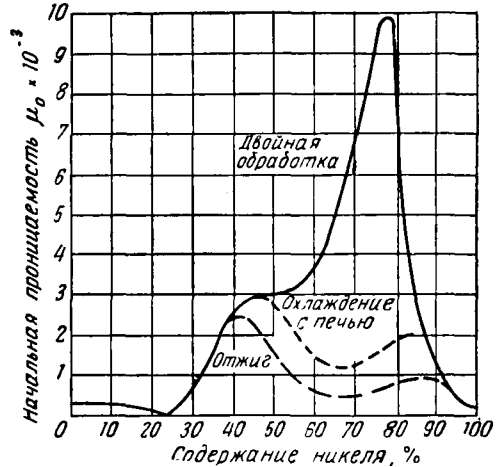


Рис. 193. Влияние состава на начальную проницаемость

стиц, составляющая для железа около $2 \cdot 10^{-6}$ см, ниже которой они ведут себя как отдельные домены. Коэрцитивная сила имеет максимальную величину в том случае, когда частицы имеют при-

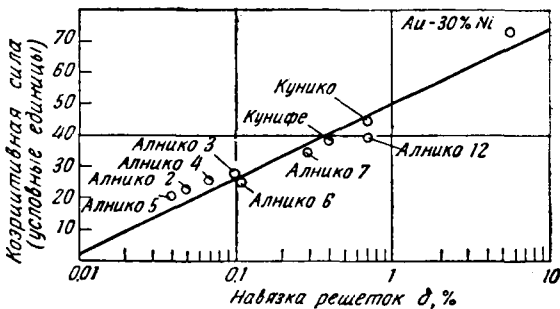


Рис. 194. Взаимосвязь между коэрцитивной силой и «невязкой» решеток

близительно эту критическую величину. При дальнейшем уменьшении величины частиц коэрцитивная сила убывает по не совсем понятным причинам. В частицах более крупных размеров

уменьшение коэрцитивной силы вызывается наличием стенок доменов.

Второй подход заключается в создании в решетке больших местных (предпочтительнее когерентных) напряжений, обусловленных частицами второй фазы, период решетки которой сильно разнится от периода решетки маточной основы. Когерентные напряжения влияют на движение стенки доменов через местную магнитную анизотропию, создаваемую напряжениями. Положение и масштабы подобного эффекта определяются по всей вероятности формой частиц второй фазы. На рис. 194 производится эмпирически выявленная зависимость между коэрцитивной силой и «невязкой» (несоответствием) решеток для ряда твердых магнитных материалов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Cottrell. Dislocations and Plastic Flow in Crystals, New York, 1953. Есть русский перевод: А. Х. Коттрелл. Дислокация и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, 1958.
2. J. G. Fisher et al. Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957.
3. R. Maddin and N. K. Chen. Geometrical Aspects of the Plastic Deformation of Metal Single Crystals, Ch. 2 in Progress in Metal Physics 5, London, 1954. Есть русский перевод: Р. Маддин и Н. К. Чен. Успехи физики металлов, т. II, Metallurgizdat, 1958, стр. 69.
4. N. J. Petch, The Fracture of Metals, Ch. 1 in Progress in Metal Physics 5, Pergamon Press, London, 1954. Есть русский перевод: Н. Дж. Петч. Успехи физики металлов, т. II, Metallurgizdat, 1958, стр. 7.
5. A. H. Sully. Recent Advances in Knowledge Concerning the Process of Creep in Metals, Ch. 4 in Progress in Metal Physics 6, Pergamon Press, New York, 1956. Есть русский перевод: А. Х. Салли. Успехи физики металлов, т. III, Metallurgizdat, 1960, стр. 157.

ПЕРЕХОД ИЗ ОДНОГО СОСТОЯНИЯ В ДРУГОЕ

6.1. Получение изделий заданной формы с определенной структурой

Важная задача промышленного производства металлических изделий — получение нужной конфигурации, причем для некоторых целей свойства этих изделий имеют второстепенное значение. Существуют три пути рентабельного выпуска изделий из металлов необходимой формы и с нужными свойствами. Первый заключается в том, чтобы перевести металл в твердое состояние (обычно из жидкого, хотя и необязательно), придав ему нужную форму и структуру, отвечающую требуемым свойствам. Во втором случае исходную заготовку изменяют пластическим деформированием. Третий путь состоит в том, чтобы добиваться соответствующих превращений и перераспределений существующих фаз посредством термической обработки. Этот способ служит дополнением к одному из двух указанных выше.

В данной главе рассматривается возможность формоизменения металла с одновременным приданием изделию нужной структуры. В этой же главе будут рассмотрены и обратные процессы (плавление, коррозия и т. д.), поскольку в этих случаях механизм превращения и отправные представления остаются в силе.

6.2. Затвердевание

Технически самым важным из всех указанных процессов является затвердевание.

Процесс затвердевания. Этот процесс представляет собой рост кристаллов путем присоединения отдельных атомов (а для многих неметаллических веществ — целых молекул) к поверхности уже существующего кристалла. Мерой наблюдаемого процесса затвердевания служит разность между числом атомов, присоединяемых поверхностью и покидающих ее за определенное время. При температуре равновесия, т. е. плавления, скорости этих двух процессов равны между собой. Эти скорости описываются кинетическими выражениями такого рода, какие рассматрива-

лись в гл. 2. Отсюда следует, что для протекания процесса затвердевания или расплавления с конечной скоростью требуется, чтобы одна скорость была больше другой и имелось отклонение от температуры равновесия. При затвердевании или расплавлении с обычными скоростями такое отклонение бывает столь незначительным, что им в большинстве случаев можно пренебречь. Правда, оно играет важную роль по следующим соображениям.

Предположим, что кристалл соприкасается с жидкостью при температуре несколько ниже равновесной. Тогда затвердевание должно протекать с конечной скоростью, характерной для этой температуры. Однако одним из следствий перехода атома из жидкости в твердое тело является превращение атомной скрытой теплоты плавления в тепловую энергию, повышающую температуру к равновесному уровню. Атомная скрытая теплота плавления представляет собой разность между внутренней энергией атома в твердом и жидком состояниях. В среднем именно это количество теплоты нужно сообщить атому в кристалле, чтобы удалить его от соседних атомов настолько, насколько это требуется для его перехода в жидкость. Процесс затвердевания не может продолжаться без того, чтобы температура поверхности раздела фаз не поддерживалась ниже равновесной. Этого можно добиться только путем непрерывного отвода тепла от поверхности в твердую или жидкую фазу. Иначе поверхность быстро нагреется до равновесной температуры и процесс затвердевания прекратится. Таким образом, скорость затвердевания определяется скоростью выделения скрытой теплоты, т. е., если сравнивать разные металлы, ее величиной.

Роль кристаллографического строения. Если предположить, что строение растущего кристалла на поверхности одинаково с его внутренним строением, то, очевидно, поверхности кристалла нельзя придать произвольную форму (в атомных масштабах). Затвердевание обычно происходит в условиях создаваемой в системе разницы температур (например, путем охлаждения расплавленного металла вследствие потери тепла его поверхностью), так что металл частично остается в жидком состоянии, а частично находится в твердом (рис. 195). В этом случае изотермическая поверхность *AB* (фронт затвердевания), как правило, не должна совпадать с той или иной кристаллографической плоскостью. Таким образом, поверхность должна состоять из «ступеней», изображенных для идеального случая на рис. 196. «Высота» действительных ступеней должна быть равна толщине атомного монослоя, хотя их боковая протяженность в общем случае разная. Надо подчеркнуть, что подобная конфигурация представляет собой максимальное приближение к идеальной гладкости произвольно выбранной поверхности; в действитель-

ности поверхность должна быть, по всей вероятности, менее гладкой и соответствовать той картине, которая была изображена на рис. 96 и охарактеризована в подразделе 4.4.

Разумеется, не все места на поверхности атомы занимают одинаково охотно. Равным образом и покидают свои места на ней они с разной готовностью. По всей вероятности, кристалл растет главным образом путем присоединения атомов в таких

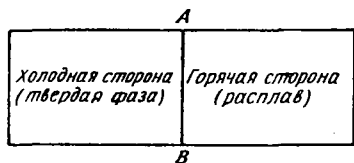


Рис. 195. Схема направленного затвердевания

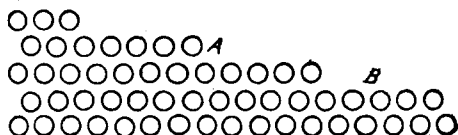


Рис. 196. Идеализированная поверхность кристалла

точках, как точка *A* на рис. 196, потому что у атома здесь больше ближайших соседних атомов, чем в точке *B*. По запасу энергии такой атом ближе к атомам твердого тела и поэтому вряд ли он покинет поверхность, так как для этого потребовалась бы большая энергия активации. Отсюда следует, что кристалл в подобных условиях должен расти преимущественно путем линейного развития атомных слоев; при этом не исключена также вероятность образования новых слоев. Следовательно, всегда необходимо исходить из наличия многих направлений преимущественного роста. Таким образом, в конечном итоге скорость действительного роста кристаллов должна зависеть от количества существующих ступенек и скорости их роста в боковом направлении.

Увидеть непосредственно отдельные ступеньки невозможно, потому что высота каждой из них не больше толщины атомного монослоя. Однако при определенных условиях эти ступеньки располагаются не на одинаковом расстоянии одна от другой, а образуют различимые под микроскопом скопления, разделенные гладкими участками в плоскостях плотной упаковки. Такие признаки ступенчатого роста можно обнаружить на поверхности кристаллов, рост которых приостановился, когда их очень быстро вынули из расплава.

«Гладкое» (smooth) и «дендритное» затвердевание. В условиях, охарактеризованных на рис. 195, создан такой температурный градиент, при котором теплоотвод возможен только справа налево. Поэтому скрытая теплота отводится через твердую фазу. Поверхность раздела фаз перемещается направо со скоростью, определяемой скоростью отвода скрытой теплоты, а последняя в свою очередь зависит от температурных градиентов, сохраняю-

щихся в твердой и жидкой фазах. Если пренебречь изменением удельной теплоемкости, то величина скрытой теплоты плавления должна быть пропорциональна разности температурных градиентов в твердой и жидкой фазах с поправкой на неодинаковую теплопроводность последних.

Чтобы затвердевание происходило с конечной скоростью, необходимо поддерживать температуру поверхности ниже той, при которой кристалл находится в равновесии с расплавом. Скорость затвердевания тем больше, чем больше степень подобного переохлаждения.

При условиях рис. 195 устойчивой будет «гладкая» поверхность раздела. Если тот или иной ее участок по какой-то причине несколько обгонит при перемещении вправо остальную поверхность, то дальнейшее его продвижение замедлится, потому что он попадет в область более высокого нагрева, т. е. ближе к равновесной температуре.

Совершенно иное положение возникает, когда жидкость охлаждена больше твердой фазы. В этом случае скрытая теплота отводится от поверхности раздела в жидкость и «гладкая» поверхность становится неустойчивой: любой ее участок, перемещающийся быстрее остальной поверхности, находится в более холодной области и, следовательно, быстрее растет. В итоге образуется «пик», вонзающийся в жидкость. Он растет самостоятельно, потому что его скрытая теплота поглощается непосредственно окружающей жидкостью, благодаря чему в последней создаются неблагоприятные условия для роста кристаллов. Таким образом, поверхность раздела развивается в виде отдельных игл, иногда пластинок, которые проникают все дальше в жидкость со скоростью, зависящей от степени переохлаждения; эта скорость может намного превышать скорость роста при теплоотводе в твердую фазу. Большая скорость продвижения игл объясняется тем, что они все время остаются в непосредственной близости к резервуару, поглощающему теплоту. Геометрия «дендритных» игл очень тесно связана с кристаллографией металла. Ось дендритов с большой точностью совпадает с кристаллографическими направлениями, указанными в табл. 31.

ТАБЛИЦА 31. Направления дендритного роста

Тип решетки	Направление
Гранецентрированная кубическая	$\langle 001 \rangle$
Объемноцентрированная кубическая	$\langle 001 \rangle$
Компактная гексагональная	$[0001]$
Тетрагональная (олово)	$\langle 110 \rangle$
Алмазная кубическая	$\langle 112 \rangle$

Условия, вызывающие дендритный рост, т. е. положительный градиент переохлаждения от поверхности раздела фаз внутри жидкости, способствуют и росту ответвлений от первичных дендритов, причем оси таких ветвей кристаллографически идентичны первичным дендритным осям. При благоприятных условиях возможны ответвления второго, третьего и т. д. порядка.

На рис. 197 изображены отдельные примеры дендритного затвердевания.

Кристаллография дендритов не получила цельного удовлетворительного объяснения. Однако очень точное соответствие направлений роста кристаллографическим осям свидетельствует о том, что поверхность роста нельзя считать, как это иногда предполагают, случайной и что она в известной мере связана с кристаллографией, как это и предусматривается рассмотренным выше механизмом ступенчатого роста.

6.3. Образование зародышей

Теперь необходимо установить разницу между условиями, требующимися для начала кристаллизации в жидкости, которая не соприкасается с кристаллом, и условиями, при которых процесс затвердевания протекает непрерывно. В общем случае условия для начала кристаллизации должны быть гораздо труднее условий, требующихся для продолжения уже начавшегося процесса. Рассмотрим сначала проблему возникновения зародышей в самом общем виде, а затем распространим выведенные общие положения на частный случай затвердевания.

Феноменология. Если началось какое-либо превращение, то между превращенным и непревращенным веществом обычно существует поверхность раздела. Последующее течение процесса можно рассматривать как переход атомов в такое состояние, в котором их свободная энергия уменьшается. Меньшая величина свободной энергии характерна для образующейся фазы; если это требование не соблюдается, новая фаза не может быть устойчивой.

Однако поверхность раздела между фазами возникает не столь просто; пока она не образовалась, не существует и таких мест, с заполнением которых атомами свободная энергия последних уменьшалась бы. Поэтому необходимо рассмотреть условия, которые определяют образование первоначальной устойчивой частицы новой фазы, сначала в самом общем случае, а затем подробнее, применительно к конкретному виду перехода из одного состояния в другое.

Ниже излагаются общие соображения об условиях образования зародышей. Рассмотрим две фазы *A* и *B*, находящиеся в равновесии при температуре T_p . Это равносильно утверждению,

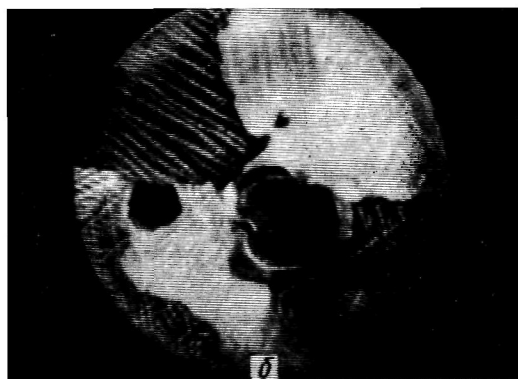
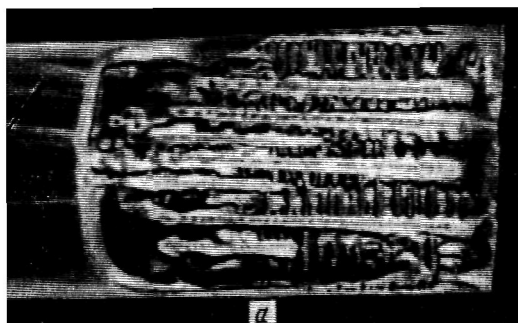


Рис. 197. Примеры дендритного затвердевания:
 а — свинец. $\times 1,1$; б — нержавеющая сталь; шлиф
 протравлен. $\times 9/4$; в — лед. $\times 1,4$

что при этой температуре свободная внутренняя энергия одной фазы равна свободной энергии другой. Пусть при температурах выше T_p свободная энергия фазы A меньше (при температурах ниже T_p устойчива фаза B). В данном случае образование центров кристаллизации представляет собой процесс образования зародышей фазы B , если фазу A охладить до температуры ниже T_p . В общем случае при понижении T образование фазы B не начинается самопроизвольно; для этого она должна пройти через стадию существования в виде частиц очень малых размеров, а такая малая частица совсем необязательно должна быть устойчивее фазы A при температурах ниже T_p . Это обусловлено тем, что изменение свободной энергии при превращении фазы A в фазу B включает наряду с удельными свободными энергиями этих фаз свободную энергию поверхности. Если частица B имеет крупные размеры, то свободной энергией поверхности по сравнению с общим количеством свободной энергии можно пренебречь, чего нельзя делать, пока частица остается очень малой. С кинетической точки зрения к тому же выводу можно прийти, если учесть, что атомы на поверхности очень маленького кристаллика обладают большой энергией, так как относительно многие из них занимают места по углам и на ребрах, чего не наблюдается для атомов на поверхности крупного кристалла. Это уменьшает среднюю энергию активации их перехода из такой фазы и, следовательно, повышает среднюю скорость обратного превращения $B \rightarrow A$. Таким образом, равновесная температура, при которой поверхность присоединяет столько же атомов, сколько их ее покидает, должна быть тем ниже, чем мельче кристаллы.

При любой заданной температуре ниже T_p частица фазы B будет находиться в равновесии с фазой A , если радиус ее кривизны достиг определенной критической величины. Однако это равновесие будет неустойчивым: частица с радиусом, превышающим критическую величину, должна расти, а с радиусом, не достигшим критического значения, — уменьшаться. С повышением степени переохлаждения критический радиус уменьшается, так как повышается разность свободных энергий объемов по сравнению со свободными энергиями поверхностей раздела фаз. При температуре T_p критический радиус достигает бесконечности.

Другой составной частью данного представления о процессе образования зародышей является то, что внутри фазы A существуют отдельные группы атомов или молекул, взаимно ориентированных в пространстве так, как это свойственно фазе B . Эти дозародышевые группы или скопления называют «эмбрионами», причем любой температуре соответствует статистическое их распределение по величине. Каждая температура характеризуется

и своим максимальным объемом «эмбриона», существование которого вероятно при этой температуре. Этот объем увеличивается с понижением температуры¹.

Центры кристаллизации возникают при таком переохлаждении, в условиях которого существуют зародыши с радиусом больше критического. Вероятнее всего, эти зародыши будут расти, а не возвращаться в исходную фазу. Степень переохлаждения, необходимая для образования зародышей критической величины, уменьшается при наличии поверхности твердого тела, на которой зародышам легче образоваться. Это называется гетерогенным образованием зародышей в противоположность гомогенному, при котором ядро критической величины образуется без помощи постороннего субстрата.

Вычисление критического объема. Формально представление об образовании зародышей поддается следующей трактовке.

Пусть разность свободной энергии двух фаз A и B в каком-то объеме равна ΔF (эрг/см³) и пусть свободная энергия поверхности раздела двух этих фаз составляет σ (эрг/см²). Изменение свободной энергии F , обусловленное образованием фазы B в виде сферы радиуса r (см), выражается следующим соотношением:

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \sigma.$$

О характере изменения величины ΔF в зависимости от радиуса r дает представление кривая на рис. 198. По мере увеличения радиуса ΔF сначала возрастает, проходит через максимум и затем убывает вплоть до отрицательных значений. При любой температуре критическое значение r^* — это такая величина радиуса r , когда ΔF имеет максимальное значение, потому что свободная энергия системы убывает со скоростью, равной скорости роста зародыша или сокращения его критического объема. Таким образом, величину r^* можно определить, приравняв нулю производную ΔF по радиусу, т. е.

$$\frac{d(\Delta F)}{dr} = -4\pi r^2 \Delta F_v + 8\pi r \sigma = 0.$$

Отсюда

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta F_v}.$$

¹ Как видно, автор отличает понятие «эмбрион» (дозародышевое состояние) от собственно зародыша, для которого характерно представление о возможном устойчивом росте. Однако в дальнейшем изложении автор не всегда последовательно и четко придерживается такого различия в терминологии. Кроме того, самый термин «эмбрион» нельзя признать удачным. В переводе мы сочли возможным применить понятие «зародыш» в широком смысле слова. *Прим. ред.*

Обычно предполагают, что величина свободной поверхностной энергии σ не зависит от температуры, тогда как величина ΔF_v от температуры зависит, приобретая нулевое значение при равновесной температуре (критический радиус имеет бесконечную величину).

Зависимость величины ΔF_v от температуры можно вывести следующим образом. Запишем ΔF_v в виде:

$$\Delta F_v = (U_A - TS_A) - (U_B - TS_B).$$

Если $T = T_p$, то $\Delta F_v = 0$. Отсюда

$$U_A - U_B = T_p (S_A - S_B).$$

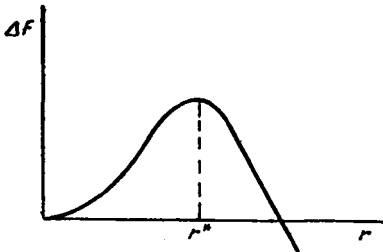


Рис. 198. Характер изменения ΔF в зависимости от величины радиуса r (сферического зародыша) (r^* — критический радиус)

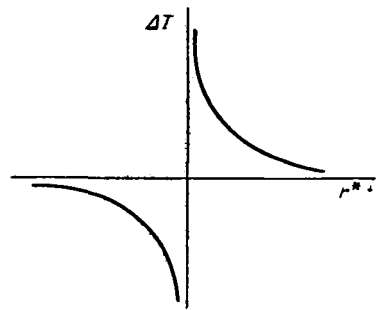


Рис. 199. Изменение критического радиуса зародыша в зависимости от температуры

Таким образом,

$$S_A - S_B = \frac{U_A - U_B}{T_p},$$

если разности $S_A - S_B$ и $U_A - U_B$ не зависят от температуры. Разность $U_A - U_B$ — это теплота превращения, или скрытая теплота ΔH . Следовательно,

$$\Delta F_v = -\Delta H + T \frac{\Delta H}{T_p} = \frac{\Delta H \Delta T}{T_p},$$

где ΔT — степень переохлаждения. Отсюда

$$r^* = \frac{2\sigma T_p}{\Delta H \Delta T}.$$

Характер зависимости r^* от величины ΔT иллюстрируется рис. 199. Обе ветви кривой имеют физический смысл. Верхняя ветвь соответствует образованию зародышей фазы B в фазе A при температурах ниже T_p . Радиус кривизны частицы фазы B

считается положительным, если частица фазы B имеет выпуклую поверхность. Нижняя же ветвь соответствует зарождению центров кристаллизации фазы A в фазе B при температурах выше T_p . Поверхность раздела фаз теперь изогнута таким образом, что фаза B имеет *вогнутую* поверхность и, следовательно, отрицательный радиус кривизны. Примером существования обеих ветвей кривой в одной и той же системе может служить конденсация капелек воды в перенасыщенном (или переохлажденном) водяном паре или образование пузырьков водяного пара в перегретой воде (кипение).

Выше было выведено выражение, характеризующее взаимосвязь между r^* и ΔT в предположении, что иных изменений свободная энергия не претерпевает. Если образование новой фазы сопровождается изменением состава или затратой энергии на деформацию, связанную с иной формой или величиной этой фазы по сравнению с маточной основой, то вывод этого выражения усложняется. Однако конечный результат изменится только в деталях, оставаясь таким же по форме.

Распределение зародышей по величине. Определение числа зародышей в функции их величины носит более сложный характер. К решению данной задачи можно подойти с той точки зрения, что зародыш фазы B определенного объема должен отдавать свои атомы фазе A , одновременно приобретая от нее другие. Если предположить, что оба эти процесса происходят путем присоединения и отдачи отдельных атомов, то равновесное распределение можно определить либо термодинамически, либо кинетически.

Равновесным распределением зародышей по величине называется такое, при котором число зародышей определенного объема остается постоянным, т. е. возникает и исчезает одинаковое число зародышей данного объема. Кинетическое условие равновесия заключается в том, что если существует n зародышей, состоящих из i атомов, то число зародышей, состоящих из $i - 1$, $i + 1$, ... и т. д. атомов, должно быть таким, что число зародышей, переходящих из *состояния* i , должно быть равно числу зародышей, переходящих в *это состояние*. Поскольку конкретный зародыш с радиусом меньше критического должен с большей вероятностью утрачивать атомы, чем приобретать их, постольку крупных зародышей должно быть меньше, чем малых. Важным критерием является максимальная величина зародыша с достаточной вероятностью существования, зависящая от температуры, объема образца и от критерия «достаточной вероятности». Если для второго и третьего условия выбрать произвольные значения, то максимальную величину зародыша можно вычислить в функции температуры. Результат такого подсчета иллюстрирует-

ся рис. 200, где ΔT — степень переохлаждения, а i — число атомов в самом крупном скоплении.

На рис. 201 показано, как величина критического радиуса r^* и радиуса r' , самого крупного из вероятных скоплений, изменяется в зависимости от степени переохлаждения ΔT . Точка N , в которой эти две кривые пересекаются, соответствует такой величине ΔT , при которой должно происходить гомогенное образование зародышей в образце выбранного нами объема в мо-

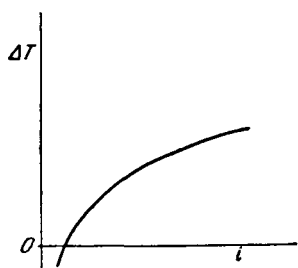


Рис. 200. Максимальная величина зародыша в функции температуры

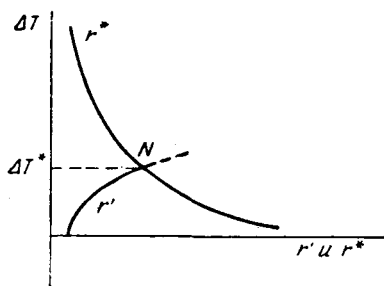


Рис. 201. Условие гомогенного образования зародышей

мент времени, отвечающий обусловленной нами вероятности. Незначительное увеличение степени переохлаждения сопровождается очень большим ускорением образования зародышей критической величины, что дает основание говорить о температуре гомогенного образования зародышей T^* или о степени переохлаждения ΔT^* , необходимой для подобного их образования.

Гетерогенное образование зародышей. В двух предшествующих подразделах предполагалось, что зародыш имеет форму шара. На самом деле, температура, при которой радиус той или иной величины становится критическим, зависит только от радиуса кривизны поверхности и не зависит от полноты образования сферы. Изложенный выше термодинамический вывод оставляет это обстоятельство неуточненным, но анализ задачи в предположении равенства скоростей перехода атомов через поверхность раздела двух фаз в обоих направлениях показывает, что роль играет только кривизна поверхности, а не ее площадь или площадь поверхности частицы. С другой стороны, вероятность того, что какое-то скопление атомов достигнет определенного объема зависит почти полностью от *числа* атомов и в гораздо меньшей степени от *формы* поверхности скопления. Следовательно, мы вправе рассматривать скопление несферической

формы как часть сферы, обладающей определенной кривизной. Такой зародыш изображен на рис. 202. Если такой зародыш находится при температуре, являющейся критической для r^* , то изогнутая часть его поверхности может с равной вероятностью и сокращаться, и расширяться. Однако участки очень малого радиуса кривизны на периферии PQ , имея докритическую величину, должны очень быстро сокращаться, *если их не стабилизировать* тем или иным способом. Такую устойчивость им можно придать сцеплением с подходящим субстратом, которое создает места со сравнительно малой энергией для атомов фазы B . Эффективность субстрата определяется минимальным углом θ , при котором атомы сохраняют устойчивость при заполнении ими мест в фазе B . Величина такого угла зависит от сравнительной величины свободных энергий поверхностей: A — субстрат (σ_{AS}), B — субстрат (σ_{BS}) и $A - B$ (σ_{AB}).

Равновесная величина угла θ определяется следующим условием:

$$\sigma_{AS} = \sigma_{BS} + \sigma_{AB} \cos \theta.$$

Малая величина угла соответствует такому случаю, когда свободная энергия поверхности раздела между B и субстратом меньше свободной энергии поверхности раздела между A и субстратом. Это возможно, когда между B и субстратом существует сцепление. Близкое совпадение характеристических межатомных расстояний двух структур благоприятствует образованию поверхности, обладающей малой энергией (см. стр. 138). Однако гетерогенное образование зародышей может происходить при любой величине угла θ меньше 180° . Это соответствует условию

$$\sigma_{AS} < \sigma_{BS} + \sigma_{AB}.$$

Угол θ определяет объем сферического купола радиуса r^* и, следовательно, число атомов i^* в зародыше критических размеров. Для любого угла θ меньше 180° величина числа i^* при гетерогенном образовании зародышей меньше, чем при гомогенном. Таким образом, приближенно условие существования на субстрате достаточного объема центров кристаллизации можно проиллюстрировать рис. 203, где r' — радиус кривизны самого крупного зародыша (если он имеет, как предполагалось, форму шара), а r'' — радиус кривизны зародыша такого же размера в форме сферического купола, ограниченного, как на рис. 202, углом θ . Кривые для r'' проведены для углов 45 и 5° . Отсюда вытекает, что при наличии подходящего субстрата для зарождения центров кристаллизации требуется гораздо меньшая степень переохлаждения. Это — процесс *гетерогенного образования* зародышей. С уменьшением величины угла θ эффективность катализатора процесса образования зародышей возрастает.

Образование зародышей при затвердевании. Обстоятельные исследования процесса зарождения кристаллов в переохлажденных расплавах доказали возможность гомогенного образования зародышей при определенных условиях, но этому процессу обычно мешает гетерогенное возникновение центров кристаллизации, начинающееся при гораздо более слабом переохлаждении.

Гомогенное образование зародышей. Чтобы выяснить условия, при которых начинается гомогенное образование центров

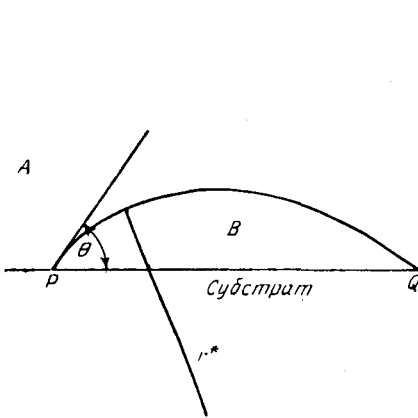


Рис. 202. Гетерогенное образование зародышей

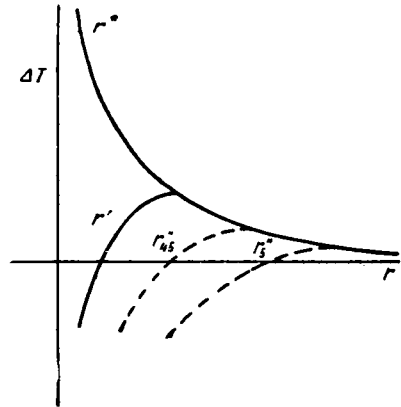


Рис. 203. Влияние угла касания на гетерогенное образование зародышей

кристаллизации, необходимо знать величину поверхностной энергии σ . Ее можно вычислить как долю скрытой теплоты плавления с учетом нехватки ближайших соседних атомов на поверхности подобно тому, как это уже делалось в 4.4. Для плоской поверхности с плотной упаковкой атомов поверхностная энергия равна одной четверти атомной скрытой теплоты, потому что у всякого атома на поверхности с плотной упаковкой имеется по 9 ближайших соседних атомов вместо 12, как внутри фазы. На выпуклой поверхности нехватка ближайших соседних атомов должна быть тем больше, чем меньше радиус кривизны. Если предположить, что энергия поверхности изменяется пропорционально этой нехватке, то доля этой энергии на поверхностный атом изменяется в зависимости от числа атомов (в кристалле сферической формы) так, как это показано на рис. 204. Это позволяет подставить конкретные величины в выражение, характеризующее взаимосвязь между ΔT и n . Предположив линейный характер зависимости поверхностной энергии от нехватки ближайших соседних атомов, для плотной упаковки получим картину, воспроизведенную на рис. 205.

Чтобы определить температуру гомогенного образования центров кристаллизации, требуется знать также взаимосвязь между числом n_p «самых крупных вероятных зародышей» и степенью переохлаждения. Значение n_p можно вычислить из равновесного распределения зародышей по величине, если нам известен объем образца. На рис. 205 нанесена кривая изменения n_p в зависимости от величины отношения $\Delta T/T_p$. Точка H соответствует условиям гомогенного образования зародышей,

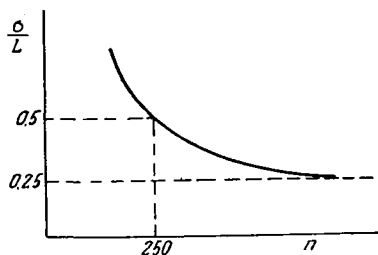


Рис. 204. Взаимосвязь между величиной кристалла и его удельной поверхностной энергией

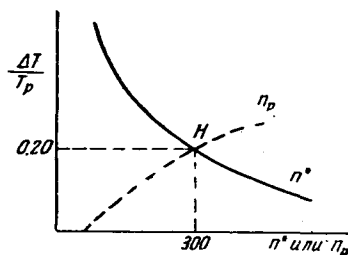


Рис. 205. Гомогенное образование зародышей, обусловленное затвердеванием

так как при этой температуре самый крупный зародыш достигает критических размеров. Экспериментальное изучение процесса гомогенного образования зародышей в металлах показало, что если образец металла достаточно диспергирован в виде отдельных капель, расплав требуется переохладить приблизительно на величину $0,2 T_p$, чтобы начался процесс образования зародышей. Более точные данные приводятся в табл. 32. Если провести эти рассуждения дальше, то можно убедиться, что для образования зародышей величина σ/L должна быть приблизительно равна 0,5.

ТАБЛИЦА 32. Переохлаждение, необходимое для гомогенного образования зародышей

Металл	Переохлаждение ΔH	Величина отношения $\Delta H : T_p$	Металл	Переохлаждение ΔH	Величина отношения $\Delta H : T_p$
Ртуть	77	0,33	Серебро	227	0,18
Галлий	76	0,25	Золото	230	0,17
Олово	118	0,23	Медь	236	0,17
Висмут	90	0,17	Никель	319	0,18
Свинец	80	0,13	Кобальт	330	0,19
Германий	227	0,18	Железо	295	0,16
Алюминий	195	0,21	Палладий	332	0,18
Сурьма	135	0,15	Платина	370	0,18

Таким образом, зародыш критических размеров состоит приблизительно из 300 атомов. Однако существует одно интересное противоречие: 300 атомов нельзя разместить в виде сферы, сохраняя вместе с тем кристаллическое строение. Подсчет числа ближайших соседних атомов исходил из кристаллического строения; величина скрытой теплоты тоже предполагает кристаллическую природу. Рассмотрим кристалл с плотной упаковкой, состоящей приблизительно из 300 атомов. Кристалл требующихся размеров с решеткой границентрированного куба может иметь конфигурацию, изображенную на рис. 206. Это — куб с усеченными вершинами (кайнодегаэдрон), ограниченный шестью квадратными $\{001\}$ и шестью гексагональными $\{111\}$ плоскостями. На каждой квадратной грани имеется по 16, на гексагональной по 27 атомов; всего 305 атомов. Важная особенность такого зародыша состоит в том, что он может расти только путем присоединения целых слоев по граням. Плавится он также слоями. Теория образования зародышей предсказывает, что при $T/T_p = 0,2$ грани $\{001\}$ должны быть закритическими, а вновь присоединяемый слой, содержащий всего 9 атомов, — докритическим. Слои $\{111\}$ закритические; таким должен быть и всякий новый слой, состоящий из 18 атомов. Присоединение подобного слоя увеличивает размеры соседних граней $\{001\}$, которые должны таким образом соединяться с вновь образовавшимся слоем, что в свою очередь увеличивает размеры граней $\{111\}$ настолько, что для них создается возможность роста. Отсюда можно заключить, что кристаллический зародыш критических размеров можно описать либо как занимающий критический объем (или имеющий критический радиус), либо как ограниченный плоскостями, на отдельных из которых могут разместиться добавочные слои критических размеров. Это — два разных способа выражения одного и того же условия.

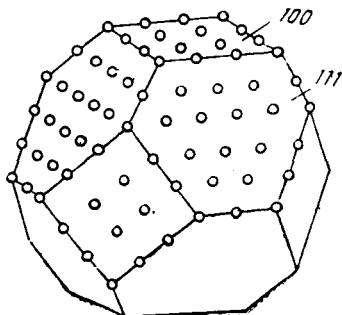


Рис. 206. Гомогенный зародыш кристалла с решеткой границентрированного куба

Гетерогенное образование зародышей. Гетерогенное образование зародышей происходит тогда, когда часть критического зародыша стабилизируется благодаря соприкосновению с подходящим субстратом. Величина критического радиуса сохраняется при этом неизменной, но соответствующее число атомов уменьшается, благодаря чему возрастает вероятность достижения критического состояния.

С термодинамической точки зрения критерием существования гетерогенного зародыша является то, что энергия поверхности раздела между кристаллом и субстратом должна быть меньше совокупной энергии поверхностей раздела между жидкостью и субстратом, с одной стороны, и жидкостью и кристаллом, с другой. Чем больше эта разность энергий, тем эффективнее субстрат. Надо отметить, что всякое подходящее твердое тело, соприкасающееся с жидкостью, способно быть катализа-

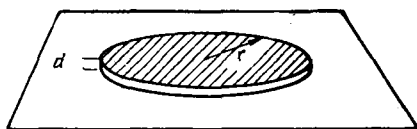


Рис. 207. Образование зародышей на поверхности

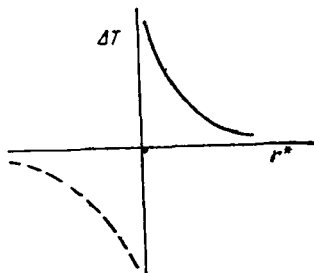


Рис. 208. Отрицательная и положительная ветви кривой зависимости радиуса r^* от величины ΔF

тором гетерогенного образования зародышей. Это утверждение распространяется и на стенки резервуара, вмещающего жидкость, и на всякую окисную или иную поверхностную пленку.

Зарождение центров кристаллизации на поверхности. До сих пор рассматривалась проблема образования зародышей посредством представления о трехмерном зародыше, который становится центром кристаллизации, когда его радиус кривизны достигает критической величины. Кроме того, нужно проанализировать также условия возникновения зародышей нового двухмерного слоя на существующей поверхности. Это важно, так как имеет отношение к вопросу о степени переохлаждения, необходимой для роста кристалла с идеальными (в атомных масштабах) гранями.

Формально условия образования зародышей в данном случае аналогичны трехмерным. Возьмем цилиндрический слой (рис. 207) радиуса r и толщины d , находящийся на субстрате. Обозначим разность свободных энергий в выбранном объеме, отнесенную к его единице, через ΔF_v . Она дает «объемное» слагаемое $\pi r^2 d \Delta F_v$, тогда как «поверхностный» член выражения $2\pi r d \sigma_p$, где σ_p — поверхностная энергия «края» диска. Воспользовавшись рассуждениями, принятыми при рассмотрении пространственного образования зародышей, находим, что $r^* = \sigma_p / \Delta F_v$.

Если вычислить величину σ_p по данным о числе ближайших соседних атомов, то окажется, что она изменяется в зависимости от длины радиуса r во многом так же, как и σ . Взаимозависимость между r^* и ΔT показана на рис. 208. Отрицательная ветвь кривой отвечает процессу удаления части сплошного слоя. Задача определения максимального объема скопления атомов с вероятным существованием гораздо сложнее. Вероятность существования на поверхности скопления атомов критических размеров зависит от того, какая доля мест на этой поверхности заполнена в данное время. По оценочным данным величина этой доли составляет около 0,5 для металла, соприкасающегося со своим расплавом, и 10^{-5} для кристалла в контакте со своим паром. Можно убедиться в том, что на металлической поверхности образование скопления атомов критических размеров вероятно даже в случае очень малого переохлаждения, хотя, как это выяснится ниже (см. 6.14), условия образования такого скопления для пара или раствора совершенно иные.

6.4. Дефекты решетки, возникающие при затвердевании

Дислокации. Масса жидкого металла затвердевает в виде одного или многих кристаллов в зависимости от того, как часто удовлетворяются условия образования зародышей. Вопрос о том, как условия затвердевания влияют на форму, величину и ориентировку кристаллов, рассматривался выше (см. 6.1). Однако отдельные кристаллы, образующиеся при затвердевании, не бывают совершенными. В них почти всегда присутствуют дислокации и иногда малоугловые границы. Существование этих дефектов решетки, по-видимому, тесно связано с чистотой металла, поскольку, как известно, чем больше загрязнен металл, тем больше в нем малоугловых границ. Неизвестно, встречаются ли они в совершенно чистых металлах, но опыты с кремнием дают основания полагать, что и в случае металлов дело должно обстоять именно так. Высокая степень чистоты — это не единственное требование большого совершенства строения. Наряду с этим необходимо также не допускать возникновения напряжений вследствие непараллельности теплоотвода. Плотность дислокаций в кристаллах металлов, выращенных из расплава, зависит от условий их роста и составляет, как сообщалось, от 10^4 до 10^8 см⁻².

Происхождение дислокаций не установлено. Возможен такой механизм их возникновения. Рассмотрим процесс роста кристаллов путем присоединения отдельных атомов по краям ступеней (рис. 209). Очередной присоединяемый атом займет поло-

жение X . Обычно этот атом переходит из расплава. Но им может стать также атом P или Q из твердого тела. В этом случае образуется вакансия. Вполне вероятно, что таким путем заполняется около 1% всех мест. Возникающая в этом случае плотность вакансий намного превышает равновесную концентрацию при температуре плавления. Избыточные вакансии уходят из кристалла разными путями: а) путем диффузии к поверхности раздела или к какой-либо иной существующей поверхности; б) путем переползания краевых дислокаций; в) путем образования скоплений

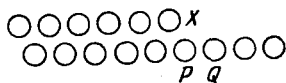


Рис. 209. Образование вакансии на поверхности раздела

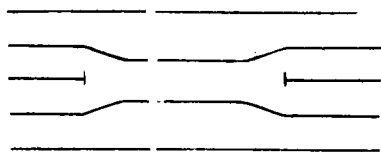


Рис. 210. Разрушение вакансионного диска с образованием дислокационной петли

вакансий, имеющих приблизительно шаровидную или дискообразную форму. Скопление вакансий в виде диска может разрушиться с образованием дислокационной петли. Если разорвавшийся диск находится на поверхности раздела или расположен к ней под некоторым углом, то образуется полукольцевая (частичная) дислокация, два конца которой выходят на поверхность. Тогда поверхность раздела, если ее рассматривать из расплава, должна выглядеть так, как это изображено на рис. 210. При дальнейшем росте эти две дислокационные линии все время сохраняются. Плотность дислокации должна возрастать, если не существует достаточно большой вероятности скопления избыточных вакансий на дислокациях, благодаря чему концентрация вакансий никогда не достигает такого уровня, который необходим для образования диска. Не исключено, что диски вакансий зарождаются в местах скопления примесных атомов.

6.5. Затвердевание жидкости из двух и более компонентов

До сих пор, рассматривая вопрос о затвердевании жидкости, мы полагали, что все атомы одинаковы и взаимозаменяемы. В случае разнородных атомов наши рассуждения утрачивают силу, поэтому нам необходимо установить, что происходит, когда атомы растворимого вещества в общем случае растворяются в жидкости в большей или в меньшей мере, чем в твердой фазе. В гл. 2 этот вопрос рассматривался с учетом условий кинетики

на поверхности раздела двух фаз. Свой анализ мы ограничим лишь двойными системами. Обобщим наши выводы следующим образом. Если концентрация растворяемого вещества (примеси) в жидкости выше, чем в кристалле, температуры ликвидуса и солидуса с ростом концентрации понижаются (рис. 211, а). И, наоборот, повышенная растворимость в твердой фазе означает подъем линий ликвидуса и солидуса (рис. 211, б). Причины такого положения можно с качественной стороны объяснить следующим образом.

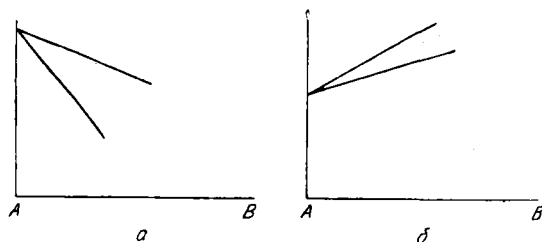


Рис. 211. Типичные участки диаграмм состояния двойных систем

1. Если концентрации атомов вещества B в твердой и жидкой фазах одинаковы, то при равновесной температуре из твердой фазы в жидкую переходит больше атомов, чем из жидкой в твердую; это будет продолжаться до тех пор, пока не установятся концентрации, при которых скорости таких переходов атомов из одной фазы в другую уравниваются. Это отвечает меньшей энергии активации расплавления B по сравнению с A и, следовательно, соответствует уменьшению энергии, обусловленной наличием атомов A в решетке B .

2. Равновесной для чистой фазы A является такая температура, при которой скорость расплавления равна скорости затвердевания, если обе фазы — и жидкая, и твердая — состоят только из атомов A .

3. Если твердую и жидкую фазы «разбавить» веществом B , то скорости расплавления и затвердевания уменьшаются пропорционально степени разбавления фаз. Таким образом, при равновесной температуре для чистого вещества A процесс затвердевания жидкостей A и B замедляется в большей степени, чем процесс расплавления, потому что «разбавление» A в жидкой фазе больше, чем в твердой.

4. Следовательно, равновесная температура понижается. Относящиеся к этому случаю кривые скоростей для компонента A схематически изображены на рис. 212, где $v_{пл}^A$ и $v_{затв}^A$ относятся к чистому компоненту A , а $v_{пл}^{A'}$ и $v_{затв}^{A'}$ — к сплаву AB . T_p и T'_p —

равновесные температуры для чистого компонента A и сплава AB .

Во многих случаях отношение концентрации примеси в твердой фазе к ее концентрации в жидкости остается постоянным в широком диапазоне температур. Это отношение $C_{ТВ}/C_{Ж}$ называется коэффициентом распределения k (рис. 213). В большинстве случаев этот коэффициент для сплавов меньше единицы. Однако известен ряд примеров, когда он и больше единицы. Ниже речь идет лишь о случае, когда $k < 1$.

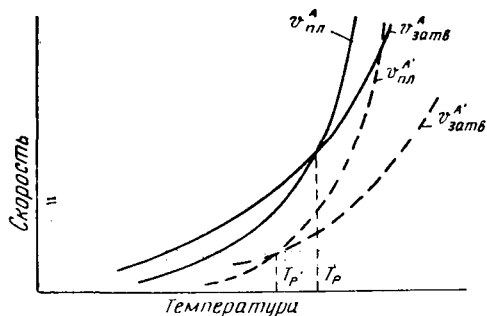


Рис. 212. Влияние примеси в растворе на затвердевание и расплавление

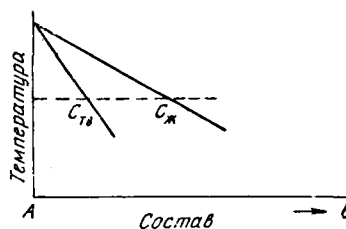


Рис. 213. Равновесные составы при растворении в твердой и жидкой фазах

Перераспределение примеси. Нетрудно видеть, что если незначительная доля жидкой фазы, содержащей компонент B в концентрации $C_{Ж}$, затвердевает при равновесных условиях, то в твердой фазе должно содержаться $C_{ТВ}$ компонента B , где $C_{ТВ}/C_{Ж} = k$. Таким образом, у нас остается некоторое неучтенное количество компонента B , равное $(C_{Ж} - C_{ТВ})$, или $C_{Ж}(1-k)$. Это количество примеси «выталкивается» твердой фазой в жидкость, концентрация компонента B в которой несколько повышается по сравнению с $C_{Ж}$. Как это отражается на составе затвердевающей впоследствии твердой фазы, зависит от распределения избытка примеси в остаточном объеме жидкости.

Прежде чем рассматривать вероятные последствия этих реальных условий, целесообразно проанализировать три следующих простых случая.

1. Равновесие поддерживается все время. Рассмотрим жидкость состава C_0 (рис. 214); она начинает затвердевать при температуре T_1 с образованием очень малого объема твердой фазы состава $C_{ТВ}$. Состав жидкости изменяется незначительно до C'_0 , благодаря чему дальнейшее затвердевание наступает при слегка пониженной температуре T'_1 . Образующаяся на дан-

ном этапе твердая фаза имеет состав $C'_{ТВ}$. Условия полного равновесия предполагают, что такой состав должна иметь вся твердая фаза, чего можно добиться только при диффузии в ней. Равным образом состав жидкости перемещается вдоль линии ликвидуса, а состав всей твердой фазы — вдоль линии солидуса. Количества этих фаз пропорциональны длинам соответствующих отрезков. Когда температура жидкости снизится до T_2 , а состав твердой и жидкой фаз будет соответственно C_0 и $C_ж$, жидкости больше не останется и процесс затвердевания закончится. Все количество вещества станет твердым с составом C_0 .

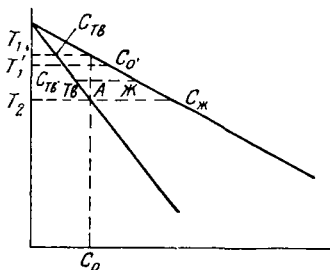


Рис. 214. Изменение состава при затвердевании сплава в равновесных условиях

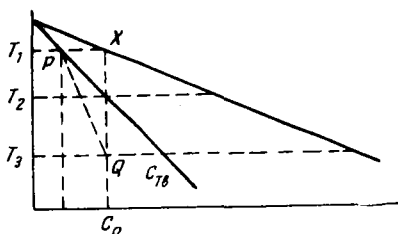


Рис. 215. Изменение состава при затвердевании сплава. Диффузии в твердой фазе нет

2. Жидкость остается все время однородной по составу, а в твердой фазе диффузии не происходит. Как и в случае 1, затвердевание начинается при температуре T_1 с образованием твердой фазы состава $C_{ТВ}$. В последующем жидкость изменяет состав вдоль кривой ликвидуса, а состав последовательно образующейся твердой фазы непрерывно изменяется от концентрации $C_{ТВ}$ в сторону повышения. Средний состав твердой фазы больше уже соответствует не составу жидкости, а какой-то точке на линии PQ (рис. 215). Следовательно, при температуре T_2 затвердевает еще не вся жидкость; все вещество переходит в твердое состояние только тогда, когда средний состав твердой фазы сравняется с C_0 , т. е. при температуре $T_{затв}$. Образующаяся в последний момент твердая фаза имеет состав $C''_{ТВ}$; величину этой концентрации можно определить, предположив, что PQ — это геометрическое место точек арифметического среднего между $C_{ТВ}$ и составом, соответствующим линии солидуса.

Таким образом,

$$QC'_{ТВ} = C_0(1 - k),$$

откуда

$$C''_{ТВ} = C_0 + C_0(1 - k) = C_0(2 - k).$$

3. Диффузии в твердой фазе не происходит, а смешение в жидкости осуществляется только диффузией. В этом случае распределение примеси в жидкости зависит от скорости затвердевания v , коэффициента диффузии в жидкости D и коэффициента распределения k . Предположим, что процесс затвердевания протекает с постоянной скоростью перемещения фронта (поверхности) кристаллизации. Затвердевание начинается при температуре T_1 (рис. 216), причем перед фронтом кристаллизации накапливается примесь, которая начинает диффундировать обрат-

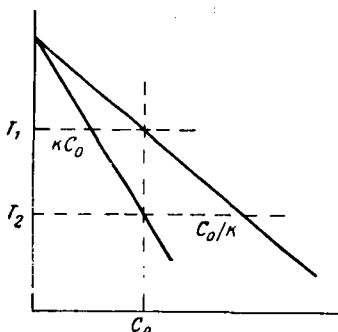


Рис. 216. Устойчивое состояние при затвердевании сплава

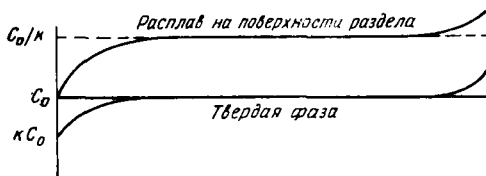


Рис. 217. Изменение состава при затвердевании. Растворенное вещество перераспределяется только посредством диффузии в жидкой фазе

но в жидкость. Концентрация примеси в жидкости у поверхности раздела фаз изменяется почти по экспоненциальному закону, пока она не достигнет значения C_0/k , когда количество избыточной примеси, образующейся при затвердевании, сравнивается с ее количеством, диффундирующим в жидкость. Образующаяся из этой жидкости твердая фаза имеет концентрацию C_0 (рис. 217). Теперь устанавливается равновесие, при котором условия перед фронтом кристаллизации и вблизи него сохраняются до самого конца существования жидкой фазы. Когда приближение к границе жидкости начинает препятствовать диффузии в нее примеси, концентрация примеси в жидкости у поверхности раздела снова начинает возрастать. Это продолжается до полного затвердевания всей жидкости, причем концентрация примеси в последних застывающих остатках жидкости может значительно превосходить исходную.

Рассмотренные примеры свидетельствуют о том, что концентрация примеси в твердой фазе значительно изменяется в зависимости от наличия тех или других сформулированных выше предпосылок. Результаты для трех рассмотренных случаев со-

поставляются на рис. 218. На практике всегда получается что-то среднее между случаями 2 и 3, поскольку примесь в жидкости всегда диффундирует и поскольку, по всей вероятности, должно существовать какое-то перемешивание благодаря конвекции и т. п., что сопровождается бóльшим выравниванием концентрации примеси в жидкости, чем при одной диффузии. Полного перемешивания жидкости едва ли можно ожидать (если речь не идет о специально созданных условиях) по следующим причинам. Когда жидкость течет вдоль поверхности твердого тела, скорость ее движения у самой поверхности всегда равна нулю и

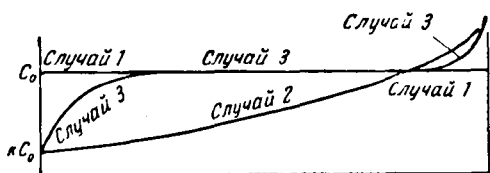


Рис. 218. Предельные случаи при распределении растворенной примеси

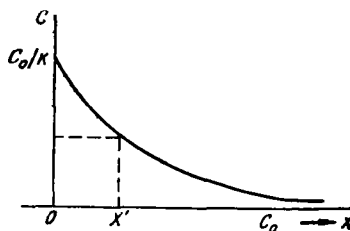


Рис. 219. Распределение растворенной примеси перед фронтом кристаллизации

возрастает по мере удаления от поверхности. Таким образом, с твердым телом всегда соприкасается слой жидкости, который можно считать находящимся в покое. Толщина такого слоя может быть очень мала, но во всяком случае единственным средством перемещения через него примеси является диффузия. Относительная роль диффузии и конвекции зависит от того, в какой мере неподвижный слой препятствует диффузии, т. е. в конечном итоге от градиента концентрации в слое.

Интересно узнать, какой величины достигает толщина диффузионной зоны, если через нее не происходит перемещения жидкости как сплошного тела. Концентрация в диффузионной зоне убывает по экспоненциальному закону от C_0/k на поверхности раздела (если на ней сохраняются равновесные условия) до C_0 в жидкости, в которую еще не попала избыточная примесь (рис. 219). Важным параметром является величина характеристического расстояния X' от поверхности раздела, на протяжении которого концентрация уменьшается в $1/e$ раз. Это расстояние зависит только от скорости затвердевания v и коэффициента диффузии D . Коэффициенты диффузии в жидких металлах приблизительно равны между собой, так что изменение X' в зависимости от скорости v можно охарактеризовать единственной кривой. Такая кривая изображена на рис. 220. Действительное распределение примеси зависит от соотношения между вели-

чиной характеристического расстояния X' , как оно было определено выше, и толщиной неподвижного слоя X'' . Величина X'' зависит от скорости движения жидкости вдоль поверхности. Взаимосвязь между X'' и v такова, что если величина X' не очень велика (вследствие чрезвычайно замедленного затвердевания), то никакая возможная конвекция и никакое перемешивание не способны уменьшить коренным образом толщину диффузионного слоя. Отсюда следует, что жидкость у поверхности раздела фаз, откуда фактически начинается затвердевание, в общем случае по своему составу отличается от остальной массы жидкости.

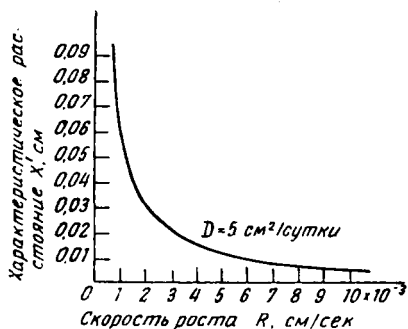


Рис. 220. Толщина диффузионного слоя в зависимости от скорости затвердевания

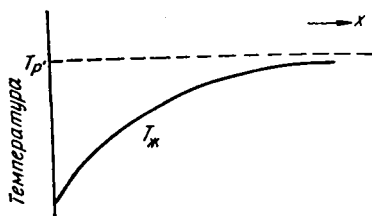


Рис. 221. Изменение температуры ликвидуса в зависимости от расстояния x от фронта кристаллизации

С качественной стороны главным следствием этого положения является то, что концентрация примеси в жидкости у поверхности выше, чем в остальной ее массе. Поэтому температура ее ликвидуса ниже, чем исходной жидкой фазы. Температура ликвидуса важна постольку, поскольку при более высоких температурах жидкость находится в устойчивом состоянии, а при температурах, более низких, может образоваться твердая фаза. Это свидетельствует о переохлажденном состоянии такой жидкости. Разность ΔT между температурой ликвидуса и фактической температурой жидкости служит мерилем ее переохлаждения. Типичная кривая зависимости температуры ликвидуса от расстояния от фронта кристаллизации изображена на рис. 221. Если исходить из устойчивого состояния, то температура поверхности раздела фаз равна температуре солидуса состава C_0 , т. е. T_2 на рис. 216, и не зависит от v . Взаимосвязь между температурой ликвидуса и расстоянием всегда носит экспоненциальный характер и зависит от v .

Зонное рафинирование. Ясно, что часть расплава, затвердевающая в первую очередь, должна быть чище (т. е. содержать

меньше примеси), чем жидкость. Эта очистка продолжается только до достижения устойчивого состояния. Его можно отодвинуть во времени или полностью предотвратить механическим перемешиванием жидкости впереди фронта кристаллизации. Перемешивание избыточной примеси со сравнительно небольшой, но постоянной долей расплава создает ряд выгод, позволяя осуществлять ряд последовательных операций очистки без повторного загрязнения очищенного металла у начала образца вследствие смешивания его с менее чистым металлом у конца образца.

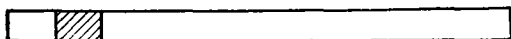


Рис. 222. Схематическое изображение зоны расплавления при зонном рафинировании

Эти принципы воплощаются в *зонном рафинировании*, методика которого была разработана Пфанном¹ для очистки полупроводниковых материалов, но используется сейчас и для получения металлов высокой степени чистоты. Зонное рафинирование представляет собой многостадийный процесс удаления примесей путем регулирования процесса затвердевания. Образец металла цилиндрической формы (рис. 222) подвергают последовательно одинаковым операциям такого, например, рода. Цилиндр расплавляют на небольшом участке, перемещая зону расплавления от одного конца образца к другому. В расплавленной зоне осуществляют энергичное перемешивание (обычно электромагнитом), и можно уверенно считать, что состав этой зоны остается все время однородным. При таком перемешивании концентрация примесей в жидкости возрастает благодаря их выталкиванию в расплав, так что образующаяся твердая фаза становится чище расплава в k раз. В результате примесь перемещается вдоль образца в том же направлении, что и зона плавления. Результаты распределения примеси после очистки за несколько проходов (от одного до десяти) изображены на рис. 223. Очередные проходы последовательно перемещают примесь слева направо, обеспечивая очень высокую степень очистки части образца. Всякая примесь с коэффициентом распределения больше единицы перемещается влево.

Надо отметить, что этим способом эффективнее всего удаляются примеси с очень малой величиной коэффициента распределения, тогда как для примесей с коэффициентом распределе-

¹ Подробнее см. В. Дж. Пфанн. Зонная плавка, Металлургиздат, М., 1960.

ния, близким к единице, процесс зонного рафинирования мало эффективен.

«Концентрационное» (constitutional) переохлаждение. В зависимости от создаваемых условий температура жидкости может

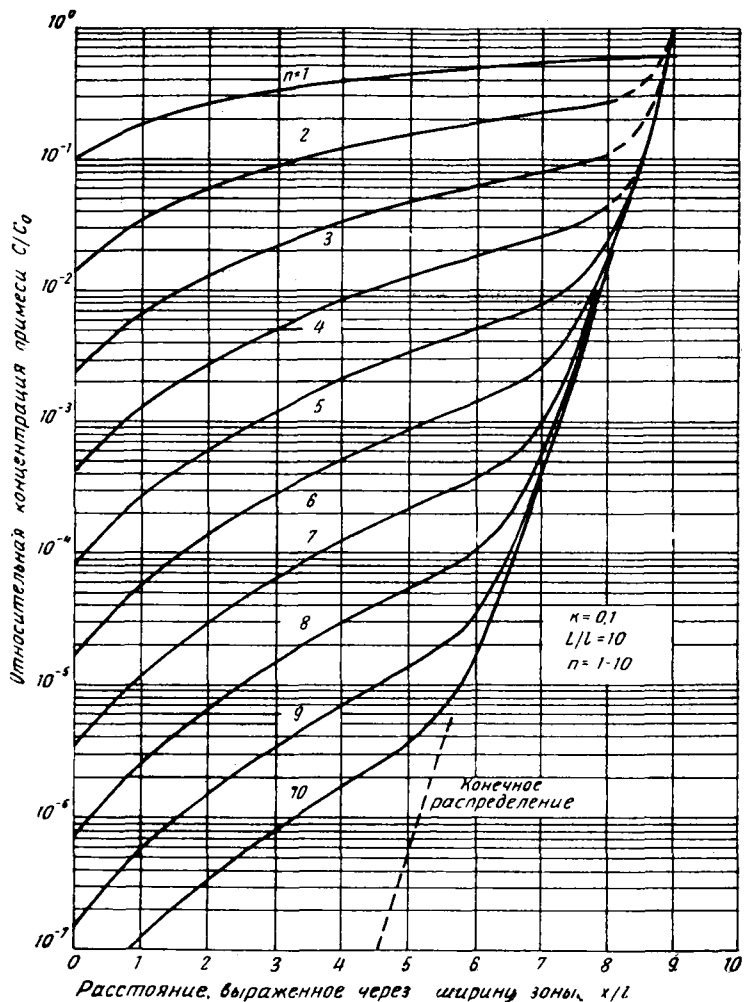


Рис. 223. Изменение концентрации примеси при зонном рафинировании в зависимости от числа проходов

быть выше, равна или ниже температуры фронта кристаллизации. Это зависит от того, отводится тепло от жидкости или подводится к ней. Для чистого металла и сплава того рода, какой

был рассмотрен в подразделе «Перераспределение примеси», эти три условия иллюстрируются рис. 224. Во всех случаях температура ликвидуса показана пунктирной линией, а области переохлаждения заштрихованы. Переохлаждение чистого металла возникает только тогда, когда температура поверхности раз-

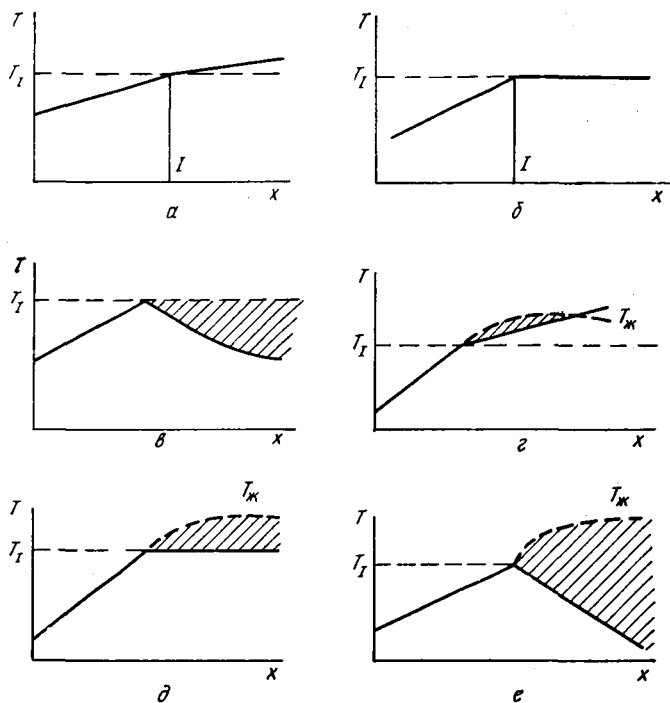


Рис. 224. Взаимосвязь между температурой и температурой ликвидуса для чистого металла (а, б и в) и для сплава (г, д и е)

дела фаз ниже температуры жидкости. Это условие достигается лишь в особых случаях. В сплаве же область переохлаждения может существовать даже тогда, когда жидкость нагрета больше поверхности раздела. Так часто бывает при затвердевании массы металла, если тепло отводится через уже образовавшуюся твердую фазу.

Переохлаждение, наступающее вследствие понижения (депрессии) температуры поверхности, называется «концентрационным». Рассматривая влияние температурного градиента в жидкости, удобнее пользоваться понятием «переохлаждение», чем

«температура», поскольку оно позволяет учитывать влияние изменения состава.

Надо различать два важных обстоятельства. При одном из них температура жидкости повсеместно превышает температуру ликвидуса, если пренебречь очень малым эффектом конечной скорости затвердевания. В другом случае степень переохлаждения по мере удаления от поверхности в глубь жидкости постепенно возрастает, по крайней мере на ограниченном отрезке (температурная инверсия). В двух этих случаях кристалл растет по-разному. В первом случае жидкость впереди фронта кристаллизации находится при температуре, соответствующей более *медленному* росту кристалла, чем наблюдаемый в жидкости у самой поверхности раздела. Эта поверхность становится устойчивой и «гладкой» и достаточно близкой к кристаллографической плоскости. Во втором случае, когда степень переохлаждения возрастает по мере удаления от поверхности, любая продвинувшаяся вперед часть поверхности попадает в область ускоренного роста кристалла, благодаря чему происходит дендритное затвердевание.

Поэтому в условиях «температурной инверсии» «гладкая» поверхность устойчивостью не обладает. Последствия же разрушения «гладкой» поверхности зависят от градиента переохлаждения и протяженности области переохлаждения. Если размеры области переохлаждения и этот градиент малы, то поверхность распадается на куполообразные ячейки роста, которые в профиле выглядят так, как это изображено на рис. 225, а. Обычно ячейки имеют гексагональную форму, как это иллюстрируется на рис. 225, б. Середина всякой такой ячейки представляет собой «точку роста» (G). Выделение избыточной примеси в этих точках создает градиент концентрации в боковом направлении, который порождает диффузию примеси к стенкам ячеек. Подобная диффузия понижает температуру ликвидуса жидкости впереди ячеек, стабилизируя тем самым форму поверхности. В стенках ячейки примеси содержится больше, чем в ее середине.

В условиях, благоприятствующих образованию ячеистой структуры, часто возникает вторичная тонкая структура «слоистого» или «макромозаичного» характера. В подобной структуре разные части кристалла, берущие начало от одного и того же зародыша, различаются по направлению всего на несколько градусов. Границы между такими частями проходят приблизительно параллельно направлению роста, обычно совпадая по положению и ориентировке со стенками ячейки. Такие границы образуются постепенно, причем их разориентировка увеличивается от нуля до максимума на расстоянии, достигающем величины

порядка сантиметра. Их относительная ориентировка такова, что всякая граница равноценна ряду краевых дислокаций, параллельных направлению роста. Возможно, что границы с малым углом образуются путем «конденсации» дислокаций в участках малой энергии. Границы таких участков отстоят один от другого в 10—100 раз дальше, чем стенки ячеек.

Если переохлаждение простирается на значительную глубину внутрь жидкости, то ячеистая структура оказывается

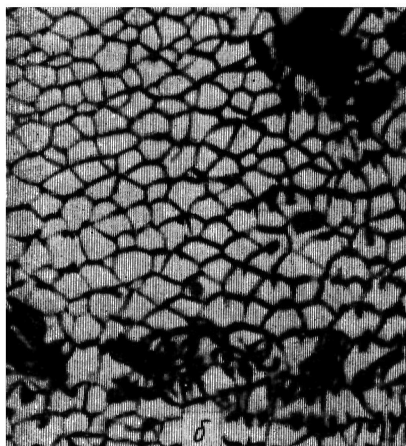
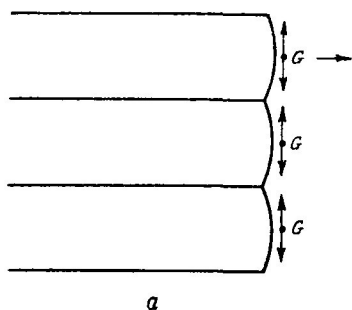


Рис. 225. Диффузия примеси в поперечном направлении при образовании ячеистой структуры (а); микроструктура при ячеистом строении (б)

неустойчивой. Тогда отдельные ячейки быстро растут в виде дендритов. Наблюдаются некоторые различия дендритного роста при структурном переохлаждении чистых металлов и сплавов. В сплаве изменение состава, наблюдающееся в жидкости в непосредственной близости от точки роста дендрита, замедляет рост последнего, поскольку примесь должна продиффундировать, чтобы окружающая дендрит жидкость осталась в переохлажденном состоянии. Далее, при «концентрационном» переохлаждении сплава нет градиента температуры в направлении роста; поэтому дендриты растут в сплаве медленнее, чем в чистом металле. Наконец, дендритный рост не распространяется за пределы переохлажденной области, которая, как правило, имеет ограниченную протяженность.

Количество жидкости, затвердевающей при дендритном росте, довольно ограничено и зависит от степени переохлаждения. Если количество выделившейся скрытой теплоты достаточно для повышения температуры всей жидкости до температуры ликвидуса, то дальнейшее затвердевание возможно лишь при отводе тепла через затвердевшую жидкость. Таким образом, заключи-

тельный этап затвердевания обычно состоит в продвижении «гладкого» фронта кристаллизации через пространство между дендритами.

Нельзя не отметить, что зонному рафинированию мешает возникновение ячеистой структуры вследствие боковой диффузии примеси к стенкам ячеек. Оно почти ничего не дает и при дендритном росте, потому что в этом случае почти вся избыточная примесь диффундирует вбок и попадает фактически в «ловушку» в междендритном пространстве.

Образование зародышей в переохлажденном расплаве. При достаточном концентрационном переохлаждении зародыши новых кристаллов могут возникать и внутри расплава. Надо полагать, что такие зародыши образуются в большинстве случаев на гетерогенном катализаторе и имеют случайную ориен-

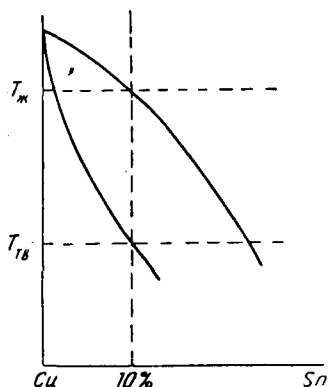


Рис. 226. Максимально достижимая степень концентрационного переохлаждения

тации и имеют случайную ориен-

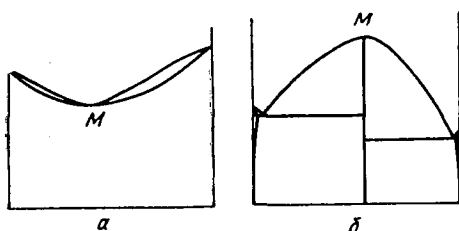


Рис. 227. Особые случаи, когда концентрационное переохлаждение невозможно

тировку. Растут они в виде дендритов, поскольку образовались в переохлажденном расплаве. Их рост прекращается, так как с выделением скрытой теплоты температура жидкости неизбежно повышается и переохлаждение сходит на нет. Последнему способствует и обогащение примесью остаточной жидкости, понижающее температуру ликвидуса. Как следствие, рост кристаллов вскоре прекращается, а в расплаве образуется довольно прочный дендритный кристаллический каркас. Этим объясняется, что некоторые сплавы проходят при затвердевании через пастообразное состояние. Жидкость в пространстве между дендритами в конце концов затвердевает в результате теплоотдачи наружу.

Достижимую степень «концентрационного» переохлаждения можно определить по диаграмме состояния, если предположить, что какая-то доля жидкости сохраняет свой первоначальный состав и что вся жидкость имеет температуру поверхности раздела. Мерилом максимальной степени переохлаждения в этом

случае служит разрыв по вертикали между температурами ликвидуса и солидуса для жидкости исходного состава (температура ликвидуса начальной жидкости равна $T_{ж}$, а поверхность раздела в равновесном состоянии находится при температуре $T_{ТВ}$). Во многих случаях зародыши образуются до достижения такой степени переохлаждения. Рис. 226 иллюстрирует случай для сплава меди с 10% Sn, образование зародышей в котором начинается при переохлаждении не меньше чем на 190° .

Само собой разумеется, что концентрационного переохлаждения не бывает, когда ликвидус совпадает с солидусом. Это относится к чистым металлам, к эвтектическим сплавам и к случаю, когда на линиях солидуса и ликвидуса имеется максимум (рис. 227, б) или минимум (рис. 227, а). В этих случаях не может быть ни «пастообразного», ни дендритного затвердевания, если жидкость не охладить ниже температуры поверхности раздела фаз, чего нельзя добиться при отводе тепла через эту поверхность.

6.6. Двухфазные сплавы

Рассматривая затвердевание, мы до сих пор ограничивались случаями, когда твердое вещество состояло из одной фазы. Теперь необходимо проанализировать процессы, протекающие при образовании более одной твердой фазы. Можно наметить несколько следующих случаев.

1. Жидкость имеет эвтектический состав: две твердые фазы находятся одновременно в равновесии с жидкостью при соответствующей температуре.

2. Жидкость имеет такой состав, что она достигает эвтектической концентрации за счет обогащения одним из компонентов вследствие накопления избыточной примеси у поверхности раздела. Это — эвтектическая система при неэвтектическом составе. Ею может быть жидкость и такого состава, при котором часть образовавшейся на первых порах твердой фазы взаимодействует с расплавом с образованием второй твердой фазы. Это типично для перитектической системы.

В каждом из этих случаев нас интересует больше всего неравновесное затвердевание. Постараемся показать, как образующаяся при затвердевании структура зависит от степени нарушения условий равновесия. Рассмотрим каждый случай отдельно.

Жидкость эвтектического состава. Эвтектическая система образуется как следствие пересечения двух кривых ликвидуса, например AO и BO на рис. 228. В точке O две твердые фазы составов P и Q находятся в равновесии с жидкостью. Находящееся в равновесии с жидкостью твердое вещество состоит

из двух фаз и имеет такой же средний состав, как и жидкость. Отсюда следует, что затвердевание такого расплава может протекать без изменения состава жидкости в целом. Поэтому нет необходимости в диффузионном перераспределении примеси в направлении фронта кристаллизации. Однако при этом образуются две твердые фазы совершенно разного состава; экспериментально показано, что в типичных случаях они образуются одновременно. Происходящие при этом процессы можно проследить, обратившись к простому случаю на рис. 229.

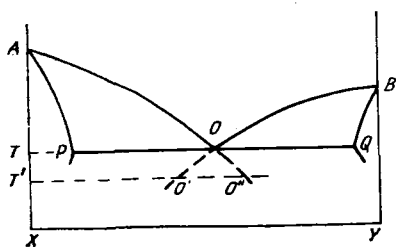


Рис. 228. Эвтектическое затвердевание

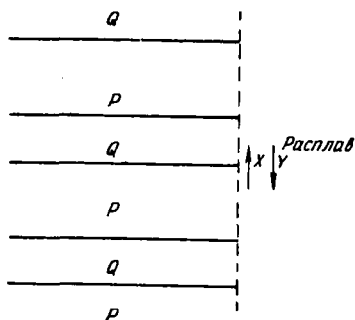


Рис. 229. Диффузия в поперечном направлении при образовании пластинчатой эвтектики

Образование из жидкости кристаллов состава P и Q сопровождается соответственным обогащением окружающей их жидкости компонентами Y и X . Поэтому в жидкости наряду с продольным градиентом концентрации, который существует при образовании однофазного твердого тела, создается и градиент концентрации в поперечном направлении. Таким образом, обе твердые фазы окружены жидкостью составов O' и O'' (рис. 228), отличающихся от состава O . Эти жидкости затвердевают при температуре T' , а образующиеся твердые фазы несколько отличаются по составу от равновесных фаз P и Q . Устойчивое состояние достигается тогда, когда диффузия двух компонентов в жидкости уравнивает избыточность примесей, возникающую при затвердевании.

Точнее говоря, состав жидкости, например в точке M на рис. 230, определяется скоростью оттеснения компонента Y благодаря росту кристалла P и диффузии Y с замещением его компонентом X . Фактический (локальный) состав жидкости меняется от точки к точке, оставаясь по сути дела равным O в месте стыка двух кристаллов J . Отклонение от этого состава тем больше, чем длинее диффузионный путь в боковом направлении. Подобным же образом изменяется и температура поверх-

ности раздела. Вследствие этого поверхность приобретает форму, подобную изображенной на рис. 230. Обогащение жидкости компонентом Y впереди P не может быть безграничным, потому что всякому такому обогащению соответствует определенное переохлаждение по отношению к равновесному состоянию Q . Если переохлаждение станет чрезмерным, то начнется образование зародышей и рост новых кристаллов Q . Таким образом, размеры кристаллов P и Q в боковом направлении ограничиваются. Это ограничение тем больше, чем больше скорость роста, потому что в этом случае сокращаются масштабы диффузии, что отвечает большему переохлаждению на данном расстоянии от J .

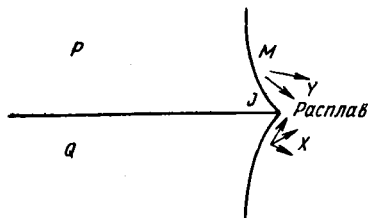


Рис. 230. Стык между пластинками

Геометрическая форма кристаллов двух фаз зависит от ряда факторов, наиболее важными из которых являются отношение объемов двух кристаллических фаз и скорость роста. Третий такой фактор — склонность кристаллов расти по кристаллографическим поверхностям большой атомной плотности. Четвертый фактор — наличие небольших примесей третьих компонентов.

Самый обычный случай — приблизительное равенство объемов двух фаз. В таких системах эвтектика обычно имеет пластинчатое строение, схематически изображенное на рис. 231. Такая структура характеризуется чередованием слоев фаз P и Q . Поверхность $K_1K_2K_3K_4$ представляет собой поверхность раздела между двухфазным твердым веществом, или эвтектикой, и жидкостью. Часто оказывается, что в такой структуре каждая фаза имеет кристаллографическую ориентировку, общую для всех пластинок. Это свидетельствует об их общем происхождении от единого зародыша и об их сплошности. Подобная эвтектическая колония образуется, по всей вероятности, следующим образом. Пусть жидкость состава O переохладится настолько, что в ней образуется зародыш той или иной фазы, скажем P . Рост кристалла фазы P сопровождается обогащением окружающей его жидкости компонентом Y до тех пор, пока ее пересыщение не окажется достаточным для образования зародыша кристалла Q . Обычно такой зародыш образуется гетерогенно на кристалле P . Оба кристалла растут бок о бок друг с другом. Диффузионные расстояния ограничиваются уже взаимным проникновением фаз, а не образованием зародышей. На данном этапе геометрия кристаллов очень сложна, но ее все же можно представить себе с учетом того, что фазы растут непрерывно, проникая одна в другую. Твердое вещество, образуя-

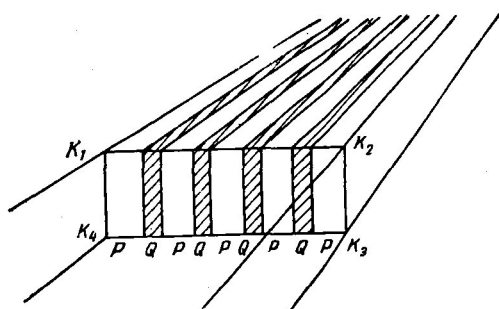


Рис. 231. Рост пластинчатой эвтектики

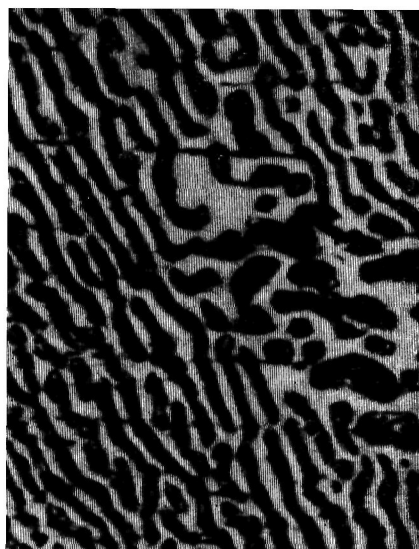


Рис. 232. Строение пластинчатой эвтектики (сечение, перпендикулярное направлению роста)

щееся при эвтектическом затвердевании, обычно происходит из единого зародыша. О строении пластинчатой эвтектики можно судить по микроструктуре, воспроизведенной на рис. 232.

Расстояние между пластинами зависит от скорости затвердевания. Чем больше эта скорость, тем меньше расстояние.

Если одна из фаз занимает гораздо меньший объем, чем другая, то она встречается в виде изолированных пластин, стержней или глобуль. Полезно отличать сплошные в направлении затвердевания эвтектические структуры, которые возникают при устойчивом состоянии, от структур прерывистых, для образования которых необходимо частое зарождение центров кристаллизации одной из фаз. В последнем случае по необходимости сосуществуют сплошная и прерывистая фазы. Такая структура обычно образуется в случае, когда объем одной фазы много меньше объема другой. По-видимому, прерывистые структуры бывают двух совершенно различных видов. В одном случае прерывистая фаза образуется «иглами» или «пластинками», а в другом она состоит из глобулей. В первом случае, наглядный пример которого является собой эвтектика алюминий — кремний, прерывность обусловлена тем, что иглы богатой кремнием фазы растут в направлении, определяемом их кристаллографией и ориентировкой, с которой им довелось зародиться. Поэтому расположение игл в пространстве и их направление не отличаются единообразием, необходимым для непрерывного роста. Вторым хорошим примером прерывистого строения служит эвтектика железо — углерод, образующаяся в чугунах, в котором богатой углеродом фазой является графит. Графит в чугуне чаще всего имеет вид чешуек (см. рис. 162, а), геометрическая форма которых опять-таки мало связана или совершенно не связана с направлением затвердевания.

И эвтектика алюминий — кремний, и эвтектика железо — углерод отличаются плохими механическими свойствами, что обусловлено наличием хрупкой (кремний) или малопрочной (графит) структурной составляющей в виде образований, создающих значительную концентрацию напряжений. В обоих случаях механические свойства этих эвтектик, особенно их пластичность, можно улучшить путем создания условий, при которых прерывистая фаза образуется уже не в виде игл или пластинок, а в виде глобуль. Это достигается присадкой третьего компонента в небольшом количестве. Такая присадка не сопровождается появлением третьей фазы, но, по-видимому, прекращает рост прерывистой фазы гораздо раньше, чем при нормальном эвтектическом процессе. Третий компонент, видимо, оттесняется прерывистой фазой при затвердевании в гораздо большей мере, чем фазой сплошной, благодаря чему температура поверхности раздела прерывистой фазы снижается больше,

чем сплошной. Это должно придавать фронту кристаллизации конфигурацию, показанную на рис. 233. Тогда сплошная фаза C будет расти поперек фронта прерывистой фазы D , которая будет состоять уже не из крупных частиц, а из частиц очень малых размеров. Присадка натрия к алюминиево-кремниевому сплаву, а также магния или церия к сплаву железо — углерод в совершенно незначительных количествах порождает подобное действие.

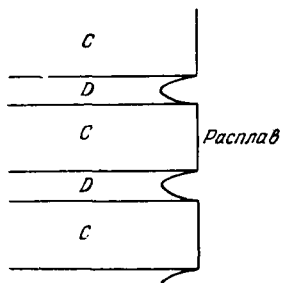


Рис. 233. Подавление образования кристаллов второй фазы при присадке третьего компонента

В последнем случае графит приобретает особое кристаллографическое (шаровидное или глобулярное) строение, которое не получило объяснения при нашем обсуждении. Строение графита крайне анизотропно. Он состоит из слоев, в которых атомы удерживаются ковалентными связями, а сцепление слоев создается ван-дерваальсовыми силами. Поэтому поверхность, параллельная базисной плоскости, т. е. самим слоям, должна обладать гораздо меньшей энергией, чем любая другая поверхность, которая пересекает слой. Особенность шаровидного строения заключается в

том, что поверхность раздела между графитом и окружающим его веществом повсюду параллельна базисной плоскости. Этого нельзя достигнуть без затраты энергии на изгиб базисных слоев (рис. 234, *а*), на образование границ между различно ориентированными частями глобули (рис. 234, *б*). По-видимому, сопутствующее шаровидным образованием уменьшение поверхностной энергии превышает ее расход на изгиб базисных слоев или возникновение подобных границ внутри глобули. Поэтому шаровидная частица является устойчивым образованием.

По механическим свойствам пластинчатые эвтектические сплавы, как правило, лучше своих структурных составляющих, если только какая-нибудь из них не настолько хрупкая, что и сам сплав становится хрупким. Однако сплавы эвтектического состава редко применяются там, где требуются хорошие механические свойства.

Для иллюстрации в табл. 33 механические свойства эвтектики олово — свинец сопоставлены со свойствами двух равновесных фаз.

Эвтектическая система неэвтектического состава. Рассмотрим процесс затвердевания сплава состава C_0 (рис. 235). Затвердевание начинается с образования фазы A состава S при температуре T_1 . Если предположить, что смешение происходит

ТАБЛИЦА 33. Механические свойства некоторых сплавов олова со свинцом

Состав	σ_s , кг/мм ²	σ_b , кг/мм ²	δ , %
Sn + 2,5% Pb	—	2,1	20
Pb + 20% Sn	2,6	4,1	16
Эвтектика	3,4	5,3	32

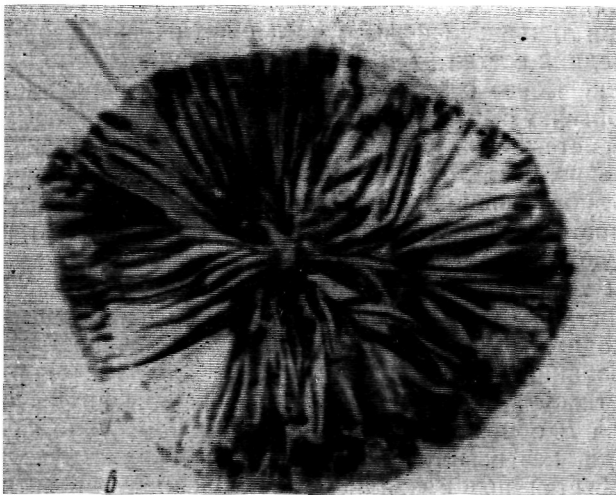
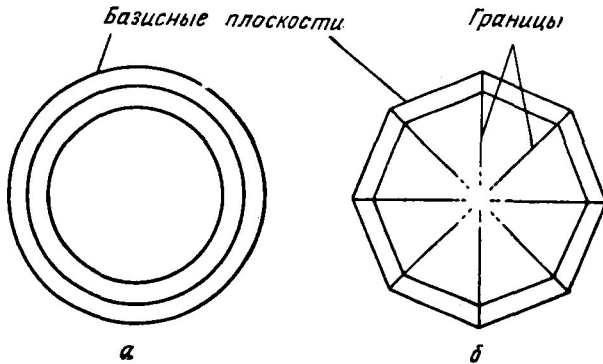


Рис. 234. Сфероидальный графит:

a — изогнутые базисные плоскости; *b* — наличие границ и ровных базисных плоскостей; *в* — микроструктура графитового шарика. $\times 250$

только диффузионным путем, то первичные кристаллы фазы А должны расти до тех пор, пока окружающая их жидкость не достигнет характеризуемых точкой *O'* состава и температуры,

при которых начинается образование зародышей фазы *B*. Первичные кристаллы в общем случае должны иметь дендритную форму, потому что в данных условиях возможно значительное концентрационное переохлаждение. Если начнется образование зародышей фазы *B* и если вся жидкость имеет одинаковую температуру, то состав жидкости изменяется от *C'* на поверхностях раздела дендритов фазы *A* с жидкостью до значения *C''*,

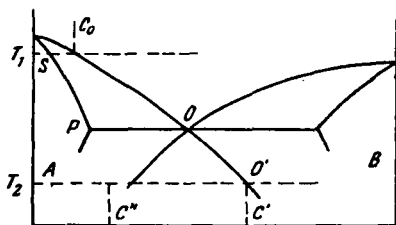


Рис. 235. Затвердевание эвтектической системы неэвтектического состава

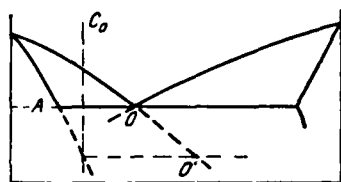


Рис. 236. Диаграмма состояния в случае разведенной эвтектики

ограничивающего степень переохлаждения при температурах ниже линии ликвидуса фазы *A*. *C''* может очень мало отличаться от *C'* и средний состав этой жидкости не будет точно эвтектическим. Тем не менее остающаяся жидкость затвердевает как эвтектика, обычно с небольшим отклонением от присущего эвтектической системе количественного соотношения двух фаз. Выше мы предполагали отсутствие температурного градиента. При наличии такого градиента явления развернутся в той же последовательности в любой части жидкости, которая приобретает подходящую температуру.

Если к тому времени, когда солидус фазы *A* достигнет исходного состава *C₀* (рис. 236), образования зародышей фазы *B* не происходит, то фаза *A* затвердевает устойчиво. В этом случае образования фазы *B* не происходит до тех пор, пока не будет достигнута конечная область ограниченной диффузии. Тогда фаза *B* образуется на заключительном этапе затвердевания, правда, без возникновения эвтектической структуры. Этот случай известен под названием «разведенной» эвтектики.

Надо отметить, что очень быстрое повышение содержания примеси в жидкости в самом конце процесса затвердевания (см. 6.5) может привести к тому, что эвтектический состав возникнет в небольшом остаточном ее объеме, даже если исходный состав относится к однофазной области, т. е. расположен на рис. 235 слева от точки *P*. Так, сплав алюминия с 5% Mg способен образовать твердую фазу эвтектического состава и эвтек-

тического строения. Диаграмма состояния этой системы воспроизводится на рис. 237; при равновесных условиях указанный сплав должен затвердевать задолго до того, как температура снизится до эвтектической (451°).

Перитектическая система. Типичной перитектической системой может служить система медь — олово, соответствующая часть диаграммы состояния которой изображена на рис. 238.

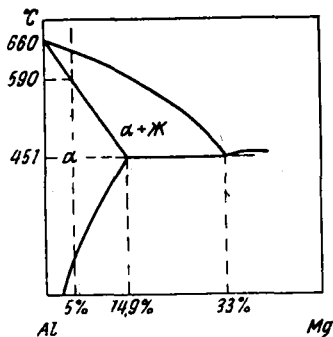


Рис. 237. Диаграмма состояния системы алюминий — магний

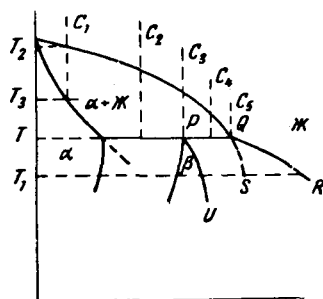


Рис. 238. Перитектическое превращение в системе медь — олово

Над перитектической температурой T жидкость находится в равновесии с α -фазой — твердым раствором олова в меди. При температурах ниже T β -фаза разной концентрации находится в равновесии с α -фазой и жидкостью. При равновесных условиях следствием охлаждения жидкости составов C_1, C_2, C_3 и C_4 до температуры T_1 должно быть образование твердых фаз, состоящих соответственно только из α -фазы, из α - и β -фаз, одной β -фазы и смеси β -фазы с жидкостью. При неравновесных условиях для определения результата затвердевания приходится всю последовательность явлений рассматривать подробно. Предположим, что диффузии в твердой фазе не происходит и что жидкость перемещается только посредством диффузии. Необходимые поправки в случае несоблюдения последней предпосылки выявятся сами по себе. Рассмотрим отдельно четыре случая.

1. Если сплав состава C_1 охладить до температуры T_2 , может начаться зарождение кристаллов α -фазы. Их рост сопровождается обогащением расплава оловом. Температура поверхности раздела понизится и состав образующейся α -фазы сместится вправо. Если не поддерживать резкого перепада температур, наступает концентрационное переохлаждение, со-

проводящееся образованием новых зародышей кристаллов α -фазы. В пространстве между кристаллами жидкость неуклонно обогащается оловом и может достичь состава C_5 . В этом случае возможно образование кристаллов β -фазы, и конечное твердое вещество состоит из двух фаз α и β .

Если степень концентрационного переохлаждения недостаточна для образования зародышей впереди фронта кристаллизации, то устанавливается равновесное состояние, при котором при температуре T_3 образуется α -фаза состава C_1 . Так продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто такое конечное состояние, когда жидкость у поверхности раздела и образующаяся твердая фаза начинают постепенно обогащаться оловом. Бета-фаза образуется только тогда, когда жидкость достигает состава θ .

2. Для исходного состава C_2 устойчивое состояние соответствует образованию обеих фаз α и β ; надо полагать, что одновременный рост этих фаз должен сопровождаться образованием структур, родственных эвтектическим.

3. В случае исходного состава C_3 можно достичь равновесного состояния, в условиях которого β -фаза образуется из жидкости состава Q у поверхности раздела. Перитектическая реакция на заключительной стадии затвердевания смещает состав вправо вдоль линии ликвидуса OR , так что последняя доля твердой фазы образуется при температуре ниже T_1 . Эта фаза имеет состав, отвечающий положению на линии PQ .

4. В жидкости состава C_4 на первых порах опять-таки образуется α -фаза. Образование β -фазы происходит в жидкости любого состава, содержащей второго компонента больше, чем это соответствует точке Q . Конечная структура состоит из первичных кристаллов α -фазы, окруженных β -фазой.

Принято говорить, что в перитектической системе при взаимодействии жидкости с первичной фазой образуется вторичная фаза. На самом же деле подобное взаимодействие возможно без диффузии в β -фазе только в самых ограниченных масштабах, а эта последняя фаза образуется на поверхности раздела между жидкостью и первичной фазой сразу же. Если затвердевание протекает очень медленно, первичная α -фаза при взаимодействии с жидкостью не должна превращаться во вторичную β -фазу. Таким образом, в большинстве случаев в перитектических системах первичная фаза длительно сохраняется, хотя она и неравновесная.

Как будет показано в гл. 8, диффузия в кристаллах протекает крайне медленно. Следовательно, процессы, которые зависят от диффузии в твердом состоянии, не могут заметно влиять на структуру, возникающую при обычных условиях затвердевания.

6.7. Структура, образующаяся при затвердевании

Хотя металлы и сплавы затвердевают в различной форме и при самых разнообразных условиях, все же рассмотренные нами общие основы позволяют объяснить образующуюся при затвердевании структуру и предсказать, какой она должна получиться. Эти соображения излагаются на первых порах применительно к случаю самой простой геометрической формы. Затем наши выводы будут распространены на условия, встречающиеся в разнообразной практике кристаллизации расплавленного металла.

Величина, форма и ориентировка кристаллов. Предположим, что расплавленный металл или сплав отливается в изложницу

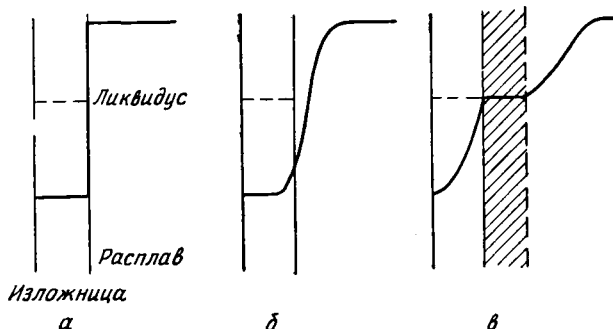


Рис. 239. Распределение температуры при затвердевании в изложнице

в виде параллелепипеда с квадратным основанием в условиях полного отсутствия какого-либо взаимодействия металла с изложницей. Предположим далее, что температура изложницы намного ниже температуры плавления металла. Тогда явления развиваются в такой последовательности.

Металл у стенок изложницы очень быстро остывает до температуры много ниже ликвидуса. Возникающее здесь переохлаждение достаточно для зарождения множества кристаллов, которые растут в виде дендритов, пронизывающих окружающую их жидкость. Распределение температуры сразу же после заполнения изложницы расплавленным металлом, пока еще температура не успела измениться, показано на рис. 239, а. Некоторое время спустя наружный слой жидкости несколько охладился, а стенки изложницы начали нагреваться. Распределение температуры в этом случае характеризуется рис. 239, б. Картина распределения температуры еще через некоторое время, когда в части объема жидкости образовались зародыши

и начался дендритный рост кристаллов в расплаве, уже остывшем до температуры ниже ликвидуса, представлена на рис. 239, в. Вероятнее всего зародыши образуются в действительности на стенах изложницы. На рис. 239, в заштрихована часть расплава, где уже возник каркас дендритных кристаллов, причем температура в этой области благодаря выделению скрытой теплоты плавления растущими кристаллами повысилась до температуры ликвидуса. По мере дальнейшей теплоотдачи дендритный каркас заполняется сплошной массой растущих кристаллов такой же ориентировки, как и ближайšie дендриты. Эти кристаллики обычно малы и расположены по направлению хаотично. Они образуют так называемую холодную зону структуры (корковую мелкокристаллическую зону. *Прим. пер.*). Когда отвод теплоты через поверхность осуществляется очень быстро, а объем расплавленного металла сравнительно мал, холодная зона может распространиться на весь этот объем.

В случае сплава соответствующего состава заполнение пространства между дендритами сплошной поликристаллической массой сопровождается концентрационным переохлаждением. Тогда кристаллики растут и дальше как дендриты. Те из них, оси дендритного роста которых почти перпендикулярны стенке изложницы (точнее говоря, изотермам), растут в условиях несколько меньшего переохлаждения по сравнению с кристалликами, оси которых наклонены больше. Поэтому границы между растущими кристаллами отклоняются по направлению от осей дендритного роста перпендикулярных изотермам (см. рис. 240). Отсюда следует, что рост всех прочих кристаллов постепенно подавляется, благодаря чему кристаллов становится все меньше, вырастают они крупнее и с более точной преимущественной ориентировкой. На рис. 241 изображены типичные кривые для сечения кристаллов и степени их разориентировки в функции расстояния от стенки изложницы. Особенностью преимущественной ориентировки кристаллов при подобном механизме затвердевания является перпендикулярное расположение осей дендритов по отношению к стенкам изложницы (см. 6.2).

Кристаллы, удовлетворяющие этому требованию, вырастают на большую длину с почти постоянным поперечным сечением и образует «область столбчатых кристаллов». Эта стадия процесса затвердевания ограничивается образованием зародышей новых кристаллов в остаточной жидкости, которое начинается тогда, когда концентрационное переохлаждение достигнет определенного значения, величина которого определяется эффективностью существующих катализаторов образования центров кристаллизации. Зарождающиеся на данной стадии кристаллы растут на первых порах в виде дендритного каркаса, после чего

затвердевание протекает путем продвижения через них сплошного фронта кристаллизации. Эти кристаллы имеют равноосную форму и располагаются по направлению хаотично. Заполненная ими область называется «равноосной». На рис. 242, а показано сечение слитка, в котором имеются все три области. Одна из интересных особенностей подобной структуры

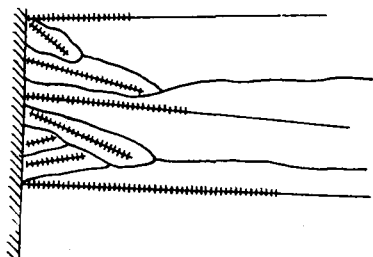


Рис. 240. Направление дендритного роста кристаллов при переходе из холодной зоны в область столбчатых кристаллов

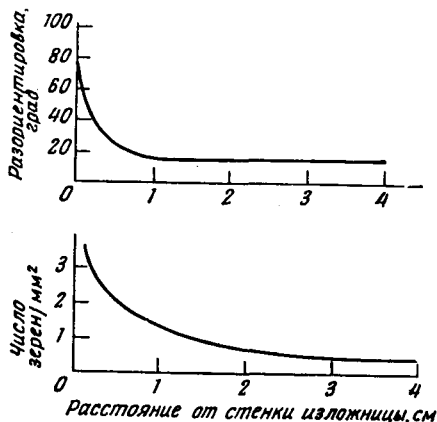


Рис. 241. Развитие преимущественной ориентации и величина столбчатых кристаллов

заключается в том, что по углам границы между столбчатыми кристаллами явно не перпендикулярны изотермам. Эта особенность объясняется тем, что границы между параллельно растущими дендритными кристаллами определяются направлением осей дендритов, а не направлением отвода теплоты.

В случае «чистого» металла концентрационное переохлаждение недостаточно для образования равноосных кристаллов, благодаря чему область столбчатых кристаллов простирается до самого центра сечения. Однако преимущественная ориентировка остается при этом неизменной, если только речь не идет о металлах очень высокой степени чистоты (подвергавшихся зонному рафинированию), потому что при несовершенной очистке дендритный рост подавляется не полностью. Структура слитка «чистого» металла изображена на рис. 242, б. Если же образуется вторая фаза, то структура слитка значительно усложняется. Проще всего дело обстоит тогда, когда такой фазы образуется мало. Так, например, бывает по углам межзеренных границ в области равноосных кристаллов.

Часто бывает желательно получить как можно более мелкозернистую структуру. Этого можно добиться: а) уменьшением

протяженности столбчатой области и б) приданием структуре в равноосной области максимальной мелкозернистости. Уменьшение протяженности области столбчатых кристаллов достигается тем, что берут сплав с большим расхождением между температурами ликвидуса и солидуса, или охлаждают расплав, чтобы как можно скорее создать требуемое концентрационное переохлаждение. Величина зерен зависит от числа существующих частиц-катализаторов зародышеобразования, их эффективности и скорости охлаждения.

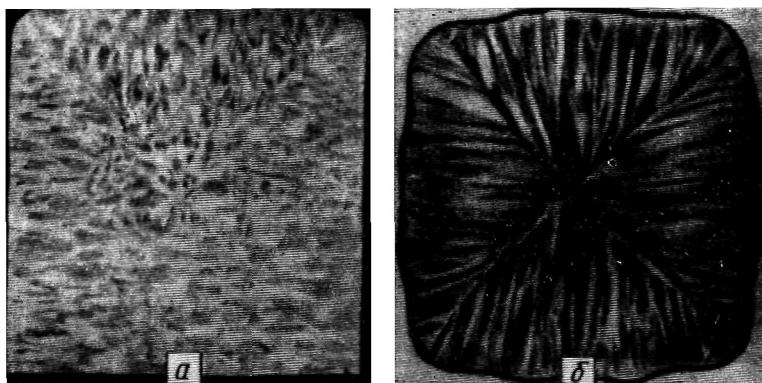


Рис. 242. Сечение слитков с равноосной (а) зоной и при ее отсутствии (б)

Влияние скорости охлаждения объяснимо, если предположить, что зародыши возникают не точно в одно и то же время либо потому, что они образуются при разной температуре, либо потому, что не вся жидкость в данный момент времени обладает одинаковой температурой. Несколько зародившихся первыми кристаллов растут до тех пор, пока не создаются условия для образования зародышей новых кристаллов. Если времени достаточно много, то они успевают вырасти настолько, что для дальнейшего зародышеобразования остается меньше частиц катализатора. С повышением скорости охлаждения большее число частиц успевает принять участие в зародышеобразовании; это происходит до тех пор, пока они не подавляются перемещающейся поверхностью других растущих кристаллов.

Предельный случай медленного охлаждения наблюдается при выращивании монокристаллов разными способами, когда создается такой температурный градиент, при котором расплав переохлаждается только в соседней с точкой роста кристалла области. В подобном случае любой потенциальный катализатор кристаллизации подавляется растущим кристаллом еще до

того, как охладится до температуры, при которой начинается образование зародышей.

Как установлено эмпирически, некоторые добавки к сплавам измельчают их структуру. Так действует, например, углерод в некоторых магниевых сплавах, и титан, по-видимому, образующий нитрид титана, в некоторых алюминиевых сплавах. Иногда таким путем удастся добиваться весьма существенного улучшения свойств сплавов. Представление о существующих на этом пути возможностях можно составить, сопоставив свойства магниевого сплава А292 для двух разных по величине зерна структур (табл. 34).

ТАБЛИЦА 34. Зависимость механических свойств литого магниевого сплава от величины зерна

Средний диаметр зерна, см	Предел прочности при растяжении кг/мм ²	Удлинение, %
0,011	28,5	10,6
0,094	21,8	4,5

Кроме того, достаточно достоверные данные свидетельствуют о возможности измельчения структуры за счет вибрации затвердевающего расплава. Неясно, объясняется подобное измельчение структуры повышением эффективности катализаторов зародышеобразования под действием колебаний или увеличением числа каталитических частиц или кристаллов, быть может, благодаря фрагментации растущих кристаллов.

6.8. Пористость

Одна из очень важных особенностей «структуры» образца металла или сплава — ее сплошность, т. е. отсутствие разрывов и дыр. Подобные дефекты способны возникать при затвердевании вследствие сокращения объема, которым сопровождается в большинстве случаев затвердевание металлов, или вследствие выделения на поверхности раздела растворенного в жидкости газа. Не исключено и одновременное действие этих двух факторов.

Усадка. Все металлы с плотной упаковкой атомов или решеткой объемцентрированного куба при затвердевании сокращаются в объеме. Многие же кристаллические вещества с полностью или частично ковалентной связью и координационным числом меньше 8 при затвердевании расширяются. Данные о подобном сокращении или расширении объема металлов при затвердевании были представлены в табл. 16. Сопоставление этих

данных с величиной объемного модуля упругости показывает, что изменение объема при затвердевании можно предотвратить только посредством приложения очень больших трехмерных растягивающих или сжимающих усилий. Например, для меди, которая при затвердевании сокращается в объеме примерно на 5%, требуется отрицательное давление свыше 70 000 ат, чтобы создать эквивалентное упругое растяжение. Отсюда следует,

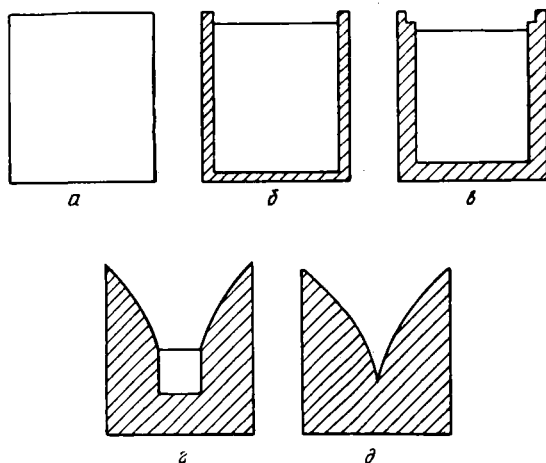


Рис. 243. Образование раковины при усадке

что предотвратить сокращение объема при затвердевании невозможно, если только речь идет не о сплаве с присущей ему специфической особенностью расширяться при охлаждении. Некоторые из так называемых «легкоплавких» сплавов при затвердевании несколько расширяются, чем пользуются при изготовлении из них державок и оправ, применяющихся при механической обработке деталей. Легкоплавкие сплавы с содержанием свыше 55% Вi при затвердевании расширяются. Таков, например, сплав, состоящий из 57% Вi, 17,3% Sn и 25,2% In, который плавится при 174 °С.

Простейший случай усадки наблюдается при затвердевании металла в изложнице той формы, которая показана на рис. 243. На этом рисунке схематически изображены последовательные стадии затвердевания. Усадочная раковина образуется в верхней части слитка. Размеры раковины зависят от степени вогнутости изотермической поверхности, соответствующей поверхности раздела фаз. В свою очередь эта изогнутость зависит от отношения количества тепла, отводимого вертикально, к его количеству, отводимому в горизонтальном направлении. Если

нет теплоотвода в боковом направлении, то изотермической поверхностью служит горизонтальная плоскость. В таком случае раковина не образуется и усадка проявляется как разность между исходным уровнем расплава в изложнице и конечной высотой слитка. Обычно теплоотвод в боковом направлении не предотвращают, но его влияние ослабляют подогревом верхней части слитка, чтобы поддерживать вертикальный температурный градиент и усиливать теплоотвод вниз.

Если металл затвердевает не только с боков и снизу, а и сверху, то образуется полностью закрытая усадочная раковина (рис. 244). Сочетание раковин обоих видов показано на рис. 245. Полости *A* и *B* образовались в результате разобширения расплава на этих участках с остальной его частью еще до затвердевания. Вследствие этого расплав не мог заполнить пустоты *A* и *B*, превратившиеся в скрытые в толще слитка раковины. В общем случае всякая жидкость¹, окруженная со всех сторон твердой фазой, должна при затвердевании образовывать пустоту. Это справедливо и для изложницы простой формы, показанной на рис. 243—245, и для изложницы более сложной формы.

Когда внутри слитка образуется равноосная область, вся она может быть заполнена дендритным костяком, возникшим благодаря взаимному проникновению и переплетению дендритов, которые берут начало из каждого центра кристаллизации. Как уже отмечалось, заключительная стадия затвердевания обусловлена теплоотдачей наружу. В этих условиях могут оставаться незатвердевшие островки жидкости с высоким содержанием примеси и, следовательно, с пониженной температурой ликвидуса. В конце концов они затвердевают с образованием усадочных пор.

С особым случаем усадочной пористости приходится встречаться, когда первоначально затвердевший слой расплавляется под воздействием сильно перегретого расплава. В этом случае расплав остывает при температурах ниже ликвидуса гораздо медленнее, чем при отливке в холодную изложницу. В итоге центров кристаллизации зарождается гораздо меньше, чем в

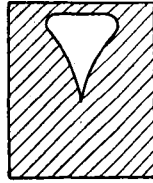


Рис. 244.
Полностью
закрытая уса-
дочная рако-
вина

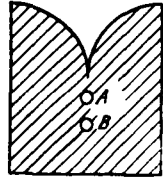


Рис. 245.
Раковина в
слитке

¹ Разумеется, для сплавов, сокращающих свой объем при затвердевании.
Прим. ред.

первоначальной холодной зоне. Возникающие отдельные кристаллы растут как дендриты, пространство между которыми заполнено расплавом с повышенным содержанием примеси и, следовательно, с пониженной температурой ликвидуса. При таких условиях температурный градиент мал и расплав между дендритами долго не затвердевает, благодаря чему дендриты проникают далеко в толщу слитка. Возникающее при усадке отрицательное давление может приводить к отсасыванию жидкости от поверхности внутрь междендритного пространства, оголяя весьма пористый поверхностный слой с отчетливо выраженной дендритной структурой.

Выделение газов. Во многих случаях газы растворяются в жидкости лучше, чем в твердой фазе. Поэтому газ можно уподобить примеси с коэффициентом распределения намного меньше единицы. Выделяющийся при затвердевании газ накапливается перед фронтом кристаллизации. Если газа выделяется очень много, то образуются газовые пузыри. Едва ли фронт кристаллизации можно считать хорошим катализатором зародышеобразования газовых пузырей, потому что между пузырьком и поверхностью твердой фазы существует поверхность раздела газ — твердая фаза с гораздо большей энергией, чем поверхность раздела между жидкостью и газом. Тем не менее газовые пузыри часто налипают на поверхность, по всей вероятности, в таких благоприятствующих этому местах, как межзеренные границы. Последующее поведение газового пузырька зависит от скорости перемещения фронта кристаллизации. Благодаря притоку диффундирующего из окружающей жидкости газа пузырек может настолько расшириться, что оторвется от поверхности, начнет всплывать вверх и вырвется наружу. Но он способен и застрять в уже затвердевшем металле и образовать здесь газовую пору. Газовые поры образуются и при химических реакциях в расплавленном металле, выделяющих газы. Не исключена вероятность и того, что прилипшие к поверхности затвердевшего металла пузыри будут увеличиваться в объеме повсюду, кроме места непосредственного соприкосновения с твердым телом. Если пузырек расширяется со скоростью, равной скорости перемещения фронта кристаллизации, то образуется цилиндрическое отверстие, ось которого перпендикулярна фронту кристаллизации. Такие вытянутые поры изображены в случае металла на рис. 246, а. В то же время на рис. 246, б воспроизводится снимок пористого льда, образовавшегося из воды, в которой содержалось много растворенного воздуха. Третья возможность возникает в том случае, когда фронт кристаллизации быстро перемещается и закрывает пузырек, застрявший в затвердевшем металле в виде сферического образования.

Усадка при выделении газов. Концентрация газа, необходимая для возникновения газовых пузырей, в условиях трехмерного растяжения жидкости (отрицательное давление) уменьшается. Такое отрицательное давление возникает в любом объеме «запертой» жидкости. При наличии в расплаве растворенного газа всегда нужно считаться с возможностью зарождения и роста газовых пузырей с тенденцией к образованию

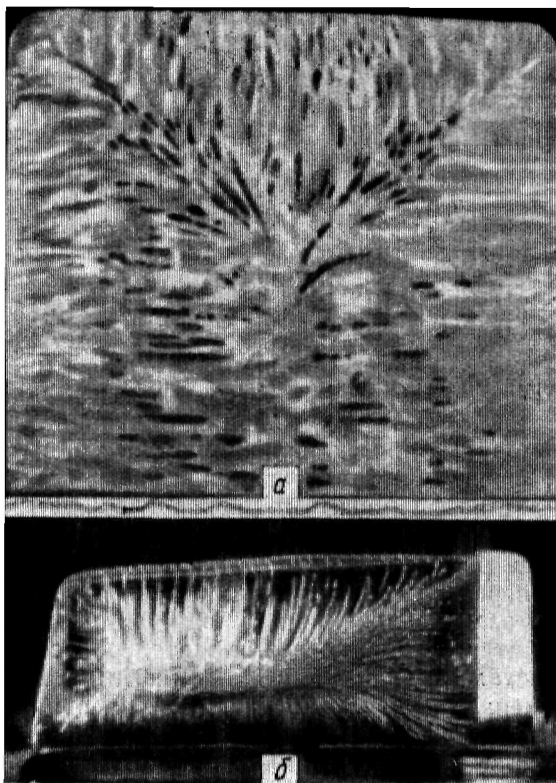


Рис. 246. Вытянутые газовые поры:
a — металл; *б* — лед.

внутренней усадочной пористости («карманов»). В подобных «карманах» может находиться расплав из междендритного пространства или его остатки, возникшие благодаря геометрическим особенностям затвердевания, как это было, например, в случае полостей *A* и *B* на рис. 245. Поэтому в порах может содержаться газ даже тогда, когда его содержание при отсутст-

вии трехмерного растяжения были недостаточным для образования пузырей.

При образовании газового пузыря в «запертом» расплаве возникает диффузия газа из расплава в этот пузырь. По всей вероятности, в таких областях «запертого» расплава другие пузыри не образуются и возникает единственная пора. При той же самой усадке при отсутствии газа пор должно образовываться тем больше, чем меньше их величина.

6.9. Ликвация¹

Обычно можно полагать, что сплав в жидком состоянии имеет однородный состав. Между тем в затвердевшем металле состав заметно меняется с переходом от одного участка к другому. Подобный процесс и неоднородность состава называют «ликвацией». Существует несколько разновидностей ликвации. И хотя в одном и том же слитке можно встретиться с ликвацией нескольких видов, ниже они рассматриваются отдельно.

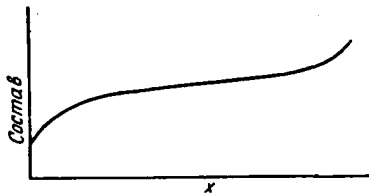


Рис. 247. Нормальная ликвация

Нормальная ликвация. Нормальная ликвация (ликвация по

слитку, или макроскопическая ликвация) — это прямое следствие того, что фронт кристаллизации при своем движении отгоняет примесь (с коэффициентом распределения $k < 1$) в центральную часть изложницы. Случай наипростейшей ликвации подобного рода рассматривался нами на стр. 262. В этом случае примесь перераспределяется так, как это показано на рис. 247. Нормальная ликвация наблюдается при росте кристаллов внутрь слитки, например в столбчатой области.

Внутрикристаллическая ликвация (segregation). Ликвация в более ограниченных масштабах наблюдается при росте равноосных кристаллов в сердцевинной части слитка. На первых порах состав растущих кристаллов отвечает составу исходной жидкости, но по мере обогащения жидкости, отгоняемой фронтом кристаллизации, примесь меняется и состав кристаллов. Поэтому с переходом от сердцевины к периферии таких кристаллов состав изменяется.

Дендритная ликвация. Когда кристаллы, столбчатые или равноосные, растут в виде дендритов, в них также должна

¹ Segregation, т. е. сегрегация — от латинского слова *segre*, означающего отделение (примесей от основной части сплава). Нами выбран как более употребительный термин «ликвация», являющийся синонимом сегрегации, хотя их иногда необоснованно трактуют различно. *Прим. пер.*

проявляться внутрикристаллитная ликвация, хотя форма ликвационной зоны определяется конфигурацией дендрита. Последняя капля жидкости, затвердевающей в пространстве между дендритами, содержит больше примеси, чем затвердевшая раньше жидкость. Это и есть дендритная ликвация (рис. 248), представляющая разновидность внутрикристаллической ликвации.

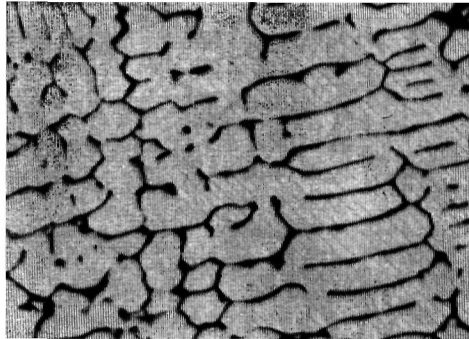


Рис. 248. Дендритная ликвация в сплаве железо — никель — лантан. $\times 335$

Обратная ликвация. Иногда бывает, что наиболее богатый примесью маточный раствор находится в самом наружном слое или непосредственно по соседству с наружной поверхностью.

Рис. 249. Обратная ликвация



О распределении примеси в таких случаях дает представление рис. 249. Подобная картина может создаваться вытеснением наружу жидкости с повышенным содержанием примеси из междендритного пространства, по всей вероятности, благодаря ее сжатию на таких участках, как *A* на рис. 250. Такая жидкость должна быть уже обогащена примесью, отгонявшейся растущими дендритами. Подобное оттеснение возможно только при дендритном росте столбчатых кристаллов.

С другим видом обратной ликвации приходится встречаться, когда капли жидкого металла с высокой концентрацией примеси выдавливаются в зазоры, иногда образующиеся между изложницей и поверхностью слитка. Такие зазоры возникают

вследствие неодинакового теплового сжатия материала изложницы и металла, а выдавленные капли, оказывающиеся на поверхности слитка, отсасываются наружу по мере ухода расплавленного металла от стенки изложницы. Они имеют общее с междендритной жидкостью происхождение, чем и объясняется повышенная концентрация в них примеси.

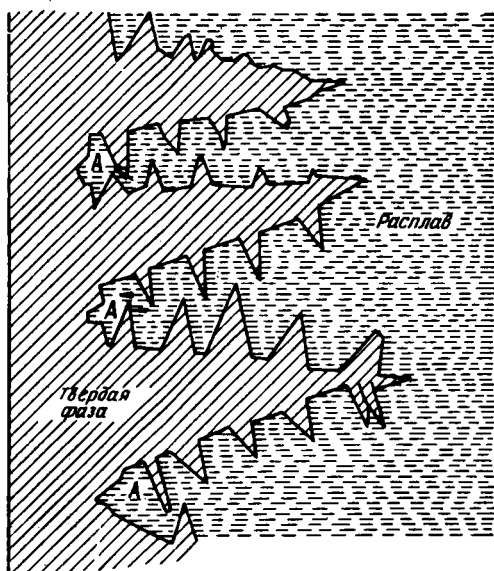


Рис. 250. Происхождение обратной ликвации

Ликвация по удельному весу (гравитационная). Иногда содержание примеси в верхней части слитка бывает больше или меньше, чем в нижней. По всей вероятности, это объясняется неодинаковой плотностью различных структурных составляющих. Никакой ликвации в жидкости до начала ее затвердевания не должно быть¹, но при затвердевании возможна двойная ликвация: во-первых, благодаря вертикальному перемещению обогащенного слоя впереди фронта кристаллизации вследствие разности плотностей (затвердевающий расплав отгоняет примесь, изменяя состав и плотность), во-вторых, благодаря всплыванию на поверхность или погружению на дно равноосных кристаллов, если по своей плотности они отличаются от окружающей их жидкости.

¹ Это не совсем точно. Практически встречаются расслаивающиеся (несмешиваемые) жидкости. *Прим. ред.*

6.10. Влияние условий теплоотвода

Как уже отмечалось, структура затвердевшего металла зависит от химического состава, скорости затвердевания и температурного градиента. Второй и третий из этих параметров процесса затвердевания определяются условиями теплоотвода, а последний зависит от объема, геометрии, температуры и тепловых свойств металла и изложницы, а также от сопротивления теплопередаче поверхности раздела металл — изложница. В общем случае нет уравнений, связывающих эти величины, но некоторое представление о характере взаимосвязи между ними можно составить.

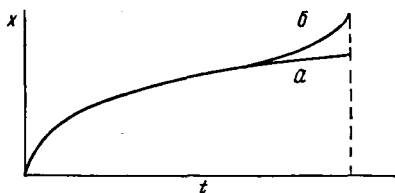


Рис. 251. Положение фронта кристаллизации в зависимости от времени:

a — изложница полубесконечной протяженности; b — изложница цилиндрической формы

Чистые металлы. Рассмотрим простейший случай — жидкий металл заливается в бесконечную цилиндрическую изложницу. В этом случае отвод тепла строго перпендикулярен стенке изложницы. Можно показать, что расстояние фронта кристаллизации от стенки возрастает пропорционально $t^{1/2}$, где t — время, отсчитываемое от момента начала затвердевания (кривая a на рис. 251). Если изложница имеет круглое сечение, то уменьшение радиуса фронта кристаллизации по мере его приближения к центру слитка сопровождается ростом скорости затвердевания согласно кривой b на рис. 251. В действительности эта скорость зависит от распределения температуры и свойств материалов. Повышение температуры жидкости (температура разливки) или изложницы (или использование изложницы с плохой теплопроводностью) понижает эту скорость. Анализ усложняется, если между изложницей и металлом возникает зазор. Это часто случается, если металл и материал изложницы неодинаково сокращаются в объеме при охлаждении. Образование подобных просветов понижает скорость затвердевания.

Сплавы. В случае сплавов задача приобретает еще большую важность, но усложняется, так как образование зародышей равноосных кристаллов зависит от степени переохлаждения незатвердевшей жидкости, а само переохлаждение связано с температурой продвигающейся поверхности раздела между дендритами и жидкостью, а также с температурным полем в жидкости. Надо полагать, что те же самые условия, при кото-

рых скорость перемещения поверхности раздела замедляется, должны способствовать расширению области столбчатых кристаллов.

6.11. Некоторые практические приложения

Имеются три главные области, в которых используется процесс затвердевания: 1) производство слитков и слябов, предназначенных для пластической деформации; 2) производство отливок, когда затвердевший металл используется без последующей деформации (это не исключает возможности его обработки резанием); 3) специальные области.

Слитки. Слитки изготавливают либо отливкой металла в изложницу, давая ему в ней затвердеть, либо «непрерывной разливкой», при которой металл доливают непрерывно, пока происходит затвердевание.

Поскольку слиток проходит последующую обработку давлением, «литая» структура в готовом изделии не сохраняется. Поэтому структура слитка более важна для самих процессов обработки, чем для качества готовой продукции. Наиболее важными характеристиками слитка считают сплошность его структуры (здоровый слиток) и отсутствие ликвации. Крупные поры вредны вследствие образования трещин при обработке давлением. Ликвация же ограничивает температуру горячей обработки давлением из-за наличия легкоплавких структурных составляющих и порождает неоднородность свойств готового изделия.

Наличие в слитке крупной усадочной раковины — нежелательное явление; прежде чем приступить к обработке такого слитка давлением, раковину приходится вырезать. Это сопряжено с дополнительными расходами по обработке и значительно сокращает выход годного. Образование усадочной раковины можно предотвратить, создав условия направленного затвердевания (снизу вверх). Большую пользу при этом дает «утепление верха», т. е. размещение в верхней части изложницы массы с большой теплоемкостью. Утепленную головку обычно изолируют для снижения скорости затвердевания. Такая головка предотвращает охлаждение полости изложницы сверху, благоприятствуя направленному затвердеванию. Второе назначение подобного утепления заключается в том, чтобы дольше сохранять расплав жидким, предотвращая тем самым образование усадочной раковины благодаря заполнению им образующейся области усадки.

Непрерывная разливка. Если предотвратить образование усадочной раковины, все же сохраняется опасность получения пористого слитка в равноосной зоне из-за «запирания» части расплава, сильно ограничивающего возможности «питания» на заключительной стадии затвердевания. Единственный надежный способ борьбы с этим — предотвращение образования области равноосных кристаллов. Этого можно добиться непрерывной разливкой, ослабляющей к тому же и ликвацию.

При непрерывной разливке расплавленный металл безостановочно заливают в водоохлаждаемую изложницу очень малой высоты, из которой водоохлаждаемый же слиток непрерывно подается вниз. Верхняя поверхность слитка образует как бы дно изложницы (рис. 252). Этим способом устанавливается устойчивое состояние, при котором почти полностью устраняется ликвация и образование усадочной раковины, а слиток обычно почти сплошь состоит из столбчатых кристаллов. Схватывание слитка с изложницей предотвращается усадкой металла при остывании. Слиток непрерывно подают вниз и периодически отрезают. Наружное охлаждение слитка и изложницы приводит к тому, что фронт кристаллизации имеет приблизительно форму параболы, как это показано на рис. 252. При правильном ведении процесса температурный градиент в жидкости настолько велик, что концентрационный переохладения не наступает и структура получается столбчатой. Поскольку межзеренные границы располагаются преимущественно перпендикулярно к фронту кристаллизации, образующиеся столбчатые кристаллы получают ориентировку, представленную на рис. 252. При идеальных условиях пористости не бывает, а ликвация возможна лишь в боковом направлении, причем в наружных слоях слитка содержится меньше всего примеси. Если ускорить вытягивание слитка, фронт кристаллизации сильно выгибается книзу и внутри слитка жидкость может сохраниться на уровне гораздо ниже донной части изложницы. В крайних случаях это может повести к застреванию жидкости, сопровождающемуся образованием пористости, или к ее прорыву через «корку». При высоких скоростях отливки требуется строгий контроль за температурой и другими условиями.

Дуговая плавка. Изложенные выше процессы применимы к металлам и сплавам, для которых можно подобрать подходящие огнеупорные материалы. Однако существуют такие металлы и сплавы, для которых не найдено подходящего огнеупора.

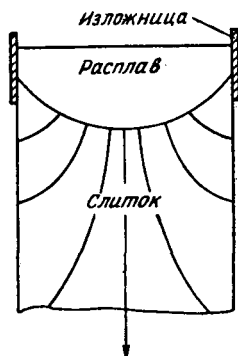


Рис. 252. Непрерывная отливка

К ним относятся титан и его сплавы. Слитки таких металлов обычно получают дуговой электрической плавкой; жидкий металл стекает в водоохлаждаемую изложницу (обычно медную из-за большой теплопроводности этого металла). Одна из задач дуги — поддерживать часть металла в изложнице в расплавленном состоянии, где стекающий металл сразу же сливается с еще незатвердевшим расплавом. Дугу можно поддерживать либо между прутком отливаемого металла (расходуемый электрод) и стенкой изложницы, либо между вольфрамовым или угольным (инертным) электродом и расплавом. Весь процесс обычно проводят в вакууме или в атмосфере инертного газа, потому что металлы, для отливки которых необходима дуговая плавка, энергично взаимодействуют с кислородом или азотом.

Вакуумная плавка. Установлено, что присутствие кислорода во многих сплавах в виде раствора или соединения вредно отражается на их свойствах. В связи с этим сплавы специального назначения приходится плавить и отливать в вакууме с тем, чтобы избежать загрязнения кислородом, а существующие примеси кислорода удалить.

Отливки. Для получения отливок расплавленный металл заливают в изложницу (форму) такой конфигурации, чтобы при извлечении из нее затвердевшего металла образовалось изделие нужной формы и требуемых размеров. Размеры изложницы должны быть больше размеров готового изделия на величину усадки *при затвердевании*. В случае меди эта усадка достигает 2%. Помимо полости, в которой происходит формирование изделия, изложница должна быть снабжена еще и каналом, по которому подается расплавленный металл (литник), и резервуаром для питания формы металлом по мере усадки металла внутри формы (прибыль). Литник и прибыль могут образовывать единый канал, но металл можно подводить и к нижней части полости формы, оставляя прибыль в верхней. В крупных формах или формах сложной конфигурации литник состоит из ряда каналов, подводящих металл на разных уровнях. Верхнюю часть литника обычно уширяют в виде чаши. Чаша, сам литник и каналы образуют литниковую систему.

Помимо устройства для подвода металла в форму, необходимо предусмотреть и устройство для отвода воздуха и других газов, первоначально заполняющих форму и выделяющихся при затвердевании металла. Газы могут уходить либо через стенки формы, если они обладают достаточной пористостью, либо через специальный выпор.

Формы конструируют так, чтобы избежать образования рыхлости и усадочных полостей с учетом факторов, рассматривавшихся в 6.7. Полностью устранить эти пороки можно только при

обеспечении постепенного затвердевания металла снизу вверх, чтобы прибыль затвердевала последней. Иногда это трудно осуществить, потому что в узком сечении металл затвердевает полностью раньше, чем в широком, в котором затвердевание начинается при той же температуре. В какой-то степени удается регулировать скорость охлаждения вставкой в стенки формы металлических вкладышей. Они отводят тепло быстрее, позволяя таким образом повышать местную скорость затвердевания.

Второе требование при конструировании форм состоит в том, чтобы избежать нагружения не вполне застывшего металла, внутри которого еще остается какое-то количество незатвердевшего расплава. Деформация такого металла может привести к «горячему надрыву» с образованием между затвердевшими участками пустоты, которая не заполняется расплавом.

Способность разных сплавов к отливке далеко не одинакова. Важную роль при этом играет интервал затвердевания (т. е. разность температур ликвидуса и солидуса). Сплав с большим интервалом затвердевания подвержен значительной ликвации и пористости.

Другая важная характеристика — «жидкотекучесть» сплава. Она определяет способность расплавленного металла хорошо заполнять форму сложной конфигурации. Жидкотекучесть зависит отчасти от величины интервала затвердевания, отчасти от вязкости жидкого металла.

Формы делятся на разовые, т. е. служащие для изготовления одной отливки, и постоянные. Формы разового применения бывают песчаными или корковыми.

Литье в песчаные формы. Песчаная форма состоит из двух частей, каждая из которых формуется по модели соответствующей половинки изделия нужной конфигурации. Обязательным требованием является возможность извлечения каждой части модели из формы. Стержни, тоже песчаные, предназначены для образования в отливках пустот или углублений вместо деталей, которые нельзя отлить при данном способе.

Литье по выплавляемой модели. Модель, включающую литниковую систему, изготовляют из воска или иного легкоплавкого материала. Затем воск погружают в суспензию из керамики, которая оседает на стенках модели, образуя полностью требуемую форму. После выплавления воска образуется полость, подлежащая заливке расплавленным металлом. Форму перед заливкой надлежащим образом высушивают.

В рассматриваемом способе и модель, и форма разрушаются. Поэтому необходимо обеспечить возможность простого и точного изготовления моделей. Это достигается подачей жидкого воска (модельной смеси) в постоянную стальную форму, со-

стоящую из двух разъемных частей. Здесь действуют по сути дела те же ограничения, что и при литье в песчаные формы, а именно обеспечение возможности извлечения частей модели из формы. Правда, соединением восковых деталей гораздо проще создать модель сложной конфигурации. Литье по выплавляемой модели, называемое иногда «прецизионным», позволяет изготавливать отливки с точностью размеров до 0,1% и с хорошей поверхностью. При наличии подходящих формовочных материалов этим способом можно отливать весьма тугоплавкие сплавы. Изготавливаемые модели должны быть достаточно пористыми для возможного удаления газов.

Литье в корковые формы. Другой способ изготовления разовых керамических форм заключается в облицовке модели путем нанесения на нее ряда тонких слоев облицовки и многократным погружением модели в суспензию с промежуточным просушиванием. Последующая технология аналогична операциям при литье по выплавляемой модели.

Литье в постоянные формы. Постоянные формы изготавливают из металла, как правило, из стали. Ими пользуются в тех случаях, когда масштабы производства отливок окупают расходы на изготовление постоянных форм. Более высокая теплопроводность металлических форм по сравнению с песчаными способствует более быстрому охлаждению металла и, следовательно, образованию мелкозернистой структуры с улучшенными механическими свойствами. Поверхность отливки при литье в постоянные формы получается лучше, а припуски меньше, чем при отливке в песчаные формы. Если отливку вести под давлением, то сечения отливок могут быть гораздо меньше. Кроме того, такой способ литья отличается высокой производительностью.

Специальные операции с расплавлением. *Сварка и пайка.* Все операции по сварке расплавлением и пайке твердыми или мягкими припоями предполагают расплавление металла в определенном объеме, его схватывание с соединяемыми деталями и последующее затвердевание. При сварке расплавленный металл по составу либо не отличается от соединяемых деталей, либо родственен им. Частично расплавляют либо одну из соединяемых деталей (иногда обе одновременно), либо специальный наполнитель (присадочный материал). Нагрев осуществляют либо от генератора электроэнергии (сварка сопротивлением, дуговая сварка), либо пламенем внешнего источника.

Последующее затвердевание происходит за счет поглощения теплоты соседним холодным металлом. Обычно оно протекает очень быстро; иногда его целесообразно замедлять, регулируя подогрев. Много трудностей при сварке создают высокие напряжения, возникающие при местном нагреве и охлаждении

куска металла. Быстрое затвердевание при сварке расплавленного металла иногда делает его недостаточно пластичным для противодействия возникающим при охлаждении напряжениям, вследствие чего металл растрескивается по месту сварки. К настоящему времени разработана такая технология сварки, которая сводит к минимуму эти нежелательные последствия.

Пайка твердыми и мягкими припоями представляет процесс соединения деталей более легкоплавким металлом или сплавом иной природы. Твердыми припоями называются такие металлы или сплавы, которые плавятся при температуре не ниже 425°. В противном случае припой называют мягким. Поскольку наполнитель имеет иную природу, чем соединяемые части, задача их соединения не может решаться автоматически, как при сварке, в случае которой соединяемые части частично плавятся в месте соединения. Во многих случаях, например при пайке стали мягким свинцовооловянным припоем, надежное сцепление достигается образованием на поверхности стали промежуточной фазы системы олово — железо. Этого нельзя добиться, если поверхность стали покрыта окисной пленкой. Главное назначение используемых при пайке флюсов и состоит в растворении такой пленки и предотвращении ее нового образования.

Покрyтия. Повсеместно распространен способ нанесения на поверхность стали слоя олова, цинка или алюминия ее погружением в расплавленный металл. Эффективность горячего погружения зависит от образования действительно сплошной тонкой пленки расплавленного металла и последующего ее затвердевания в виде слоя одинаковой толщины. Успешность процесса определяется таким регулированием температуры, при котором затвердевание начинается тогда, когда на поверхности образовалась пленка жидкого металла достаточной и повсюду одинаковой толщины. При производстве жести количество жидкого олова и равномерность его распределения по поверхности регулируют валками, через которые пропускают листовую сталь, подаваемую непосредственно из бака с жидким оловом.

При другом способе покрытие наносят на поверхность разбрызгиванием по ней жидкого металла. Капли из струи жидкого металла при ударе о поверхность растекаются по ней и затвердевают в виде более или менее сплошного слоя. Интересно, что этим способом удается довольно успешно наносить покрытия на поверхность быстро окисляющихся на воздухе металлов.

6.12. Гальваностегия

Процесс электролитического осаждения предполагает образование на катоде твердого металла из ионов в растворе, убыль

которых восполняется растворением металла анода¹. Осаждаемый металл находится в растворе в виде анионов, т. е. положительных ионов. Когда положительный ион попадает на катод, он нейтрализуется, присоединяя один или несколько электронов, и образует металлический атом, который включается в решетку существующего кристалла или принимает участие в зарождении нового кристалла. Разность потенциалов между катодом и соседним анодом при осаждении называется «потенциалом простого осаждения». При зарождении нового кристалла этот потенциал должен быть выше, чем при росте существующего. Его величина зависит также от плотности тока, как это показано на рис. 253. Количество осаждаемого металла связано определенным образом с силой проходящего электрического тока. В идеальных условиях



Рис. 253. Потенциал осаждения в зависимости от плотности тока

эта взаимосвязь выражается законом Фарадея (на каждые 96 000 кулонов электричества осаждается 1 г экв металла), но в большинстве случаев часть тока расходуется на выделение водорода у катода, так что металла осаждается гораздо меньше, чем это следует из закона Фарадея.

Важную роль при электролизе играют два параметра. Одним из них является «кроющая способность», характеризующая однородность образующегося на катоде осадка в зависимости от разного удаления его частей от анода и их расположения по отношению к нему. Эмпирически установлено, что по своей кроющей способности электролиты различаются. Вторым параметром является однородность или равномерность осадка в «микромасштабе», чем определяется блеск и гладкость покрытия. Как установлено эмпирически, блеск покрытию часто придают добавки органических коллоидов, например клея. Наиболее грубое покрытие выявляет признаки дендритного происхождения.

Когда в электролитической ванне находятся два металла, их иногда удается осаждать одновременно с образованием на катоде слоя их сплава. Как правило, при совместном осаждении металлов образуются твердые растворы, хотя существуют некоторые доказательства возможности непосредственного образования и промежуточных фаз.

¹ Это обязательно; электролитическое осаждение возможно и при не-растворимом аноде. *Прим. ред.*

6.13. Выращивание кристаллов из газовой фазы (пара)

Как доказано теоретически, при выращивании кристалла из парообразного состояния или разбавленного раствора его свойства чрезвычайно сильно зависят от структуры. Когда поверхность кристалла представляет собой плоскость с идеальной плотной упаковкой атомов, для образования нового слоя требуется большая плотность атомов на поверхности. Это условие выполняется только в том случае, если окружающая кристалл фаза либо имеет большую

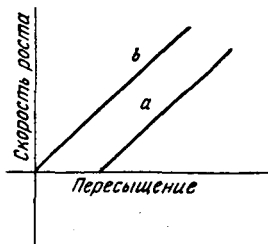


Рис. 254. Скорость роста кристаллов из парообразного состояния

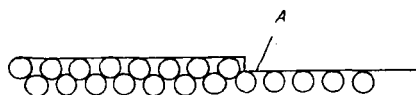


Рис. 255. Ступенчатый рост кристаллов из парообразного состояния

плотность (расплавленный металл), либо сильно пересыщена (для пара и раствора).

Теоретически скорость роста кристалла в направлении, перпендикулярном такой поверхности, должна быть связана со степенью пересыщения зависимостью, характеризуемой кривой *a* на рис. 254. Однако, как показывают опыты, эта зависимость часто фактически отражается кривой *b*. Это расхождение между теорией и экспериментом устраняется следующим образом. Скорость роста на поверхности, на которой существует ступенька роста (рис. 255), должна соответствовать кривой *b* по той простой причине, что отдельные атомы присоединяются к кристаллу в точках, подобных точке *A* (рис. 255), без образования нового слоя. Если бы кристалл был идеальным, то ступенька вскоре достигла бы края кристалла и ее рост должен был бы в этом случае прекратиться. Но как показал Франк, если винтовая дислокация выходит на поверхность, о которой идет речь, тогда должна существовать *постоянная* ступенька. Схематически это изображено на рис. 256, где верхняя поверхность *ABCD* представляет собой рассматриваемую грань кристалла. Винтовая дислокация *RS* создает ступеньку *STU*. Присоединение атомов к этой ступеньке вызывает лишь ее перемещение, а не заполнение. Ступенька «закреплена» в точке *S*. Если все точки ступеньки, кроме точки *S*, перемещаются с одинаковой скоростью, то ступенька превращается в спираль. Наблюдение

спиралей на поверхностях кристаллов, выращенных из пара или раствора, убедительно подтверждает справедливость этой теории. Одна такая спираль показана в качестве иллюстрации на рис. 257.

Винтовые дислокации не создают никаких затруднений в практике осаждения металлов из пара. Осаждением металла конденсацией пара пользуются при получении весьма тонких пленок для отражателей. Кроме того, этот процесс лежит в основе дистилляционной очистки некоторых металлов.

Осаждение тонких пленок тугоплавких металлов обычно производят в глубоком вакууме. Первая стадия такого процесса — испарение металла. Это часто осуществляют, закрепляя небольшой кусок проволоки на вольфрамовой нити, накаливаемой до

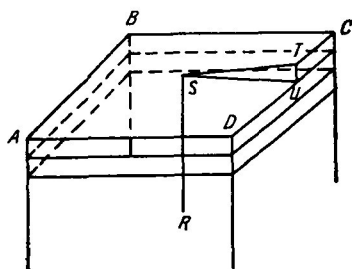


Рис. 256. Ступенька, образующаяся при выходе на поверхность винтовой дислокации

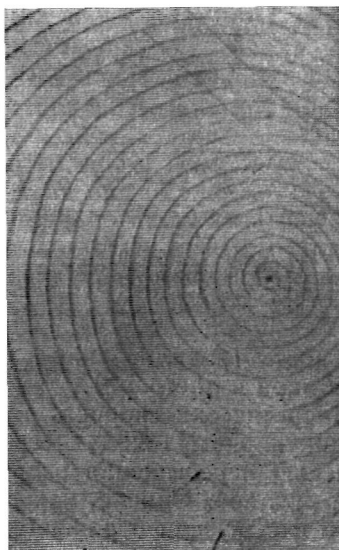


Рис. 257. Спираль роста на карбиде кремния. $\times 60$

высокой температуры. Тогда пар осаждается на всякой подходящей поверхности. В этих условиях поверхность получается гладкой и блестящей.

Процесс дистилляции обычно проводят в атмосфере инертного газа. Получающийся при этом осадок, имеет, как правило, гладкую поверхность, но встречаются осадки и дендритного происхождения. Это зависит, по всей вероятности, от скорости осаждения и давления инертного газа. Как и в случае затвердевания, росту дендритов при дистилляции явно благоприятствует положительный градиент пересыщения.

Металлы в твердом виде можно получать и разложением паров их соединений. Этим пользуются для очистки титана и некоторых других металлов. Основу процесса Ван Аркеля обра-

зует разложение йодида титана на раскаленной поверхности, на которую титан осаждается в металлическом виде.

Рост металлических «усов» определенных разновидностей также вызывается разложением подходящего соединения. Конденсация носит избирательный характер и происходит только на «верхушке» усов. Это явление можно увязать с рассмотренным выше механизмом образования дислокаций.

6.14. Плавление

Сущность процесса плавления понять легче, чем процесса затвердевания, по двум причинам. Во-первых, для плавления не требуется образования зародышей, потому что существующую поверхность раздела между твердой и паровой фазами (или между твердым веществом и окислом) можно без увеличения запаса энергии заменить совокупностью поверхностей твердая фаза — жидкость и жидкость — пар (или жидкость — окисел). Поэтому плавление на поверхности твердого тела начинается сразу же, как только оно нагревается до температуры плавления. Некоторый перегрев необходим лишь для того, чтобы расплавление кристалла началось внутри него, но этот вопрос практического значения не имеет. Вторая причина того, почему плавление — относительно простой процесс, заключается в том, что продукт расплавления (жидкость) имеет строение, которое не зависит от условий его образования. Кроме того, перед расплавлением почти никакого перераспределения химических веществ в твердой фазе не происходит, в связи с чем большая часть трудностей, возникающих при затвердевании, на плавление не распространяется.

6.15. Растворение

Удаление металла с твердой его поверхности при температурах ниже температуры солидуса происходит путем растворения, в результате которого удаляемые ионы металла переходят в раствор в соседнюю жидкую фазу. Движущей силой реакции растворения могут быть силы либо химической природы, в случае чего свободная энергия системы уменьшается благодаря растворению части твердого тела, либо электрохимической природы, когда необходимая для повышения запаса свободной энергии работа производится электрическим током от внешнего источника. Надо отметить, что даже в том случае, когда действительный механизм удаления металла имеет электрохимическую (гальваническую) природу, как это на самом деле часто и бывает, движущая сила имеет химическую природу, если реак-

ция протекает без подвода энергии от внешнего источника. Интересующие нас процессы удобно подразделить на три следующие категории:

- 1) растворение в жидких металлах;
- 2) растворение в водных средах без внешней движущей силы (коррозия);
- 3) растворение в водных средах под действием внешней движущей силы (электрополирование).

Растворение в жидких металлах. Эту проблему, привлекающую к себе все больше внимания в связи с использованием жидких металлических теплоносителей в атомных реакторах,

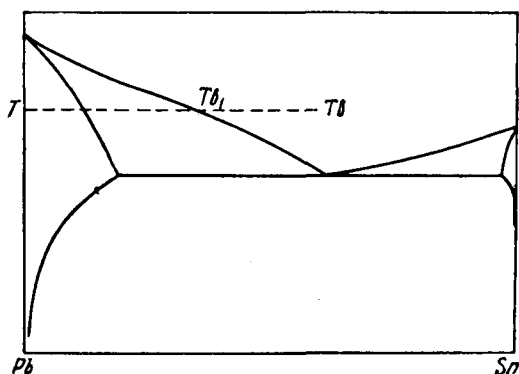


Рис. 258. Растворение твердого металла в жидком сплаве

можно подразделить на две части в зависимости от того, образуется или не образуется на поверхности раздела промежуточная фаза.

Случай, когда промежуточной фазы не образуется. Типичный пример системы, в которых промежуточной фазы при растворении в жидком металле не образуется, представлен на рис. 258. В этом случае твердый свинец соприкасается с жидкостью состава $Tв$ при температуре T . Установлено, что при отсутствии конвекции и иного движения в жидкости процесс определяется скоростью, с которой растворяющийся или расплавляющийся на поверхности свинец проникает путем диффузии в самые отдаленные слои жидкости. Установлено также, что, если жидкость достаточно энергично перемешивать, то общую скорость процесса расплавления при температуре реакции определяет скорость растворения. Величина движущей силы реакции зависит от разности фактической концентрации и состава, соответствующего температуре ликвидуса $Tв$.

Встречаются случаи, когда жидкость разъедает металл избирательно, по межзеренным границам. Неясно, происходит ли это при всяком отсутствии внутренних напряжений или представляет собой особый случай коррозии в напряженном состоянии. Так разъедаются, например, латунь и алюминий ртутью и некоторые стали жидким оловом.

Случай, когда образуется промежуточная фаза. От образования промежуточной фазы, нерастворимой в жидкости, движущая сила реакции не изменяется. Такова, например, система серебро — литий, один угол диаграммы состояния которой дан на рис. 259. Если кусок серебра поместить в жидкий литий при температуре T , то на нем немедленно образуется слой соединения серебра с литием. Это еще не будет равновесным состоянием, при котором все количество второго компонента уже израсходовано на образование соединения. Однако скорость образования этого соединения ограничивается скоростью, с которой атомы серебра и лития приходят в соприкосновение друг с другом путем диффузии в обоих направлениях через слой соединения. Одновременно жидкость растворяет это соединение, потому что между ними еще не установилось равновесие. Скорость такого растворения, вероятно, определяется скоростью диффузии серебра в жидком литии.

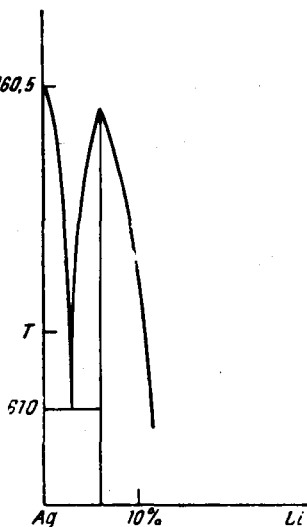


Рис. 259. Взаимодействие твердого металла с жидким оплавом

Более сложное положение создается вследствие образования подобного соединения в том случае, когда соединяющийся с жидкостью элемент присутствует в гораздо меньшем количестве, чем это было в только что рассмотренном случае. Слой подобного соединения может оказаться весьма устойчивым и способным намного снизить скорость растворения.

Если бы температура всей системы твердая фаза — металлический расплав стала одинаковой и постоянной, то дальнейшее растворение прекратилось бы, раз уже установилось равновесие. Однако применение жидких металлов в качестве теплоносителей предполагает, что разные части системы нагреются в разной степени, причем в таких условиях равновесия между всеми точками системы не может быть, потому что линия ликвидуса на всем своем протяжении наклонена под тем или

иным углом к оси абсцисс. Поэтому всегда необходимо считаться с тем, что при более высоких температурах твердый металл должен переходить в раствор и осаждаться из раствора в менее нагретых частях системы. Надежность действия такой системы зависит от подавления осаждения в большей степени, чем от предотвращения растворения. Все данные говорят в пользу такого решения, потому что процесс осаждения обычно зависит от зародышеобразования, тогда как для растворения этого не требуется.

Растворение в водных средах. Установлено, что в большинстве случаев непосредственное растворение металлов в жидкостях практического значения не имеет. Более важны процессы, при которых определенную роль играют локальные гальванические пары. Поэтому имеет смысл подробнее остановиться именно на таких случаях.

Электрохимический потенциал. Если какой-либо металл или сплав погрузить в токопроводящий водный или иной раствор, то положительные ионы будут переходить в раствор до тех пор, пока возникшая электродвижущая сила (э. д. с.) не окажется достаточной для предотвращения дальнейшего растворения. Чтобы измерить эту э. д. с., нужно воспользоваться вторым электродом (тоже в растворе). Результаты измерений дают разность между потенциалами растворения двух электродных материалов по отношению к данному раствору. В качестве эталона принято пользоваться «водородным электродом». В табл. 35 указаны электрохимические потенциалы ряда металлов в водном растворе, считая водородный электрод нулевой точкой. Если два металла погрузить в один и тот же электролит, то между ними создается напряжение, равное разности их соответствующих относительных потенциалов.

ТАБЛИЦА 35. Электрохимические потенциалы некоторых металлов

Металл	Нормальный электродный потенциал e	Металл	Нормальный электродный потенциал e
Цезий	-3,0	Железо	-0,44
Литий	-3,0	Кадмий	-0,40
Калий	-2,9	Никель	-0,25
Кальций	-2,9	Молибден	-0,2
Натрий	-2,7	Олово	-0,14
Магний	-2,38	Свинец	-0,13
Титан	-1,75	Водород	0,00
Бериллий	-1,70	Медь	+0,52
Алюминий	-1,67	Ртуть	+0,80
Уран	-1,40	Платина	+1,2
Цинк	-0,76	Золото	+1,4
Хром	-0,56		

Если два таких разнородных металла, как цинк и медь, погрузить в воду, загрязненную примесями в такой степени, что она приобрела достаточную проводимость, то между этими металлами возникает разность потенциалов, хотя почти никакой химической реакции при этом не идет, если между металлами не установлен электрический контакт. Если же эти металлы соединить проводником, то через образовавшуюся электрическую цепь потечет ток. Сила этого тока определяется по закону Ома и поэтому зависит: а) от величины э. д. с. и б) сопротивления цепи. Э. д. с. создается разностью потенциалов двух металлов в растворе за вычетом «обратной э. д. с.», обусловленной водородом, а сопротивлением в этом случае служит общее сопротивление всей цепи. На первых порах обратной э. д. с. не существует, причем ток протекает через электролит следующим образом.

На рис. 260 изображен элемент, в котором цинк переходит в раствор в виде положительных ионов, оставляя на цинковом электроде избыток электронов. Избыток положительного заряда в растворе компенсируется поступлением положительно заряженных ионов водорода на медный электрод. Ионы водорода приобретают с медного электрода количество электронов, достаточное для того, чтобы нейтрализоваться в электрическом отношении. Поэтому внешний ток представляет собой поток электронов от цинка к меди, а это означает, что ток течет от меди к цинку. Все ионы водорода, скопившиеся у поверхности медного электрода, создают обратную э. д. с., уменьшая общую э. д. с. элемента. Второе проявление сплюснения ионов водорода у поверхности меди — повышение сопротивления цепи. «Поляризация» элемента, таким образом, ослабляет ток и в связи с этим уменьшает скорость ухода цинка с цинкового электрода. Количество цинка, перешедшего в раствор, определяется вторым законом Фарадея, который гласит, что для переноса электрохимического эквивалента требуется 96 688 к электричества. Утрата цинка электродом, являя собой пример коррозии, которая наблюдается всегда, как только два металла с разными электрохимическими потенциалами погружены в электролит и соединены между собой проводником.

Рассмотренный выше вид электрохимической (гальванической) коррозии доступен пониманию легче коррозии иных видов. Однако существуют и другие источники э. д. с., помимо общего напряжения между двумя химически разнородными электродами. Подобная э. д. с. способна возникать по следующим причинам:

1) вследствие разницы химического состава, обусловленной ликвацией примесей или присутствием неодинаковых фаз;

- 2) из-за неодинаковой ориентировки кристаллов;
- 3) вследствие разной степени деформации, возникшей под действием нагрузки или внутренних напряжений;
- 4) из-за непостоянства состава электролита.

Отсюда следует, что разные части одного и того же куска металла способны создавать э. д. с., которая вызовет гальваническое корродирование одной из этих частей. Другой важной

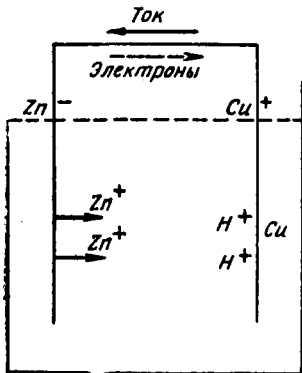


Рис. 260. Гальванический элемент

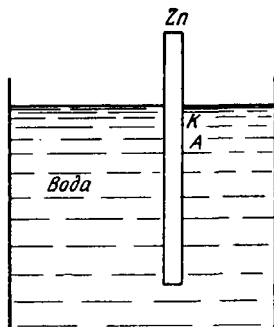


Рис. 261. Гальванический элемент, образующийся благодаря различной аэрации

причиной возникновения э. д. с. является неоднородное содержание кислорода в электролите. Погрузим частично цинковую пластину в воду (рис. 261). Содержание кислорода в воде непосредственно под поверхностью выше, чем в более глубоких слоях. Этим объясняется катодное действие цинка на данном участке по отношению к той части пластины, которая погружена глубже. Поэтому цинк в точке *A* будет действовать уже как анод, благодаря чему создается коррозионный ток. Металл в точке *A* будет переходить в раствор, а в точке *K* начнет выделяться водород. Более обильное снабжение кислородом в точке *K* должно приводить к окислению водорода, предотвращающему поляризацию. Это должно ускорять коррозию, хотя в данном случае имеется лишь один металл.

Подобный процесс вызывает образование коррозионных каверн, что показано на рис. 262. По мере углубления каверны разность концентрации кислорода в электролите возрастает, поскольку кислород поступает посредством диффузии через электролит.

Ингибиторы коррозии. Поскольку для электролитической коррозии требуется наличие *анода* и *катода*, ее можно предотвратить, подавив либо анодное, либо катодное действие. Анодную реакцию можно ослабить или свести на нет применением

ингибиторов коррозии, образующих нерастворимый продукт коррозии. Иногда для создания нерастворимых пленок на железе, магнии и других металлах пользуются добавками хроматов. Правда, в этом случае создается опасность того, что если пленка образуется не на всем аноде, а только на части его, то на незащищенном участке коррозия будет протекать

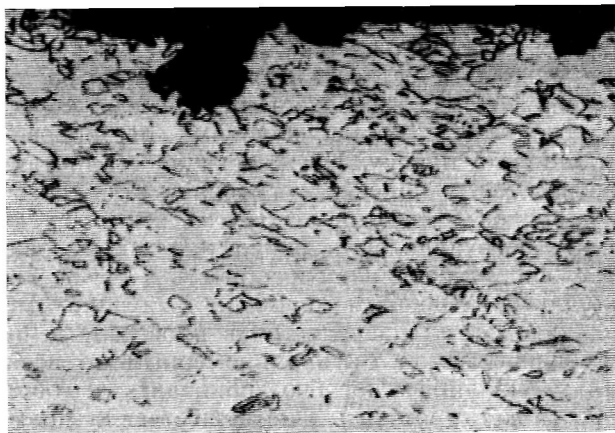


Рис. 262. Разрез через коррозионную каверну в латуни.
×146

быстрее. Катодные ингибиторы коррозии предназначаются для предотвращения доступа кислорода, который вызывает деполяризацию.

Протекторная (катодная) защита. На практике широко пользуются способом защиты какой-либо важной в функциональном отношении металлической детали другим более электроположительным металлом. Оцинкованное железо (точнее сталь) обладает хорошей коррозионной стойкостью благодаря цинку, который выполняет по отношению к железу роль анода и корродирует сам, защищая его от коррозии. Надо отметить, что жсть (железо с покрытием из олова) представляет собой коррозионностойкий материал только потому, что олово образует почти сплошное покрытие на металле. Олово служит катодом по отношению к стали и поэтому само избирательно корродирует, если эти два металла образуют гальваническую пару.

Защита «изоляцией». Наиболее очевидный способ защиты от коррозии — предотвращение попадания на металл электролита, чего с тем или иным успехом можно добиться нанесением слоя краски и других неметаллических покрытий. Вторая воз-

возможность заключается в защите металла или сплава, не обладающего коррозионной стойкостью, другим более стойким металлом. Например, многие из наиболее прочных алюминиевых сплавов очень быстро корродируют, видимо, вследствие присущей неоднородным сплавам неоднородности. Часто их защищают путем нанесения на них тонкого поверхностного слоя гораздо более чистого алюминия (алитирование).

В ряде случаев образующаяся естественным путем на многих металлах и сплавах окисная пленка хорошо защищает их от коррозии, пока она остается целой. Например, алюминий обладает очень хорошей стойкостью против коррозионного действия многих сред, кроме щелочных растворов, которые растворяют окисную пленку. Нержавеющая сталь также очень хорошо противостоит коррозии, утрачивая эту способность в растворах хлоридов и некоторых других веществ, где пленка окиси хрома, образующаяся в окислительных условиях, либо растворяется, либо утрачивает способность к регенерации.

Виды коррозии. Ущерб от коррозии в большой мере зависит от того, как металл разъедается в пространственном отношении: разъедание может быть равномерным по всей поверхности детали; оно либо способно приводить к образованию каверн, либо может протекать преимущественно по межзеренным границам или вдоль сварных швов и т. д. По этой причине иногда опасно использовать в качестве меры степени поражения коррозией скорость убыли металла. Целесообразнее судить об этом по уменьшению прочности или скорости углубления коррозионных каверн.

Равномерное разъедание. Если металл корродирует одновременно по всей обнаженной поверхности, то, само собой разумеется, процесс коррозии не может иметь только электрохимическую природу. Это должно быть скорее чисто химическое действие, подобное растворению соли в воде. Скорость коррозии подобного рода в большой степени зависит от химической природы металла и от состава электролита. Она может определяться образованием между ними слоя их соединения. Такие слои можно создавать намеренно путем использования подходящих веществ. Примером такой защиты от коррозии может служить «пассивирование» железа путем образования на нем окисной пленки под действием концентрированной азотной кислоты. Еще один такой пример дает защита магния от коррозионного воздействия водных сред путем создания на его поверхности пленки хромата.

Часто процесс равномерной коррозии является следствием растворения в окружающей жидкости пленки окиси или гидроокиси. Если дело обстоит именно таким образом, то процесс коррозии развивается безостановочно. Примером подобного

рода служит коррозия алюминия или нержавеющей стали в водном растворе хлоридов (морская вода).

Образование коррозионных язв («питтинг») — точечная коррозия. Коррозионные язвы имеют электрохимическое происхождение, как это уже разъяснялось в разделе «Электрохимический потенциал». Однако повсеместное образование достаточного множества язв создает впечатление общей коррозии. Примером тому может служить магний той степени чистоты, при которой в нем содержатся очень мелкие частицы железа.



Рис. 263. Коррозия, обусловленная присутствием частиц второй фазы

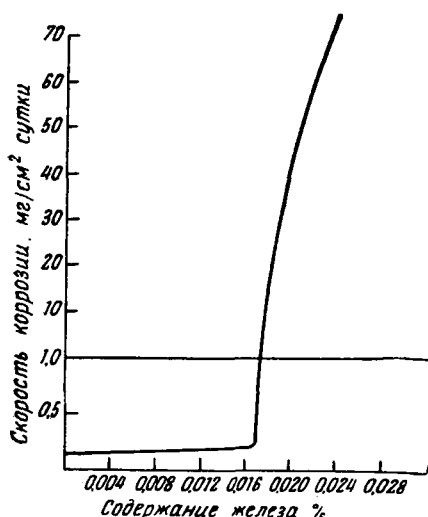


Рис. 264. Влияние железа на скорость коррозии магния

крайняя чувствительность магния даже к ничтожным примесям железа (рис. 264).

Интеркристаллитная коррозия. Это — третий вид коррозии, сосредоточивающейся по границам между кристаллами. Иногда ее можно выявить только по ухудшению механических свойств, очень резкой потере пластичности и как следствие по снижению эффективной прочности. Последнее объясняется возникновением концентрации напряжений на участках, более всего пострадавших от коррозии, и уменьшении

оказывает на магний катодное действие, окружающий каждую частицу железа магний вымывается электрохимически. Результат подобной коррозии схематически изображен на рис. 263. Если частицы железа в магнии отстоят одна от другой на достаточно большом расстоянии, то с обнажением всех частиц железа и их изолированием от магния электролиз прекращается либо вследствие выпадения этих частиц, либо благодаря образованию изолирующего слоя продуктов коррозии. Если же при изъязвлении обнажаются все новые и новые частицы железа, то процесс электролитической коррозии развивается все глубже. Этим объясняется

ем площади эффективного сечения образца. По-видимому, интеркристаллитная коррозия имеет электрохимическое происхождение, основу которого создает неравновесное состояние (в отношении состава) вдоль границ между зернами. Примером

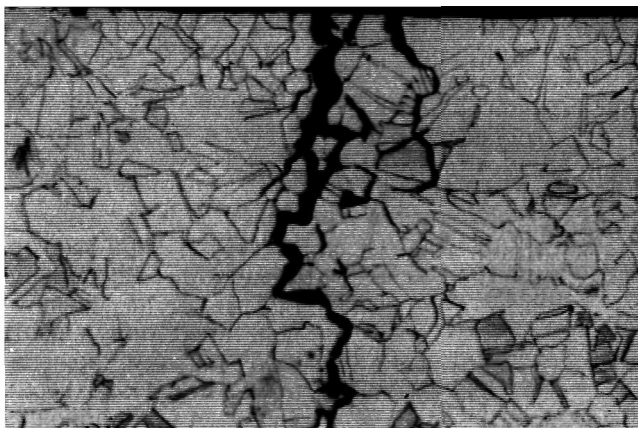


Рис. 265. Межзеренная коррозия в латуни. $\times 146$

такой коррозии служит разрушение нержавеющей стали по межзеренным границам после неправильной термической обработки. Типичный пример аналогичного разрушения приведен на рис. 265.



Рис. 266. Взаимосвязь между напряжением и долговечностью образца в условиях коррозии под напряжением

Коррозия под напряжением. В некоторых практически весьма важных случаях с нагружением детали коррозия сильно усугубляется. Нагрузка может быть внешней, но то же самое распространяется и на остаточные внутренние напряжения, образовавшиеся при изготовлении детали, ее термической обработке, деформации в рабочих условиях или изменении температуры металла с анизотропным тепловым расширением.

Совокупное воздействие нагружения и коррозии иллюстрируется рис. 266. Надо полагать, что разрушение в этих условиях имеет электрохимическую природу и что обусловленная местной коррозией концентрация напряжений ускоряет распространение трещин. Неясно, насколько пластическая деформация, которая должна возникать на пути распространения трещин, содействует коррозии, повышая локально анодность метал-

ла по отношению к соседним участкам. Трещины в условиях коррозии под напряжением проходят иногда по телу кристаллов, иногда по границам между ними.

Классическим примером интеркристаллитной коррозии под напряжением служит так называемое «самопроизвольное» (season) растрескивание латуни. Латунь с теми или иными внутренними напряжениями в конце концов растрескивается, если на нее воздействуют аммиак или ртуть. Если же ее подвергнуть термической обработке для снятия внутренних напряжений (см. стр. 333), то растрескивания не наступает. Коррозии под напряжением подвержены высокопрочные стали и некоторые алюминиевые сплавы, если на них в напряженном состоянии воздействует морская вода.

Коррозионная усталость. Еще одним проявлением совокупного действия напряжений и коррозии является коррозионная усталость, при которой наличие коррозионноактивной среды при переменном по знаку или величине нагружении значительно ускоряет разрушение, которое, как правило, носит межзеренный характер. Механизм этого явления не выяснен, но думается, что он должен хотя бы частично носить электрохимическую природу, так как явления коррозионной усталости не наступают, если образец служит катодом гальванической пары.

Влияние температуры на коррозию. В общем случае повышение температуры ускоряет коррозию. Это объясняется тем, что такие химические процессы, как растворение, протекают с нагревом быстрее. Кроме того, с повышением температуры, как правило, возрастает и растворимость. Однако встречаются отдельные случаи, когда нагрев коренным образом меняет весь процесс коррозии. Например, в некоторых природных источниках минеральной воды магний фактически становится катодом по отношению к железу с нагревом до температур, близких к температуре кипения воды. Поэтому проведение коррозионных испытаний при более высокой температуре необязательно сопровождается ускорением коррозии.

Электрохимическое полирование. Электролитическое растворение металла можно регулировать, пропуская через элемент ток от внешнего источника и предотвращая таким образом протекание тока, создаваемого самим элементом, как это бывает в типичном случае в электрохимической коррозии. Оказывается, что анод подобного элемента можно сделать гладким, уничтожая неровности в относительно большом масштабе (свыше одного микрона), и блестящим, что достигается уничтожением всех неровностей, выступающих над поверхностью на высоту около одной сотой микрона. Два таких процесса, объединяемых единым понятием электрополирование, протекают только тогда, когда используется подходящий электролит и тщательно регу-

лируется плотность тока. Полагают, что сглаживающее действие обусловлено созданием около анода толстого слоя вязкой жидкости со сравнительно большим электрическим сопротивлением. Там, где толщина слоя меньше, сила тока больше, что приводит к более быстрому растворению «бугорков», чем «впадин». Причины того, почему поверхность получается блестящей, не выяснены. Режим электролитического полирования (состав электролита, плотность тока, температуру и т. д.) определяют эмпирически. Электрохимической полировкой в лабораторных условиях пользуются для приготовления образцов с недеформированной металлической поверхностью в качестве способа снятия тщательно регулируемого количества металла (электрохимическая обработка).

Химическое полирование. До некоторой степени такие же результаты можно получить в известных случаях без внешнего источника э. д. с. путем простого погружения металла в подходящий раствор. Так, алюминий полируют 70%-ным раствором (по объему) ортофосфорной кислоты.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Hollomon and D. Turnbull. Nucleation Ch. 7 in Progress in Metall Physics 4, London, 1953. Есть русский перевод: Д. Н. Холломон и Д. Тарнбалл. Успехи физики металлов, т. I, Metallургиздат, 1956, стр. 304.
2. U. M. Martius. Solidification of Metals, Ch. 5, in Progress in Metal Physics 5, London, 1954. Есть русский перевод: У. М. Мартиус. Успехи физики металлов, т. II, Metallургиздат, 1958, стр. 248.
3. Liquid Metals and Solidification, ASM, Cleveland, 1958.

ДЕФОРМАЦИЯ, РАДИАЦИОННОЕ ПОВРЕЖДЕНИЕ И ПРОЦЕССЫ ВОЗВРАТА

В гл. 6 было уже показано, что процессами, охватывающими переход из одного состояния в другое, можно воспользоваться, чтобы придать почти любую необходимую форму образцу металла с возможностью регулировать структуру и, следовательно, свойства металла. Основной недостаток таких процессов заключается в весьма ограниченной возможности регулирования структуры. В частности, кристаллы при этом оказываются по необходимости совершенно ненаклепанными, а их величина часто получается недостаточно малой.

Цель настоящей главы — обсуждение изменений, которые наблюдаются в металлах при сохранении их агрегатного или фазового состояния. Изменения подобного рода могут быть: 1) вследствие пластической деформации; 2) при облучении нейтронами или другими частицами высоких энергий; 3) вследствие возвращения к равновесной структуре после пластической деформации или облучения.

7.1. Структура деформированных металлов

Ценная особенность металлов, обуславливающая их широкое инженерное применение, заключается в их большой прочности в сочетании со способностью выдерживать большую остаточную деформацию без разрушения. Подобная пластичность позволяет металлам противостоять перегрузкам в процессе эксплуатации без разрушения аварийного характера и вместе с тем придавать изделиям необходимую форму путем пластической деформации.

Пластическая деформация обычно ограничивается образованием «шейки», либо разрушением, если приложенная сила превосходит усилия, вызывающие только пластическую деформацию. Ограничение пластичности вследствие образования шейки тесно связано с геометрической формой образца и характером

напряженного состояния, но оно не является свойством, присущим материалу. Пересечение же кривых пластического течения и разрушения обусловлено свойствами самого материала и может варьироваться при изменении температуры, давления или типа напряженного состояния (трехосное вместо одноосного). Поэтому степень деформации, достижимая при приложении напряжений данного типа, является структурно чувствительным свойством самого материала. Наряду с изменением формы пластическая деформация ведет к изменению и структуры металла, что в свою очередь сопровождается изменением свойств. Механизм пластической деформации и изменение структуры и свойств при такой деформации были рассмотрены в гл. 5. Пластическая деформация почти всегда затрудняет дальнейшее деформирование.

Плотность дислокаций. Число дислокаций в литом металле или сплаве обычно лежит в пределах от 10^4 до 10^7 на 1 см^2 . Оно зависит от содержания растворенного в металле вещества и от условий затвердевания. В пластически деформированном металле плотность дислокаций значительно возрастает, составляя от 10^{11} для умеренно деформированного металла до 10^{13} на 1 см^2 в предельных случаях. Эти дислокации сохраняются в металле после прекращения действия деформирующей силы. Снятие напряжений, вероятно, должно сопровождаться относительно небольшим уменьшением плотности дислокаций. Дислокационные петли, образующиеся при деформации, располагаются в определенном порядке в соответствующих плоскостях скольжения. Их возвращению в источники возникновения препятствуют следующие процессы: образование на петлях ступенек в результате пересечения с другими дислокациями; возможность «заблокирования» при взаимодействии с другими дислокациями; уход источника дислокации из плоскости скольжения, в которой он образовал эти петли; выход части петель на свободную поверхность или на границу кристалла. Во всех случаях, когда работа деформации вызывает значительный наклеп, дислокации располагаются на нескольких пересекающихся плоскостях скольжения, хотя само упрочнение путем наклепа происходит только при активировании одной системы плоскостей скольжения. Наряду с высоким содержанием дислокаций возможен и значительный избыток вакансий вследствие смещения ступенек в направлении, которое не совпадает с направлением скольжения.

Дифракционные эффекты. Скопление множества дислокаций на параллельных плоскостях скольжения вызывает локальное искривление кристаллической решетки, как это показано на рис. 267. Отсюда следует, что такое явление должно как-то отразиться на ориентации частей кристалла, который до пластической деформации обладал единой ориентацией. Подобное

«рассеяние ориентаций» выявляется методами рентгеноструктурного анализа, поскольку происходит уширение колец на рентгенограммах, святых с порошковых образцов, или проявляется в виде «астеризма»¹ на лауэграммах. Рис. 268 иллюстрирует астеризм, возникающий благодаря деформации.

Форма кристаллов. В большинстве случаев пластической деформации конечная форма образца отличается от первоначальной. Отдельные кристаллы, из которых состоит образец, как правило, претерпевают какое-то одинаковое изменение формы. Не

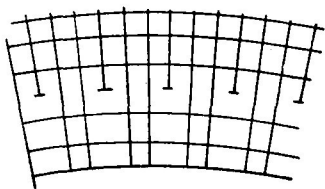


Рис. 267. Искривление решетки вследствие накопления дислокаций

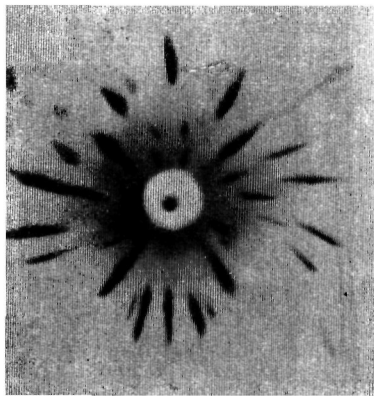


Рис. 268. Астеризм, возникающий в результате пластической деформации

следует ожидать, что изменение формы отдельного кристалла геометрически будет подобно изменению формы самого образца, так как процесс деформации анизотропен. Когда степень деформации не превосходит определенного предела, металлографическое исследование образца после деформации еще позволяет различить исходные кристаллы (рис. 269).

Двухфазные сплавы. В этом случае изменение формы кристалла усложняется. Если вторая фаза представляет собой твердые частицы, то сами они по форме могут остаться неизменными, перераспределившись лишь внутри более мягкой деформированной фазы. Если же вторая фаза мягка или малопрочна, то форма ее включений может измениться коренным образом. Так, сферические включения мягкой фазы в результате чрезмерной пластической деформации вытягиваются и становятся «веретенообразными». Влияние возникающего в результате пластической деформации распределения фаз на свойства металла рассматривается ниже (см. 7.4).

Преимущественная ориентация (текстура деформации). Деформация кристаллов сопряжена главным образом с изменением

¹ Под астеризмом обычно понимают радиальное вытягивание пятен на лауэграммах. *Прим. пер.*

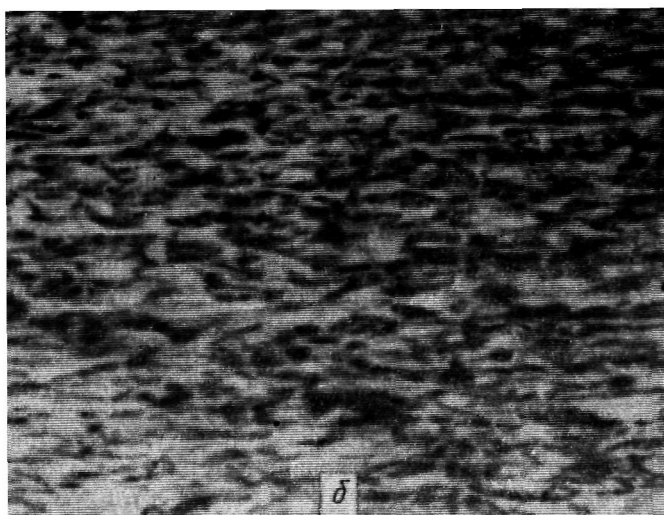


Рис. 269. Изменение формы кристаллов α -латуни при деформации:

a — перед деформацией. $\times 230$; *б* — после прокатки. $\times 230$

ориентации. Нетрудно убедиться, что ориентация монокристалла должна изменяться, когда он претерпевает сдвиговую деформацию. Если сдвиг происходит в одном направлении и по одной плоскости, что должно наблюдаться в кристалле при растяжении вдоль оси T (рис. 270), то ориентация будет изменяться на первых порах так, что T будет перемещаться по большой окружности в направлении к точке P .

По достижении точки S одинаково напряженной окажется и вторая система скольжения, а это приведет к тому, что точка T в своем движении будет стремиться к точке P' . В результате обоих процессов скольжения точка T будет перемещаться вдоль линии CH до тех пор, пока не достигнет положения $\langle 121 \rangle$. Эти чисто геометрические рассуждения еще не объясняют всех наблюдаемых фактов. Во многих случаях вторая система скольжения приводится в действие задолго до того, как достигается точка S . Однако в некоторых случаях (α -латунь) двойное скольжение наступает за точкой S .

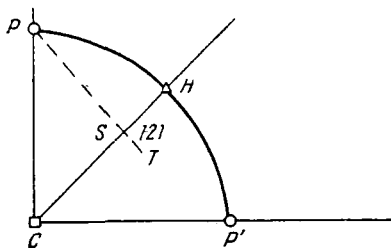


Рис. 270. Изменение ориентации в процессе сдвига

В гл. 5 отмечалось, что взаимодействие между соседними кристаллами приводит в действие также системы скольжения, активацию которых одной величиной напряжения объяснить нельзя. Отсюда следует, что изменение ориентации в процессе деформации нельзя полностью предсказать на основе одних только свойств монокристаллов. Но, как оказалось, деформация поликристаллического образца с беспорядочной ориентацией кристаллов создает материал с преимущественной ориентацией, причем кристаллы в таком материале стремятся расположиться вдоль одного или нескольких хорошо выраженных направлений ориентации, обычно характеризующихся простыми индексами. Для более полного описания меры и характера преимущественной ориентации требуется обращение к таким понятиям как полюсная фигура или даже совокупность полюсных фигур.

Ориентация, возникающая в процессе деформации, зависит от характера приложенного напряжения и кристаллического строения металла. В табл. 36 указаны наиболее часто встречающиеся в различных металлах ориентировки для напряженного состояния некоторых типов.

О степени упрощения при изображении преимущественной ориентации в том виде, как это было сделано в табл. 36, дают представление полюсные фигуры текстуры кремнистого железа,

ТАБЛИЦА 36. Некоторые текстуры деформации

Металл	Направление неаксиального растяжения или сжатия	Тянутая проволока	Прокатанный лист
Железо	$\{111\}$ и $\{110\}$	$\{110\}$	$\{110\}$ $\{001\}$
Медь	Направление $\{110\}$, нормальное оси сжатия	$\{100\}$ и $\{111\}$	$\{112\}$ $\{110\}$
Алюминий	Направление $\{110\}$, нормальное оси сжатия	$\{111\}$	$\{112\}$ $\{110\}$

обжатого при прокатке на 95% (рис. 271). Степень отклонения ориентации от «идеальной» текстуры отражена в виде участков различной штриховки.

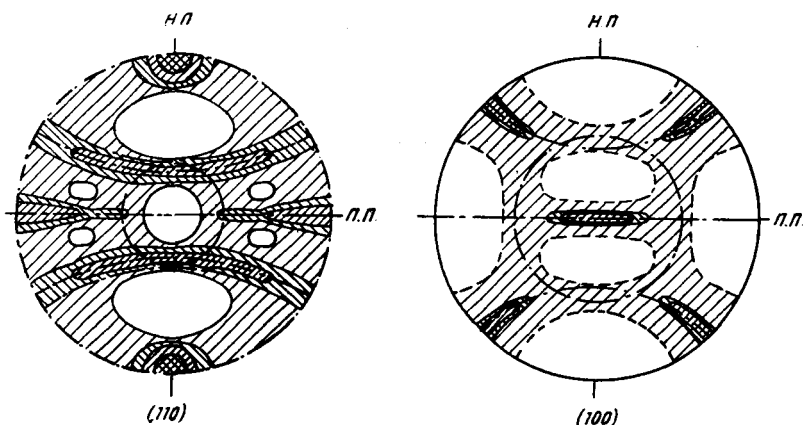


Рис. 271. Текстура деформации в прокатанной меди:
н. п. — направление прокатки; п. п. — поперек прокатки

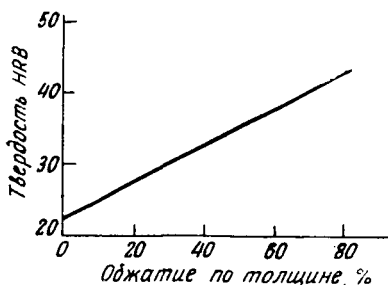


Рис. 272. Наклеп меди при прокатке

Наклеп. Как уже отмечалось, пластическая деформация затрудняет процесс последующей деформации, вызывая наклеп.

который можно измерить и представить в виде кривой *напряжение — деформация*. О наклепе удобно судить по твердости в зависимости от степени деформации. Такой способ применим и в том случае, когда при пластическом деформировании нельзя измерить величину напряжения. Именно к этой категории и относится большая часть распространенных методов изготовления изделий. В качестве критерия степени деформации (что в этих целях служит достаточно хорошим параметром) обычно пользуются уменьшением толщины или площади поперечного сечения. Этот критерий связан с геометрией процесса деформации. На рис. 272 приведена примерная кривая наклепа.

7.2. Радиационное «повреждение»

С развитием атомной техники появились новые методы воздействия на металлы, вызывающие изменение их структуры. Речь идет о воздействии частицами достаточно высокой энергии, которое нельзя свести к явлениям, связанным с повышением тепловой энергии. Эти явления обычно характеризуют понятием «радиационного повреждения», хотя в данном случае слово «повреждение» не совсем подходит. Обычно приходится считаться с воздействием облучений следующего вида:

- 1) электромагнитного — в виде рентгеновых или γ -лучей;
- 2) легкими заряженными частицами (электронами);
- 3) тяжелыми заряженными частицами (протонами, α -частицами и т. д.);
- 4) тяжелыми нейтральными частицами (нейтронами).

Влиянием космических лучей для наших целей можно пренебречь, поскольку вопрос об их воздействии на металлы достаточно подробно не исследовался. Эффект облучения зависит от энергии, массы и заряда частицы, а также от числа частиц, проникающих через единицу массы исследуемого материала. Энергию частиц принято обычно выражать в электронвольтах (эв, кэв или Мэв); заряд исчисляют в единицах заряда электрона, а массу — в единицах массы протона (для тяжелых частиц) или массы электрона.

Виды «повреждения». Воздействие излучений на строение вещества сводится главным образом к трем явлениям: ионизации, столкновению частиц и делению.

Воздействие ионизации. Приближение заряженной частицы к атому может привести к перемещению электронов с их обычных энергетических уровней на более высокие, при этом возможна ионизация атомов. Это важно для материалов, в которых электроны лишены свободы движения; в металлах же подобное смещение электронов быстро приводит к равновесному состоя-

нию, поэтому каких-либо последствий такого процесса не наблюдается и эффекты ионизации металлов существенной роли не играют.

Последствия столкновения частиц. Частицы, движущиеся внутри кристалла, оказывают воздействие не только на электроны, но и на сами атомы (или ионы). Сила этого воздействия находится в очень сложной зависимости от расстояния между ионами и частицей, в связи с этим целесообразно приписать всякому иону в кристалле определенное *поперечное сечение*. Если движущаяся частица проходит через это поперечное сечение, то происходит столкновение. Если же она через это сечение не проходит, то ее путь остается неизменным, за исключением того, что движение сопряжено с рассеянием энергии вследствие ионизации. Величина поперечного сечения зависит от скорости, заряда и массы соударяющейся частицы. Она мала для быстрых частиц и возрастает с уменьшением скорости частицы. Поперечное сечение для заряженных частиц должно быть больше, чем для нейтральных.

Температурные пики. Когда атом в кристалле сталкивается с частицей большой энергии, он мгновенно приобретает энергию, во много раз превосходящую его тепловую энергию. Поэтому он уже не находится в равновесии со своими соседями, а его избыточная энергия быстро передается другим близлежащим атомам. Область, в которой испытывается возмущение такого рода, называется областью «температурного пика». Существуют температурные пики двух видов: «пики смещения», при которых энергия достаточна для того, чтобы переместить в решетке значительное число атомов из их узлов в междоузлия, и «термические пики», при которых лишь отдельные атомы покидают свои узлы в решетке.

Термические пики. С количественной точки зрения интересно рассмотреть термический пик. Предположим, что количество сообщенной атому энергии соответствует приблизительно 300 эв. Если это количество энергии внезапно освобождается где-то в среде, обладающей тепловыми свойствами меди, то вследствие теплопроводности отвод тепла будет таким, как это показано на рис. 273. Кривые для различных периодов представлены с момента выделения энергии. Нетрудно видеть, что на первых порах температура оказывается исключительно высокой, но что она удерживается очень недолго.

Другая специфическая особенность состоит в том, что этой энергии достаточно для повышения температуры внутри сферы, содержащей около 1000 атомов меди, от комнатной до температуры плавления. Такого же количества тепла было бы достаточно для *расплавления* участка, содержащего около 700 атомов меди (однако это плавление не могло бы произойти в дей-

ствительности, так как время, на протяжении которого материал находится при температуре выше точки плавления, составляет всего лишь $5 \cdot 10^{-12}$ сек. Как показано на рис. 273, рассеяние тепла и охлаждение происходят исключительно быстро, так что через $2 \cdot 10^{-11}$ сек. температура нигде не превышает 150° .

При нашем рассуждении было принято, что область температурного пика имеет сферическую форму. Однако если частица высокой энергии претерпевает ряд столкновений с атомами, близко расположенными друг к другу, то отдельные сферические области могут перекрываться, в результате чего их форма становится цилиндрической. Быстрый нейтрон, движущийся через кристалл тяжелого элемента, может выбивать атомы, которые в свою очередь сталкиваются с другими атомами через каждые несколько ангстремов, и рассеивать сотни электрон-вольт энергии на ангстрем пути пробега. Образующаяся цилиндрическая область вспышки через 10^{-12} сек. будет иметь длину $\sim 1000 \text{ \AA}$ и диаметр около 25 \AA .

Вне зависимости от того происходит ли плавление в зоне тепловой вспышки, эта вспышка сопровождается тепловым расширением, в результате чего окружающий материал оказывается под действием высоких напряжений. Это может привести к зарождению дислокаций на самой начальной стадии возникновения температурной вспышки, когда градиент температуры еще очень велик. Образующиеся дислокационные петли могут пропадать вместе с исчезновением пика, но, вероятнее всего, этому будет препятствовать пересечение петель.

Пики сдвига. Теория постулирует, что в области пика сдвига первичные атомы, выбитые из узлов, обладают достаточно высокой энергией, чтобы в свою очередь выбивать значительное число других атомов в междоузлия решетки. Схемати-

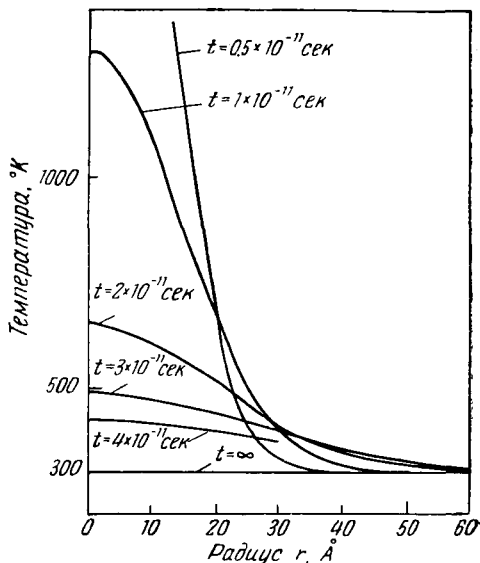


Рис. 273. Распределение температуры в области термического пика в различные моменты времени

ческое представление о пиках смещения такого типа дает рис. 274. Такой пик должен соответствовать локальному испарению, за которым следует конденсация внутри образующейся или частично заполненной полости. В результате в чистом металле появятся области, содержащие некоторое число дислокационных петель, а также, по-видимому, какое-то количество атомов, находящихся в междоузлиях, и вакансий; для упорядоченного сплава или промежуточной фазы в области пика сме-

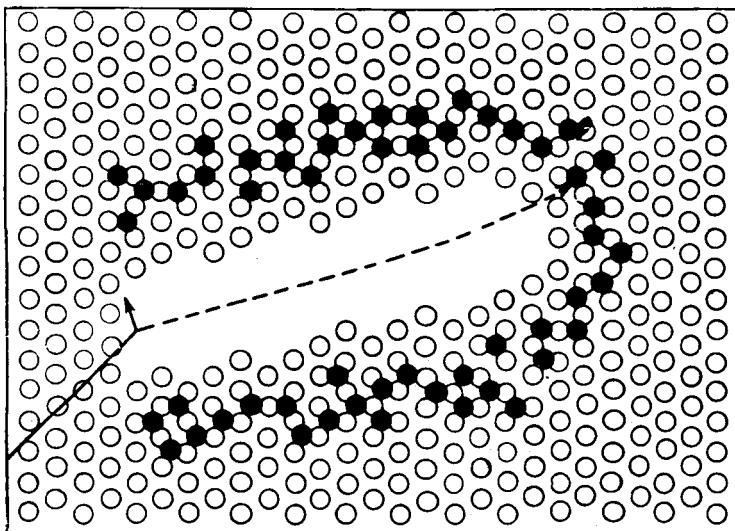


Рис. 274. Схематическое изображение пика смещения (по Бринкману):

○ — атом в нормальном положении; ● — атом в междоузлии; — — — путь первичной частицы; - - - путь первичного осколка

щения должно наблюдаться некоторое нарушение порядка распределения атомов различных сортов. Пик смещения должен также способствовать растворению кристаллов промежуточных фаз в окружающем материале.

Эффекты деления. При столкновениях рассмотренных типов число атомов и их химическая природа остаются неизменными. Наблюдаются, однако, важные случаи, когда при столкновении происходит деление атома на два более легких. Это сопровождается освобождением большого количества энергии и испусканием, хотя бы в некоторых случаях, более быстрых нейтронов.

Влияние облучения на свойства. *Облучение без деления.* Некоторые свойства металлов изменяются в результате облучения,

не сопровождающегося делением, причем эти эффекты обуславливаются, по-видимому, температурными пиками.

Удельное электрическое сопротивление. Электрическое сопротивление металлов при облучении такими быстрыми частицами, как нейтроны, неизменно возрастает, но остается постоянным при ионизирующем облучении. Остаточное (структурно-чувствительное) сопротивление (см. 3.7) и представляет собой ту часть, которая изменяется под воздействием

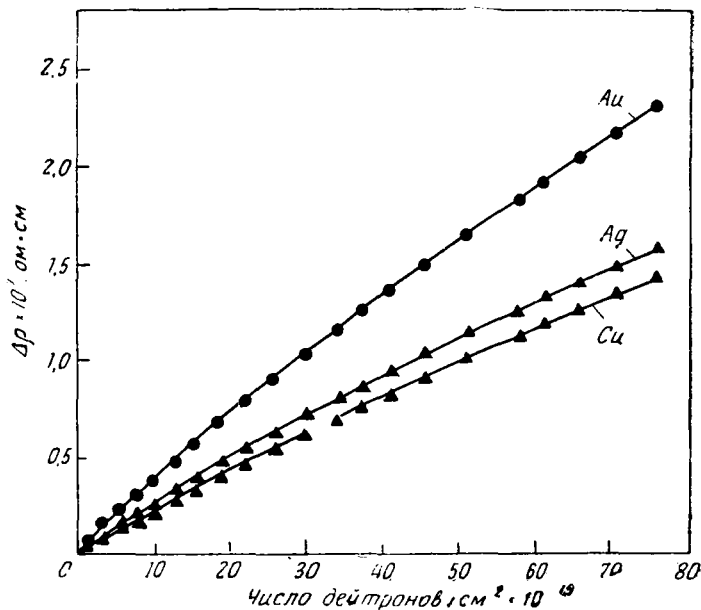


Рис. 275. Влияние облучения на электросопротивление металлов при температуре 12 °К

облучения. Поскольку эффекты облучения самопроизвольно исчезают при определенной температуре (см. 7.3), облучение и измерение электрического сопротивления необходимо производить при низких температурах. О большом росте сопротивления при этих условиях дает представление рис. 275.

Упругие свойства. Большое увеличение модуля Юнга (порядка 10—20%) наблюдалось для меди; оно сопровождалось значительным уменьшением внутреннего трения, по-видимому, вследствие закрепления дислокаций точечными дефектами.

Пластическая деформация. Нейтронное облучение значительно влияет и на пластическую деформацию. Критиче-

ское скальвающее напряжение для монокристаллов некоторых металлов очень резко возрастает. На рис. 276 это показано для меди. Как видно из рис. 277, правые части кривых *напряжение — деформация* изменяются менее значительно. Это согласуется с положением, что дислокации в металле закрепляются оседающими на них вакансиями или атомами, находящимися в междоузлиях.

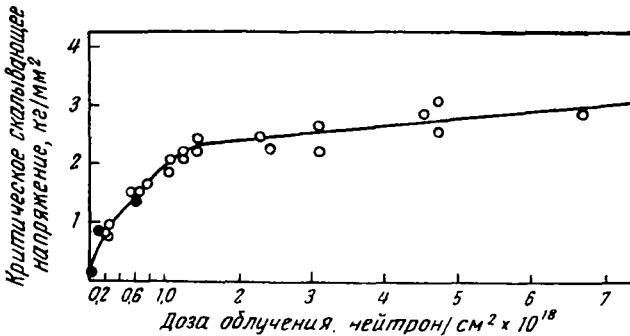


Рис. 276. Влияние облучения на критическое напряжение сдвига для меди

В поликристаллических образцах сплавов не очень чистых металлов влияние нейтронного облучения на форму кривой *на-*

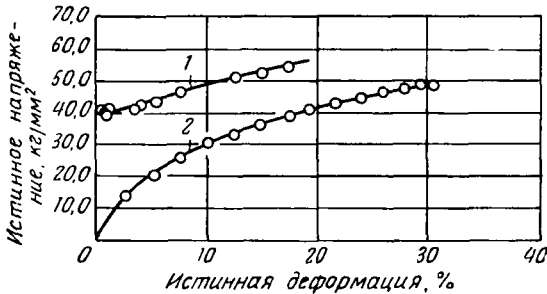


Рис. 277. Влияние облучения на кривую *напряжение — деформация* для никеля:

1 — после облучения ($\sim 10^{20}$ нейтрон/см² с энергией более 1 Мэв; температура ~ 80 °С); 2 — без облучения

пряжение — деформация бывает иногда исключительно большим. Степень наклепа при деформации по сравнению с необлученным металлом возрастает, а пластичность соответственно убывает. Все эти эффекты можно объяснить существованием препятствий перемещению дислокаций, создаваемых, вероятнее всего, конденсацией вакансий. На рис. 278 показано воздействие

нейтронного облучения на механические свойства при растяжении алюминия 99%-ной чистоты. Соответствующие кривые для нержавеющей стали (18% Cr и 8% Ni, стабилизирована нио-

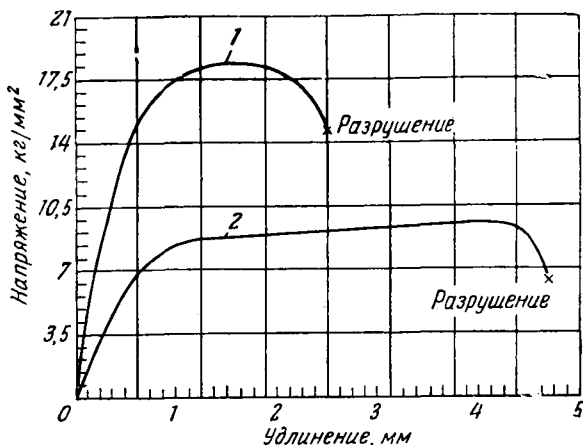


Рис. 278. Влияние облучения нейтронами на механические свойства алюминия при растяжении:
1 — облученный образец; 2 — контрольный образец

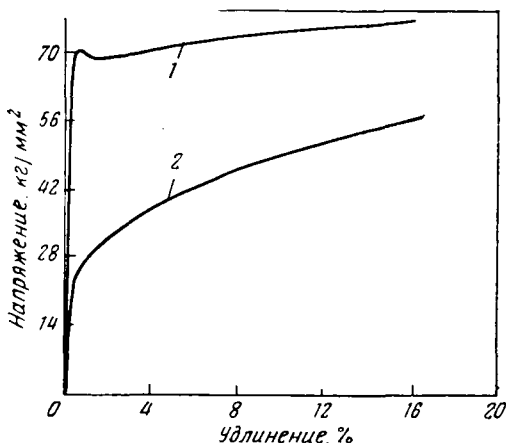


Рис. 279. Влияние облучения на механические свойства нержавеющей стали при растяжении:
1 — облученный образец; $3,9 \times 10^{19}$ нейтрон/см²;
2 — необлученный образец

бием) представлены на рис. 279. Наиболее важным эффектом облучения этого материала оказывается появление резкого «зу-

ба» текучести, возникновение которого обычно связано с блокированием дислокаций вследствие очень высокой локальной концентрации примесных атомов. В этом случае блокирование представляет, вероятно, следствие осаждения вакансий на дислокациях.

При облучении изменяются и другие механические свойства. Так, например, весьма чувствительна к облучению ударная вяз-

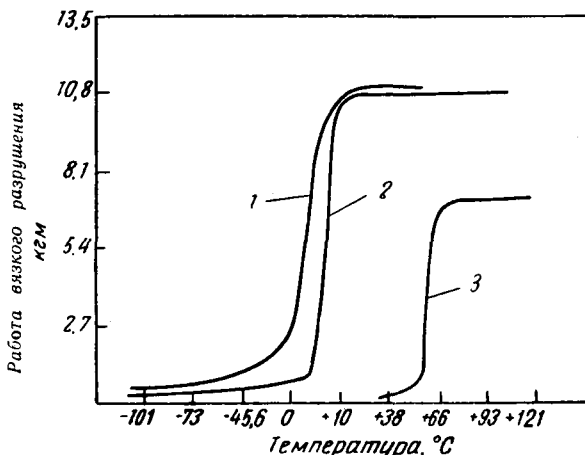


Рис. 280. Влияние облучения на ударную вязкость углеродистой стали:

1 — необлученный образец; 2 — после облучения 10^{19} нейтрон/см²; 3 — после облучения 10^{20} нейтрон/см²

кость, понижающаяся в результате облучения; температура перехода из вязкого состояния в хрупкое при этом повышается (рис. 280).

Дифракционные эффекты. Радиационное повреждение можно обнаружить по двум рентгеновским эффектам: отражения обычно смещаются и становятся менее резкими; диффузное рассеяние усиливается. Чтобы выявить эти эффекты в металлах, облучение необходимо вести при очень низких температурах. При облучении меди вблизи 12°K изменение периода решетки составило 10^{-4} .

Действие облучения, сопровождающегося делением. При наличии деления указанные выше эффекты усложняются вследствие: а) роста числа атомов; б) изменения химической природы атомов, возникающих при делении; в) появления внутри облучаемого материала быстрых частиц (нейтронов).

В уране, для которого эти эффекты были изучены, сложная кристаллическая структура создает анизотропию свойств. Наи-

более важный эффект — изменение формы, которое наблюдается при облучении и делении; в ромбической решетке размеры увеличиваются в направлении $[010]$, уменьшаются в направлении $[100]$ и остаются без изменения в направлении $[001]$. Масштабы подобного изменения очень велики: когда деление претерпевает 0,2% всех атомов урана, подобное расширение (или сжатие) становится почти двукратным. Плотность изменяется сравнительно мало. Эффект, получаемый на поликристаллическом образце, зависит в значительной степени от величины кристаллов и степени разориентировки. Размеры мелкозернистого образца со статически равномерной ориентацией кристаллов изменяются в процессе облучения незначительно, тогда как крупнозернистый уран с сильно выраженной преимущественной ориентацией изменяет свои размеры чрезвычайно анизотропно.

7.3. Процессы возврата

Изменения структуры, обусловленные деформацией или облучением, соответствуют отклонению от равновесных условий в металле. Его свободная энергия возрастает главным образом за счет энергии деформации, соответствующей появлению множества дислокаций, а также частично вследствие образования вакансий и появления атомов в междоузлиях. Поэтому такая структура проявляет тенденцию к восстановлению равновесных условий. Истинное равновесие возможно было бы в том случае, если бы кристалл приобрел сферическую форму или был геометрически связан с кристаллографическими плоскостями соседних кристаллов соответственно степени анизотропии свободной энергии своей поверхности. Частично подобное восстановление осуществляется со снятием сил, вызывающих деформацию. Однако полностью это восстановление возможно только в результате термически активированных процессов, которые в общем смысле можно рассматривать как «процессы возврата», происходящие либо при деформации, либо после нее. Поскольку процессы возврата активируются термически, их скорость зависит от температуры.

Существует шесть различных процессов, в результате которых деформированный или облученный металл возвращается в равновесное состояние:

1) снижение содержания вакансий и атомов, находящихся в междоузлиях до равновесной величины;

2) взаимная аннигиляция дислокаций противоположных знаков или стягивание дислокационных петель вплоть до их исчезновения;

3) перераспределение дислокаций в более устойчивые образования;

4) поглощение дислокаций межзеренными границами при их перемещении через деформированный кристалл;

5) сокращение общей площади межзеренных границ;

6) уменьшение свободной поверхностной энергии путем изменения формы или ориентации.

Отжиг для снятия точечных дефектов. Избыточные точечные дефекты (сверх равновесного уровня) попадают в металл вследствие: 1) снижения температуры и, следовательно, равновесного уровня; 2) пластической деформации и 3) облучения. Установлено, что точечные дефекты во всех случаях исчезают самопроизвольно при относительно низких температурах. Надежная идентификация типов дефектов, которые оказываются подвижными при различных температурах, пока еще невозможна; известно, однако, что большая часть электрического сопротивления, возникающего в результате облучения, исчезает при температурах ниже 50°K , тогда как большая часть наклепа (упрочнения) за счет облучения меди, исчезает при температуре около 300°K (т. е. почти при комнатной температуре). Измерить релаксацию накопленной энергии удалось путем сравнения тепла, которое необходимо для повышения температуры деформированного или облученного образца и «Эталонного» образца (за то же время). Установлено, что значительное количество накопленной энергии освобождается из меди после деформации и после облучения уже при комнатной температуре. Это можно объяснить исчезновением избытка вакансий. О способе перемещения вакансий речь пойдет в подразделе 8.3. Это исчезновение избыточного количества дефектов, по-видимому, слабо влияет на механические свойства металлов, за исключением случая, когда большая концентрация вакансий возникает либо благодаря облучению, либо вследствие закалки с высокой температуры. При этих обстоятельствах упрочнение, вызываемое вакансиями, исчезает при отжиге.

Возврат (полигонизация). Первым процессом, который заметно изменяет структуру при нагреве деформированного металла, является перераспределение дислокаций с уменьшением энергии, но без заметного уменьшения общего числа дислокаций. Этот процесс иногда называют *полигонизацией*, хотя этот термин был предложен для описания следующего простого конкретного случая. Если изгибать соответствующим образом ориентированный монокристалл, например кремнистого железа, то он деформируется скольжением по единственной системе; присутствие дислокаций в этом случае можно обнаружить путем травления, а распределяются они так, как это показано на рис. 281, а. Эти дислокации выстраиваются в своих плоскостях скольжения.

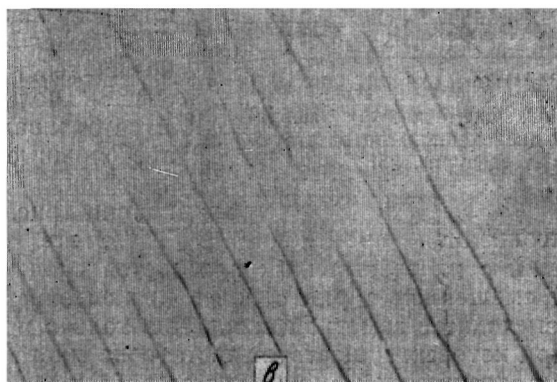
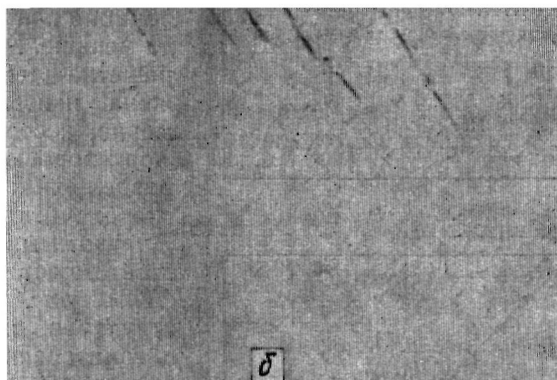
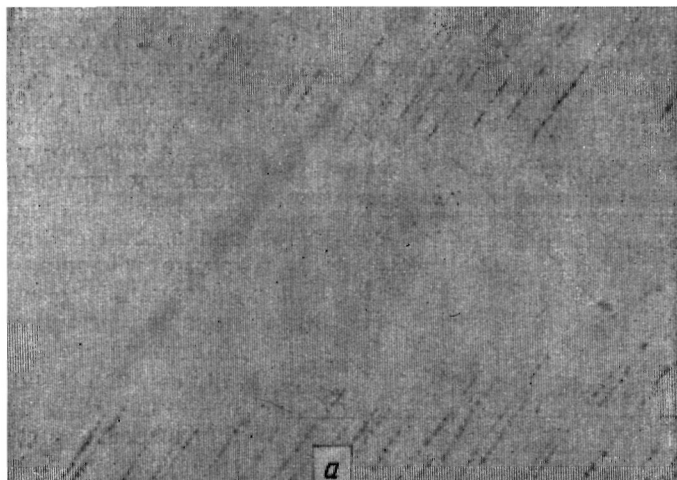


Рис. 281.
Микрофотографии «ямки»
травления на шлифе крем-
нистого железа, указы-
вающие на полигоны з а-
цию

Их энергия состоит из собственной энергии дислокаций и дополнительной энергии вследствие взаимного отталкивания дислокаций, лежащих в общих плоскостях скольжения. На рис. 281, б показан результат выдержки образца при 700° в течение одного часа. Некоторые из дислокаций ушли из своих плоскостей скольжения и поэтому теперь они распределяются гораздо более беспорядочно. Их энергия в этом случае близка к сумме энергий отдельных дислокаций. На рис. 281, в показан результат часовой выдержки образца при 875° . Число дислокаций существенно не меняется, но теперь они выстраиваются в форме малоугловых границ.

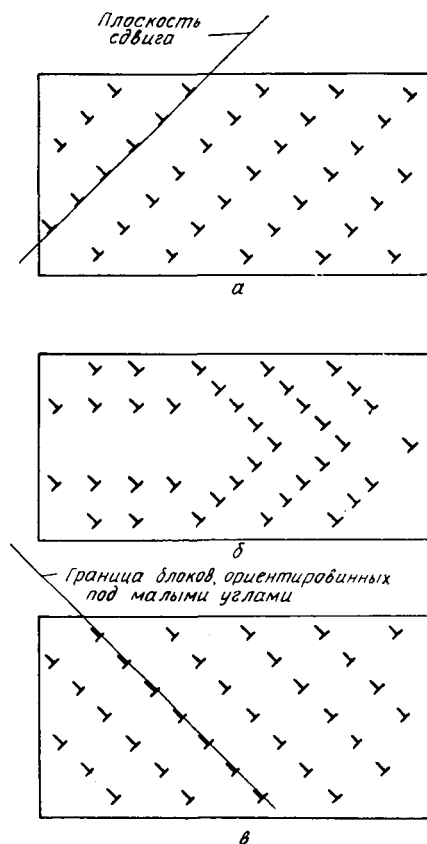


Рис. 282. Схематическое изображение дислокаций, соответствующее рис. 281

Вследствие взаимодействия дислокаций полная энергия стала меньше. Кристаллическая решетка теперь уже искажена и изогнута не равномерно, а состоит из участков «хорошего» кристалла, разделенных малоугловыми межблочными границами. Диаграммы на рис. 282 соответствуют микрофотографиям рис. 281. Конечная структура называется «полигонизованной». В случае, описанном выше, фигурируют дислокации одного типа. В более сложных случаях, когда действуют несколько систем скольжения, образуются эквивалентные, но более сложные картины расположения малоугловых границ (рис. 283).

Полигонизация происходит в результате «переползания» дислокаций с их собственных плоскостей скольжения с последующим смещением в ряд с более низкой энергией. Этот процесс происходит с заметной скоростью только при тех температурах, при которых существует достаточно много вакансий и они обладают достаточной подвижностью. Совершенно очевидно,

что для полигонизации необходима значительно более высокая температура, чем для аннигиляции избыточных вакансий. Лауэ-граммы холоднореформированного металла состоят из радиально вытянутых пятен (см. рис. 268). В полигонизованном образце вместо этих удлиненных пятен наблюдается серия резко очерченных небольших точек, расположенных по тем же угловым направлениям, что и вытянутые пятна. Это свидетельствует о

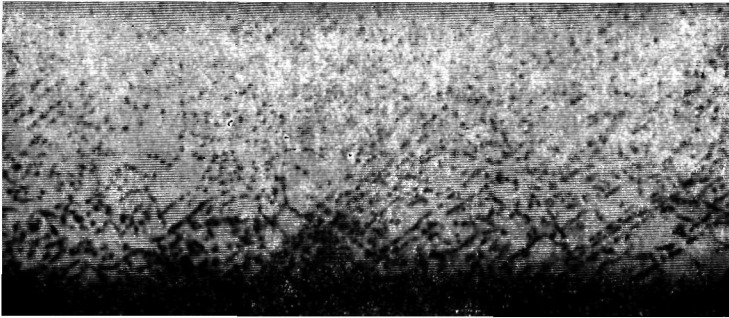


Рис. 283. Микрофотография, показывающая полигонизацию в алюминии

том, что отдельные блоки полигонизованной структуры имеют примерно ту же самую ориентацию, что и область, в которой они образовались.

Остаточные напряжения и снятие напряжений. Наиболее важное следствие возврата — изменение свойств в результате снятия остаточных напряжений, возникающих в процессе неравномерной деформации. Рассмотрим в качестве приме-

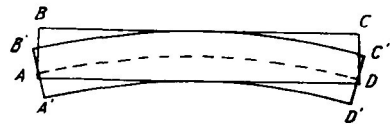


Рис. 284. Источник остаточных напряжений

ра неравномерной деформации изгиб прутка прямоугольного сечения (рис. 284). Начальное сечение $ABCD$ под воздействием определенной системы напряжений деформируется в сечение $A'B'C'D'$. Наружный слой BC при этом вытягивается на некоторую величину a , в то время как внутренний слой сжимается на величину b , которая может отличаться от a . Эта деформация по своей природе частично пластическая. При снятии приложенного напряжения оба наружных слоя изменяют в результате упругости свою длину на величину, соответствующую прилагавшемуся напряжению. Это уменьшает кривизну (упругий возврат). Если упругий возврат предотвратить, например, согнув образец в кольцо и соединив его концы, то в системе останутся упругие напряжения. Если же произойдет упругий возврат, в системе

сохранятся некоторые остаточные напряжения, так как деформация в каждом сечении прямо пропорциональна кривизне и расстоянию от нейтральной оси, а упругий возврат пропорционален напряжению, но не пропорционален деформации и определяется кривой *напряжение — деформация*. Таким образом, не все сечения возвратятся к исходному положению на расстояние, пропорциональное их расстоянию от нейтральной оси, благодаря чему сохраняются некоторые остаточные напряжения. При отсутствии внешнего нагружения напряжения должны уравновеситься и, следовательно, существовать в виде растягивающих и сжимающих напряжений. Внутренние остаточные напряжения в микроскопическом масштабе возникают также вследствие анизотропии упругих констант и пластичности большей части металлов. Соседние кристаллы, пластически деформировавшиеся под действием того же напряжения, не обязательно претерпят одинаковый упругий возврат при снятии этого напряжения.

Остаточные напряжения могут возникнуть и при изменении температуры. Если в какой-либо промежуток времени градиент температур достаточно велик, чтобы возникающие напряжения вызвали местную пластическую деформацию, то при выравнивании температуры возникают упругие напряжения.

Когда температура деформированного металла повышается настолько, что дислокации начинают переползать из своих плоскостей в соседние, то остаточные напряжения в результате подобной миграции дислокаций снимаются. Дислокации в этом случае способны свободно перемещаться под действием очень малых напряжений. Поэтому остаточные напряжения исчезают почти без всякого изменения наружных размеров. Термическая обработка, которая используется для этой цели, называется отпуском или отжигом для снятия напряжений. Она может выполняться при температуре, которая еще недостаточна для перемещения дислокаций, вызывающих заметную полигонизацию или изменение свойств. В процессе возврата твердость в общем изменяется очень незначительно. Это указывает на то, что значительная деформация полигонизованного образца происходит не намного легче, чем наклепанного. Но, разумеется, полигонизация сопровождается понижением предела текучести.

Рост урана при циклическом изменении температуры. Замечательный пример снятия напряжений часто можно наблюдать, когда поликристаллический уран подвергают циклическому изменению температуры, что бывает обычно в атомных реакторах. Для цилиндрического образца урана в таких случаях типично удлинение, сопровождающееся уменьшением поперечного сечения. Такой рост может быть очень большим. За 700 циклов удлинение обычно достигает 50%.

Объясняется это следующим образом. Уран чрезвычайно

анизотропен в отношении теплового расширения. Коэффициенты линейного расширения по трем главным кристаллографическим направлениям a , b и c соответственно составляют $+33 \cdot 10^{-6}$, $-6,5 \cdot 10^{-6}$ и $+30 \cdot 10^{-6}$ град. $^{-1}$. Следовательно, при изменении температуры два соседних различным образом ориентированных кристалла расширяются и взаимодействуют различно. Это приводит к пластическому деформированию одного или обоих кристаллов. При низких температурах (ниже 400°) в уране действует система скольжения (010) [100]. Поэтому в образце рассматриваемого типа некоторые кристаллы при понижении температуры начинают деформироваться. При более высоких температурах преобладает термически активированная деформация (ползучесть), причем она происходит преимущественно вдоль плоскостей, которые при более низких температурах не действуют. Если исходный образец состоит из ряда кристаллов, из которых одни ориентированы с расположением большого коэффициента линейного расширения в продольном направлении (такие кристаллы относительно легко деформируются при понижении температуры), а другие с расположением в этом направлении меньшего или отрицательного коэффициента расширения (легко деформируются при нагреве), то такой образец должен удлиняться за каждый цикл.

Рост урана можно предотвратить созданием беспорядочного расположения кристаллов.

Рекристаллизация. Если степень пластической деформации невелика, то при непрерывном нагреве образца должна происходить только полигонизация. Однако в обычных условиях в температурной области, лежащей непосредственно над областью возврата, протекает процесс, называемый рекристаллизацией¹. Рекристаллизация представляет собой перераспределение атомов твердого тела в новое кристаллическое образование. Эти кристаллы вырастают из очень малых зародышей до тех пор, пока не придут в соприкосновение друг с другом, поглощая нерекристаллизованный материал. Новые кристаллы отличаются значительно более низким содержанием дислокаций, чем деформированный материал, а движущей силой рекристаллизации является собственно уменьшение свободной энергии как следствие уменьшения содержания дислокаций.

Кинетика рекристаллизации. Один из результатов пластической деформации — появление в материале участков, которые могут служить источником зарождения новых кристаллов или сами вырастают в новые кристаллы при соответствующих условиях. Число таких «зародышей роста» возрастает с увеличением

¹ Здесь и далее (если не сделана оговорка) имеется в виду так называемая первичная рекристаллизация. *Прим. ред.*

степени деформации. При нагреве до определенной температуры каждый зародыш превращается в новый кристалл, причем его «радиус» возрастает со временем по уравнению

$$D = G(t - \tau),$$

как это показано на рис. 285.

Очевидно, что при рекристаллизации существует проблема возникновения зародышей, поскольку «новый» кристалл может расти, только начиная с некоторой критической величины зародыша. Уменьшение свободной энергии на единицу объема металла для процесса рекристаллизации составляет в случае сильно деформированной меди около $0,2 \text{ кал/г}$, что эквивалентно примерно $6,8 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3$. Эту величину и можно принять в качестве значения ΔF_v при вычислении критического размера зародышей. Поверхность между рекристаллизованным зерном и деформированной основой обычно представляет границу зерна с энергией примерно 300 эрг/см^2 . Если эти величины подставить в выражение

$$r^* = 2\sigma/\Delta F_v$$

(см. 6.3), то окажется, что r^* составит около 10^{-5} см . Очевидно, что эта критическая величина должна быть тем больше, чем меньше значение ΔF_v , т. е. чем меньше наклепан материал. Такой случай только в одном отношении отличается от обычного процесса зарождения. Так, в переохлажденном расплаве зародыш, не достигающий критического размера, может полностью исчезнуть. Напротив, зародыш, возникающий в процессе рекристаллизации, может расти, «поглощая» окружающие его дислокации на своих границах, но не может переводить окружающий материал в состояние с более свободной высокой энергией путем уменьшения объема. Другими словами, зародыш субкритической величины оказывается метастабильным. Поэтому можно ожидать, что его рост будет необратимым и будет происходить лишь при подходящих термических флуктуациях. Когда при этом процессе зародыш достигает критической величины, что происходит *постепенно* и медленно, может начаться непрерывный рост.

Скорость роста линейна, начиная от этого момента и до тех пор, пока она не ограничивается ростом новых кристаллов. Поэтому существует несколько возможных интерпретаций в ча-

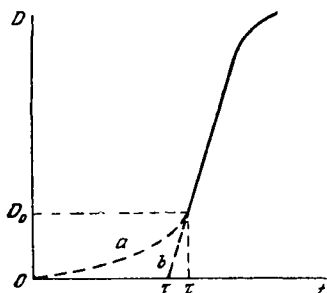


Рис. 285. Увеличение размера рекристаллизованного зерна с течением времени

сти кривой, для которой $D < D_0$, где D_0 представляет наименьшую величину, начиная с которой новый кристалл становится различимым.

Кривые a и b на рис. 285 соответствуют: первая — непрерывному росту существующего зародыша, начиная от времени $t = 0$, и вторая — образованию зародышей в момент времени $t = \tau$. Кроме того, возможен рост существующего зародыша субкритического размера, начинающийся со времени $t = 0$; этот зародыш при $t = \tau'$ достигает критической величины. В этом случае зародыш, существующий при $t = 0$, не обязательно свободен от дислокаций, как те части новых кристаллов, которые вырастают впоследствии. Он должен иметь, однако, более низкую свободную энергию, чем окружающий его кристалл. В настоящее время невозможно сделать выбор между этими возможностями и удобнее для наглядности описания представлять этот процесс как зарождение со скоростью N и рост со скоростью G .

Многочисленные эксперименты дают основание предполагать (хотя и не доказывают вполне достоверно), что скорость зарождения равна нулю при времени, равном нулю, и что она быстро увеличивается с течением времени; более определенно установлено, что скорость роста кристаллов не зависит от времени. Оба эти параметра увеличиваются с повышением температуры тем больше, чем больше степень пластической деформации и чем меньше размер зерен исходного материала. Это находится в соответствии с тенденцией новых кристаллов возникать на границах кристаллов различных внутренних поверхностей и в других областях негомогенности.

Механизм рекристаллизации. Механизм рекристаллизации представляет собой движение границ кристалла в сторону материала с большой концентрацией дислокаций. Площадь границы по мере роста кристалла увеличивается, но энергия материала уменьшается, потому что вновь образованный кристалл обладает меньшей удельной (на единицу объема) энергией дислокаций, чем деформированные кристаллы. Если границу между новым кристаллом и маточной основой можно рассматривать как большеугловую межзеренную границу, то она способна «поглощать» дислокации без всякого прироста энергии на единицу площади. В том же случае, когда она представляет малоугловую границу, рост числа дислокаций может приводить и к увеличению, и к уменьшению ее энергии. Не выяснены окончательно детали процесса, вследствие которого одни атомы деформированной маточной основы границ воспринимаются с одной стороны, а другие атомы покидают эту границу с другой стороны, чтобы стать составной частью нового кристалла. Однако, по-видимому, такой единичный процесс представляет движе-

ние атома от границы новой кристаллической решетки или от решетки деформированного кристалла к этой границе, происходящее путем обмена местами с вакансией. Неясно, однако, почему новый кристалл, который при этом образуется, всегда содержит приблизительно то же самое количество дислокаций, что и кристаллы, растущие из расплава.

Температура рекристаллизации. Скорость рекристаллизации можно представить как увеличение доли рекристаллизованного материала в единицу времени (рис. 286). Ее можно рассматривать

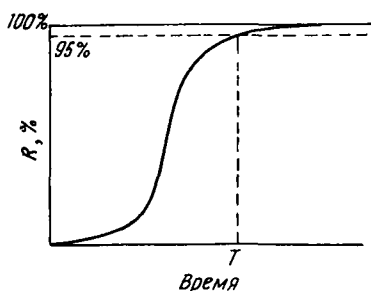


Рис. 286. Степень рекристаллизации в зависимости от времени

как среднюю кривую для многих новых металлов, каждый из которых в отдельности ведет себя так, как показано на рис. 285, но обладает различными величинами t , характеризовать временем t , которое ми τ . Этот процесс можно характеризовать, например для рекристаллизации 95% материала. Вследствие асимптотического хода кривой невозможно измерить время, соответствующее достижению полной 100%-ной рекристаллизации. Время, необходимое для достижения заданной стадии

процесса (например, 95%-ной рекристаллизации) зависит от степени и вида предшествующей деформации, температуры и величины зерна. Температуру рекристаллизации материала можно определить как температуру, при которой рекристаллизация в основном завершается в течение определенного заданного времени после определенной степени деформации.

Влияние времени и степени предшествующей деформации на температуру рекристаллизации показано на рис. 287 и 288. Обычно температуры рекристаллизации, указываемые разными авторами, относятся к недостаточно хорошо стандартизованным условиям опыта и поэтому могут служить лишь для приблизительной оценки. Некоторые значения таких температур приведены в табл. 37; интересно, что они составляют приблизительно 0,4 от термодинамической температуры плавления (правило А. А. Бочвара). Известно, что примеси сильно влияют на температуру рекристаллизации; очень чистое серебро (зонной плавки) рекристаллизуется при температуре ниже 0°C . Известно, что большинство примесей повышает температуру рекристаллизации. Влияние атомов примесей на температуру рекристаллизации, вероятно, связано с их тенденцией скапливаться на границах, движение которых замедляется вследствие процессов растворения и диффузии этих примесей.

ТАБЛИЦА 37. Температуры рекристаллизации

Металл	Температура рекристаллизации °С	Температура плавления °С	$\frac{T_p (°K)}{T_{пл} (°K)}$
Железо	450	1539	0,40
Никель	600	1455	0,51
Золото	200	1063	0,36
Серебро	200	960	0,39
Медь	200	1083	0,35
Алюминий	150	660	0,45
Платина	450	1773	0,36
Магний	150	650	0,46
Тантал	1000	2996	0,39
Вольфрам	1200	3410	0,40
Молибден	900	2625	0,41
Цинк	206	419	0,69
Свинец	<20	327	<0,49
Олово	<20	232	<0,58
Кадмий	20	321	0,49

Текстура рекристаллизации. Новые кристаллы, образующиеся в процессе рекристаллизации, в общем случае характеризуются упорядоченным расположением. Возникающие при этом текстуры чрезвычайно разнообразны; однако сохраняются неко-

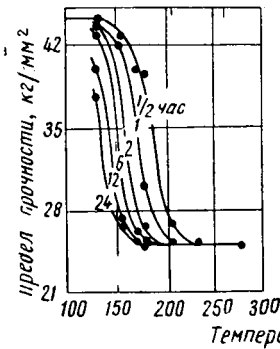


Рис. 287. Влияние времени на температуру рекристаллизации

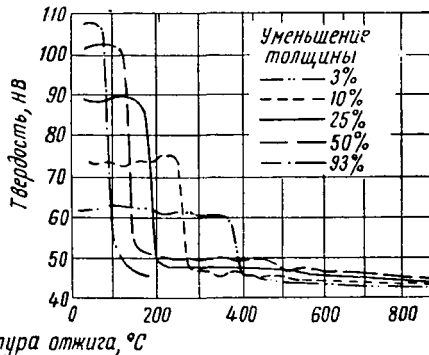


Рис. 288. Влияние степени деформации на температуру рекристаллизации

торые общие закономерности. Нередко все или многие новые кристаллы обладают ориентацией, принадлежащей текстуре деформации. Зародышами таких кристаллов могут быть элементы полигонизации деформированных кристаллов, по тем или иным причинам достигающие критической величины, необходи-

мой для непрерывного роста. Этот процесс иногда называют «рекристаллизацией *in situ*». Вторым типом всей текстуры или ее составляющей является такая текстура, когда новая решетка образуется в результате поворота деформированной решетки на тот или иной угол вокруг общей оси (для гранецентрированных кубических кристаллов ось $\{111\}$). Установлено, что граница

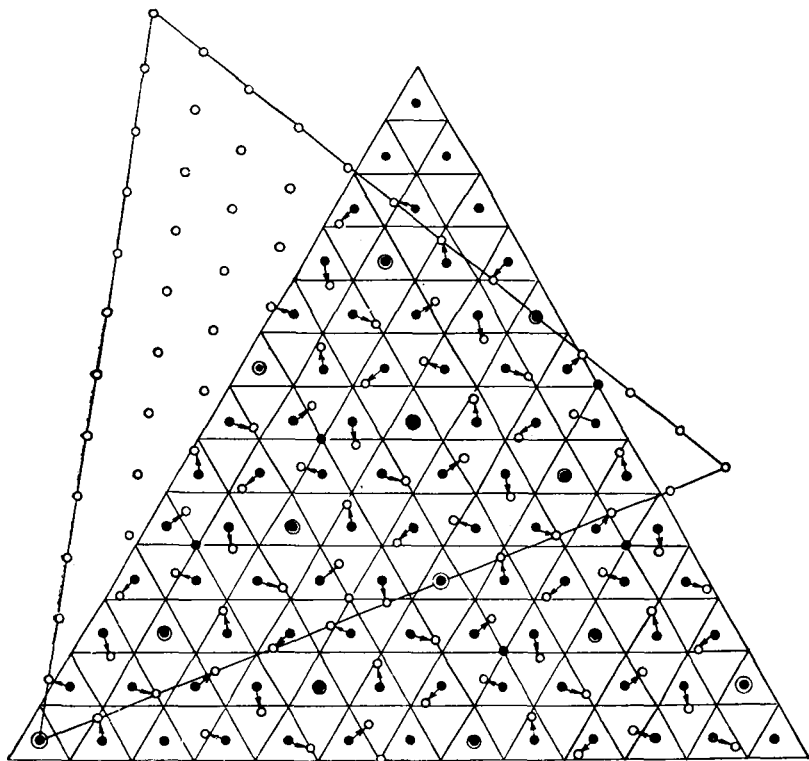


Рис. 289. Перемещение атомов в процессе рекристаллизации по Кронбергу и Уилсону

между кристаллами, связанными между собой поворотом на угол 22° вокруг оси $\langle 111 \rangle$, содержит много общих для обоих кристаллов узлов. Положения слоя атомов до границы и за ней показаны на рис. 289. Установлено и то, что такие границы гораздо подвижнее границ, соответствующих иной разориентировке, особенно в случае не очень чистых металлов. Известен ряд экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что существенная составляющая текстуры рекристаллизаций связана с текстурой деформации именно таким образом.

Наряду с ориентациями рассмотренного выше типа существуют и другие, связанные с текстурой деформации гораздо более сложным образом. Вследствие этого полная текстура рекристаллизации может быть очень сложной, состоящей из нескольких составляющих. Так, на рис. 290 изображены полюсные фигуры прокатанного железа. Рассеяние участков различных

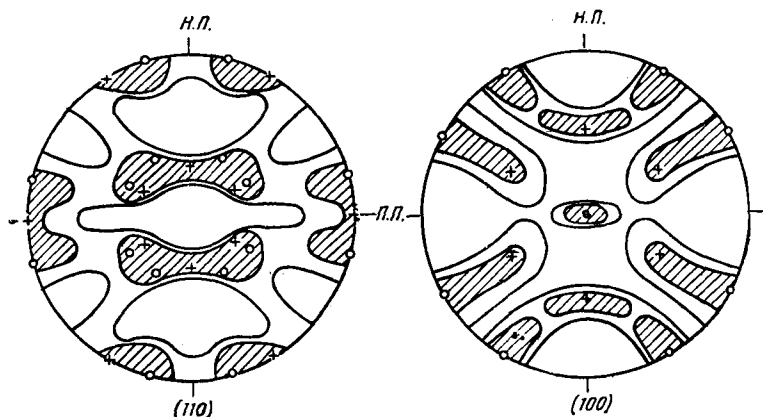


Рис. 290. Текстура рекристаллизации прокатанного железа:
н. п. — направление прокатки; п. п. — поперек прокатки

ориентаций зависит от степени полноты текстуры деформации, степени деформации и температуры, при которой происходила рекристаллизация. Во многих случаях можно получить достаточно разориентированную, беспорядочную текстуру путем соответствующего выбора степени деформации и температуры отжига. Важную роль играет и состав металла или сплава. Как правило, относительно небольшая степень холодного обжатия с последующим высокотемпературным отжигом в достаточной степени разупорядочивает текстуру. Степень допустимой холодной деформации зависит от размеров исходного зерна; по-видимому, для полного разупорядочения текстуры обязательна какая-то минимальная степень холодного обжатия. Задачи по устранению текстуры или по созданию нужной преимущественной ориентации в структуре по-прежнему решают практическим путем.

Одна трудность при объяснении текстур рекристаллизации заключается в определении происхождения «зародышей» рекристаллизации; вторая трудность сопряжена с выяснением влияния, которое оказывает на скорость роста кристалла различие в ориентировке между кристаллом и маточной основой. Об относительной важности обоих этих факторов еще нет единого

нения, но, вероятно, зародыши возникают после деформации по определенным преимущественным направлениям, причем со значительным рассеянием вокруг этих направлений и случайно, если не считать некоторых отсутствующих ориентаций. Скорость роста этих зародышей в значительной степени зависит от ориентационного соответствия. Кристаллы, образующиеся в конце концов в рекристаллизованном материале, представляют собой быстро выросшие зародыши. Чтобы объяснить образование более или менее полной текстуры, когда нет ни одного эквивалент-

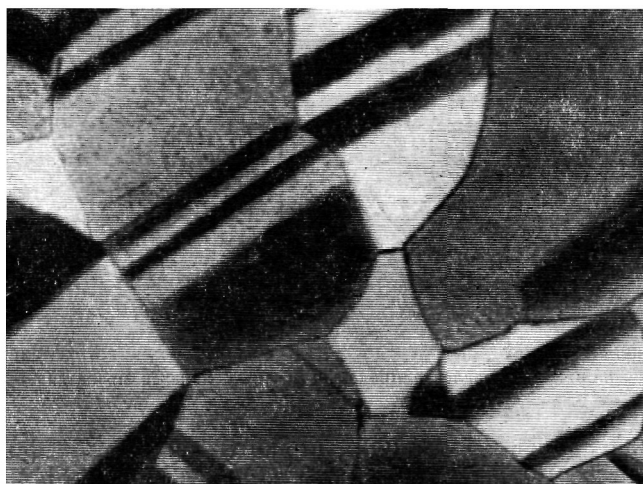


Рис. 291. Двойники отжига. $\times 230$

ного поворота вокруг направлений $\langle 111 \rangle$ маточной основы, приходится исходить из обеих гипотез (ориентационное зарождение и избирательный рост).

Рекристаллизационные двойники. Зерна, образующиеся в процессе рекристаллизации многих металлов с гранецентрированной кубической решеткой, содержат области двойникования (рис. 291). Происхождение рекристаллизационных двойников, вероятно, можно объяснить следующим. Если граница между растущим кристаллом и маточной основой происходит по какой-то плоскости (111) нового кристалла, то новый слой может образовываться либо путем размещения атомов в правильном по отношению к исходному кристаллу положении (см. 4.4), либо в «дефектном». Эти дефектные места соответствуют двойниковому положению атомов по отношению к исходному кристаллу. Вполне возможно, что всякий новый слой $\{111\}$ зарождается во многих точках, часть которых относится к нормальным, а дру-

гая часть к дефектным. Возникновение двойника или нормального кристалла зависит от энергетического преимущества конкурирующих решеток. Такое энергетическое преимущество возникает в том случае, если границы между двойником и соседними кристаллами обладают сравнительно малой энергией, что вполне возможно из-за различия ориентаций двойника и исходного кристалла. Рис. 292 иллюстрирует это утверждение. Поверхность $ABCD$ (рис. 292, a) характеризует положение фронта рекристаллизации, перемещающегося налево, когда отдельные новые кристаллы приходят в соприкосновение. Линии PB и PC

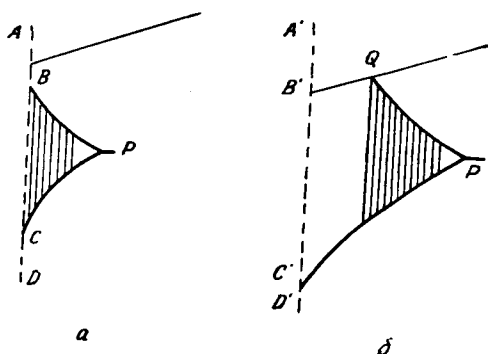


Рис. 292. Схема образования двойников отжига

представляют собой границы между зернами, которые могут обладать гораздо меньшей энергией, если кристалл PBC займет двойниковое положение. Это условие может измениться на обратное, когда образуется новый стык зерен, как это показано на рис. 292, b . В этом случае область двойника простирается только до точки Q .

Запас энергии. Калориметрические исследования показали, что в процессе рекристаллизации наблюдается выделение значительного количества энергии. Эту энергию можно рассматривать как энергию дислокаций, образовавшихся в процессе пластической деформации. Как уже говорилось, точечные дефекты, образующиеся при деформации, исчезают при более низкой температуре. Количество энергии, выделяющееся при рекристаллизации, зависит от природы материала и степени деформации. Некоторые такие величины указаны в табл. 38. Выделение энергии в количестве $0,2 \text{ кал/г}$ соответствует аннигиляции приблизительно 10^{13} дислокаций/ см^2 .

Свойства рекристаллизованных металлов. Любое изменение структуры и свойств металлов, создаваемое пластической дефор-

ТАБЛИЦА 38. Величины энергии, накапливающейся при холодной деформации¹

Металл	Тип деформации	Степень деформации	Накопленная энергия	
			кал/г	% работы деформации
Медь	Растяжение	0,20	0,07	5
	Кручение	0,26	0,08	7
	Волочение	1—5	0,3—1,5	2
Медь	Сжатие	0,8	0,34	5
Никель	Кручение	2,3	0,7	2
Серебро	Сжатие	0,5	0,06	3
Алюминий	»	1,0	0,84	10
Железо	Кручение	0,6	0,66	8

¹ Из статьи A. L. Titchener and M. B. Bever, Progress in Metal Physics, 7, London, 1958, p. 247. Есть русский перевод: Успехи физики металлов, т. IV, Металлургиздат, 1961, стр. 290.

мацией, полностью устраняется при рекристаллизации, если не считать изменения величины зерна и преимущественной ориентации. Поэтому свойства отдельных кристаллов восстанавливаются и становятся опять такими, какие присущи литому материалу. Это предполагает, что концентрация и распределение дислокаций в литом и рекристаллизованном состояниях должны быть одинаковы. По-видимому, нет никаких данных, позволяющих усматривать здесь что-то выходящее за рамки аналогии самого общего характера. Из существующих экспериментальных данных нельзя вывести заключение, что существует некая стандартная степень несовершенства, которой кристалл может обладать при различных способах обработки.

Рекристаллизованный металл в общем мягкий и пластичный, т. е. обладает меньшим пределом текучести и большей наклепываемостью.

Рост зерна. При повышении температуры рекристаллизованного металла его структура претерпевает дальнейшие изменения. Некоторые зерна растут за счет других, в конце концов исчезающих, так что средняя величина зерен при этом возрастает. Укрупнение зерен происходит тремя способами.

1. В каждый данный момент времени большая часть зерен укрупняется, а уменьшаются в своих размерах только отдельные зерна. Во всякий момент времени при таком росте все зерна имеют приблизительно одинаковую величину, хотя при этом всегда попадают отдельные зерна меньшего размера. Это нормальный рост зерна.

2. Зерна растут избирательно с собственной ориентацией, не характерной для всех других зерен. Эти новые зерна могут

и не иметь ориентации, соответствующей основе текстуры рекристаллизации. Это процесс одновременного развития новой текстуры (текстура вторичной рекристаллизации) с гораздо более крупным зерном.

3. В некоторых случаях наблюдается аномальный рост отдельных первичных зерен до очень крупных размеров. В этом случае зерна значительно различаются по своей величине.

Нормальный рост зерна. Движущей силой роста зерна является уменьшение свободной энергии вследствие сокращения

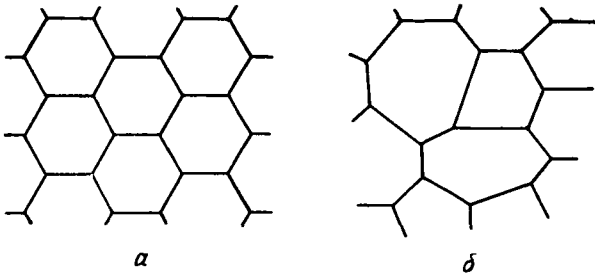


Рис. 293. Устойчивая (а) и неустойчивая (б) структура ячеек

общей поверхности межзеренных границ. Но, как уже отмечалось, в агрегате геометрически подобных кристаллов нет возможности уменьшения энергии посредством миграции межзеренных границ. В то же время в агрегате, состоящем из кристаллов с неодинаковым числом граней, такая возможность существует.

Это можно проиллюстрировать на двухмерной модели. Рассмотрим ряд гексагональных ячеек (рис. 293, а). Стенки ячеек, соответствующие межзеренным границам, обладают определенной энергией и стремятся приобрести минимальную поверхность, т. е. сократиться. Это поверхностное натяжение можно считать одинаковым для всех стенок, хотя в случае кристаллического агрегата некоторая их доля должна подвергаться гораздо более слабому поверхностному растяжению, поскольку во всякой хаотичной текстуре должно существовать некоторое число малоугловых границ. В устойчивой конфигурации все углы должны быть равны 120° . Всякое перемещение точки стыка трех ячеек должно увеличивать общую площадь поверхности этих стенок. Таким образом, возможности уменьшения числа всех ячеек путем непрерывного уменьшения их общей энергии не существует.

С другой стороны, если число сторон на одну ячейку является только статистически постоянным, как это показано на рис. 293, б, то наряду с ячейками, число сторон которых пре-

вышает шесть, должны существовать и ячейки с числом сторон меньше шести. Нешестигранные ячейки не могут иметь углы в 120° и прямолинейные стороны. Если углы равны 120° , то стороны должны быть искривлены, как это показано на рис. 294. Здесь все углы равны 120° , но вследствие искривления сторон уменьшение общей площади границ достигается путем перемещения точек пересечения к периферии. Такая ячейка (или кри-

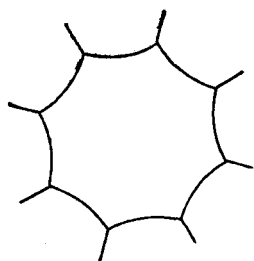


Рис. 294. Искривление сторон восьмиугольной ячейки

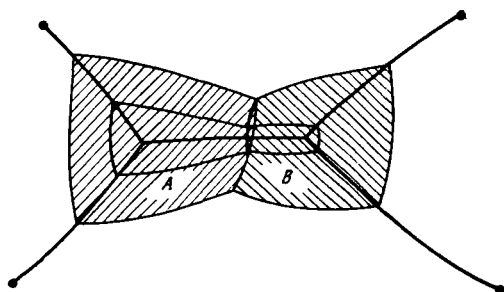


Рис. 295. Исчезновение зерен A и B путем перемещения искривленных границ друг к другу

сталл) должна расти со скоростью, определяющейся скоростью миграции границы. Обычно это сравнительно медленный процесс, кроме случая, когда движущаяся точка достигает другой точки, лишенной возможности к перемещению. Площадь границ, как это видно на рис. 295, значительно уменьшается при достижении положения, отмеченного жирными линиями, причем теперь ячейка имеет одной стороной больше, чем раньше. Одновременно число кристаллов стало на два меньше. Как показали бы дальнейшие рассуждения, чем больше становится число сторон, тем больше искривляются сами стороны, а с развитием этого процесса растет и выигрыш в энергии. Надо отметить, что для роста ячейки не требуется, чтобы она была крупной; важно, чтобы число сторон было выше средней величины.

Конечный результат может зависеть и от таких факторов, как влияние разориентировки на скорость миграции границы, причем последнее обстоятельство способно привести к образованию очень резко выраженной текстуры, иногда появляющейся в результате вторичной рекристаллизации.

Вторичная рекристаллизация. Вторичная рекристаллизация протекает во времени приблизительно так же, как и первичная. За инкубационным периодом, на протяжении которого заметных изменений не наблюдается, наступает стадия равномерной ско-

рости роста, которая заканчивается при взаимном соприкосновении вторичных зерен.

Движущая сила вторичной рекристаллизации установлена еще не вполне определенно, хотя ясно, что вторичная рекристаллизация должна наступать тогда, когда в немногочисленных зернах, сообразующихся с новой текстурой, число сторон превысит среднюю величину на самой ранней стадии этого процесса (т. е. в пределах инкубационного периода). Не исключено, что вторичные зерна уже отвечают этому требованию к моменту завершения первичной рекристаллизации. Движущей силой процесса вторичной рекристаллизации должно быть изменение свободной энергии — либо объемной, либо связанной с межзеренными границами, либо поверхностной. Объемная свободная энергия явно не убывает в процессе вторичной рекристаллизации. Далее, новые зерна едва ли обладают более совершенной структурой по сравнению с первичными. Энергия межзеренных границ при вторичной кристаллизации становится меньше, но не в большей степени, чем при нормальном росте зерна. Существенной движущей силой процесса может быть убыль поверхностной энергии. По-видимому, вторичную рекристаллизацию легче всего наблюдать в листовом материале, поверхностная свободная энергия которого дает относительно большой вклад в общую свободную энергию. Экспериментальные данные, полученные по методу термического травления, свидетельствуют о том, что свободная поверхностная энергия кристалла иногда сильно зависит от кристаллографической ориентировки его поверхности.

Наиболее хорошо известный пример вторичной рекристаллизации — возникновение так называемой краевой кубической текстуры в кремнистом железе. В случае этой текстуры почти все зерна располагаются по одному из направлений $\langle 001 \rangle$ с небольшим отклонением (на несколько градусов) в плоскости листа от направления прокатки, причем одна плоскость $\{110\}$ строго параллельна плоскости листа. Такая текстура создается в случае, если сплав подвергать операциям деформирования и термической обработки в эмпирически установленной последовательности.

Факторы, отражающиеся на росте зерна. Часто утверждают или предполагают, что диаметр выросшего зерна является только функцией температуры, но не времени. Строго говоря, это не совсем правильно, хотя в большинстве случаев отвечает обычно встречающимся на практике условиям. Рост зерна зависит от геометрической формы образца, наличия растворимых примесей и частиц второй фазы.

Роль геометрического фактора особенно важна в случае листового материала: нормальный рост зерна обычно прекращается, когда диаметр зерна становится сравнимым с толщиной

листа. С этого момента границы становятся перпендикулярными поверхности листа и дальнейший рост превращается из трехмерного процесса в двухмерный. Движение границы, достигающей поверхности, замедляется из-за образования канавок вследствие термического травления. Наличие растворимых примесей, по-видимому, замедляет процесс роста зерна, но подробности об этом явлении неизвестны.

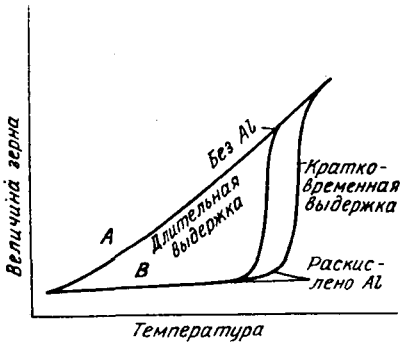


Рис. 296. Влияние алюминия на рост зерна аустенита

Нерастворимые частицы стремятся закрепить границы, так как деформация вокруг такой частицы уменьшается, если она находится на границе, а энергия самой границы убывает, если часть ее замещена кристаллом иной фазы. Поэтому энергия системы достигает минимума в том случае, когда такие частицы располагаются вдоль межзеренных границ. Отсюда следует, что для отделения границы от включений требуется совершить некоторую работу. Это обстоятельство используют

для регулирования размеров зерна аустенита в сталях. Величина аустенитного зерна представляет функцию температуры, до которой был нагрет материал. Подобная взаимосвязь иллюстрируется кривой A на рис. 296. Она соответствует нормальному ходу процесса. Но если для раскисления стали используется алюминий, то рост зерна с температурой определяется уже кривой B. Существует резкий температурный переход, до наступления которого частицы окиси алюминия в стали препятствуют миграции межзеренных границ, тогда как при более высоких температурах эти границы перемещаются довольно легко. По-видимому, имеются основания связывать это явление с растворением частицы окиси алюминия.

Аномальный рост зерна. Иногда отжиг приводит к чрезмерному укрупнению зерна. Это случается в областях сравнительно малой деформации (обычно в пределах 2—4%). По всей вероятности при столь малой степени деформации образуется очень немного зародышей и они вырастают в первичные очень крупные зерна. Этим иногда пользуются экспериментаторы для получения крупных кристаллов по способу наклепа с последующим отжигом. Данное явление коренным образом отличается от развивающейся на более поздних стадиях вторичной рекристаллизации.

Форма зерен в двухфазных сплавах. Движущей силой роста зерна в однофазных металлах и сплавах является уменьшение энергии межзеренных границ. Этим же определяется равновесная форма кристаллов в двухфазных сплавах. Такую задачу можно решить, определив форму кристаллов «избыточной» фазы, образующихся в сплошной поликристаллической маточной основе. Типичный случай представляет возникновение «избыточного» кристалла на стыке трех зерен.

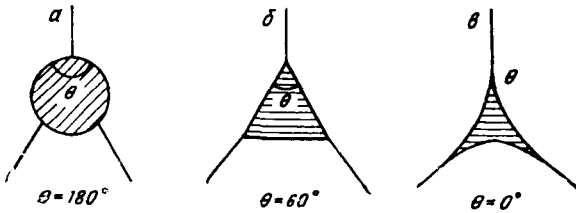


Рис. 297. Равновесная форма частицы второй фазы в зависимости от угла θ между поверхностями раздела

На рис. 297 показаны три возможных случая. В случае *в* избыточная фаза распределяется по всем границам маточной основы и способна существенно изменить механические свойства, особенно если она хрупка или легкоплавка. Разница между этими тремя случаями связана с величиной угла θ , который в рассматриваемом примере равен соответственно 180, 60 и 0°. При равновесных условиях угол θ имеет значение, при котором три встречающиеся в одной точке границы дают нулевую результирующую силу. Это эквивалентно утверждению, что всякое изменение этой величины приводит к росту энергии. Величина θ связана с межповерхностными натяжениями σ_{mi} и σ_{mm} (рис. 298) следующим соотношением:

$$\frac{\sigma_{mm}}{\sin \theta_1} = \frac{\sigma_{mi}}{\sin \theta_2} = \frac{\sigma_{mi}}{\sin \theta_3}.$$

Здесь σ_{mm} — межповерхностное натяжение на границе двух кристаллов маточной основы *m*, а σ_{mi} — межповерхностное натяжение на границе раздела между маточной основой *m* и включением *i*. Надо полагать, что оба значения поверхностного натяжения не зависят от ориентации поверхности и примыкающих кристаллов и что поверхностное натяжение и поверхностная энергия эквивалентны. Последнее предположение верно в случае жидкостей и остается в силе, если равновесие достигается при температуре, когда поверхность раздела способна перемещаться при исчезающе малых напряжениях, хотя это перемещение и может происходить очень медленно.

Угол θ равен нулю, когда $\sigma_{mi} < \frac{1}{2} \sigma_{mm}$. Это — условие распространения избыточной фазы вдоль границ. Известно, что незначительное изменение состава существенно изменяет величину поверхностного натяжения, предотвращая, таким образом, распространение избыточной фазы вдоль границ. Так, присутствие висмута в меди удовлетворяет условию $\sigma_{mi} < \frac{1}{2} \sigma_{mm}$. Висмут мигрирует по границам зерен меди, значительно понижая ее прочность, с момента своего расплавления. Добавка свинца настолько увеличивает значение σ_{mi} , что оно становится больше $\frac{1}{2} \sigma_{mm}$. Дальнейшее распространение висмута прекращается, и хотя он плавится при очень низкой температуре, к тому же понижающейся дополнительно из-за присутствия свинца, теперь он уже прочности меди сильно не вредит.

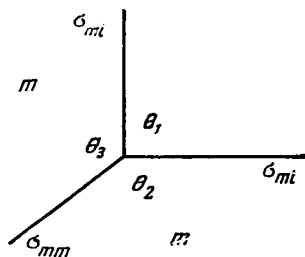


Рис. 298. Равновесие трех границ

Надо подчеркнуть, что кинетика образования второй фазы обычно определяет форму кристаллов, если только не помешать надлежащими мерами установлению равновесия.

7.4. Формоизменение металлов

В настоящем разделе в общих чертах рассматриваются процессы, которые позволяют изменять форму заготовки металла или сплава под действием силы. Эта стадия технологического процесса следует за процессом затвердевания. Главной задачей является придание металлу необходимой геометрической формы, но одновременно необходимо заботиться и о нужных свойствах. Выбор процесса в каждом конкретном случае зависит от экономических факторов, принятой технологии и свойств, которыми должна обладать готовая продукция.

Процессы подразделяются на три группы: 1) изменение формы заготовки; 2) удаление путем обработки резанием некоторой лишней части материала; 3) окончательная обработка поверхности. Все три вида могут выполняться механическими или иными средствами. В настоящей главе преимущественно рассматриваются методы механической обработки.

Процессы деформации. Холодная и горячая деформация. Для значительного изменения формы и размера металлов или сплавов применяют обработку давлением в горячем и холодном состояниях. Холодную обработку проводят при температурах ниже эффективной температуры процесса возврата. Кривая пла-

стической деформации с ростом степени деформации повышается и, следовательно, все больше должна возрастать и деформирующая сила, поскольку деформация все более и более затрудняется. В результате кривая деформации может достигнуть точки, отвечающей разрушению. Поэтому чаще всего степень холодной деформации ограничивается либо недостаточной величиной усилия, либо появлением трещин. Дальнейшая деформация становится возможной только после перевода материала в более мягкое состояние. Это достигается путем нагрева его до температуры, при которой процессы возврата идут с достаточной скоростью, т. е. путем «отжига».

Другой возможный процесс называется горячей обработкой. Он производится при температуре, при которой процессы возврата протекают одновременно с самим деформированием. В этом случае деформация может продолжаться непрерывно, так как достигаются условия, при которых процессы возврата уничтожают упрочнение, вызываемое деформацией.

Общей особенностью почти всех процессов обработки давлением является локальное приложение силы и последовательное развитие деформации. Поэтому чтобы деформировать заготовку, нет необходимости прилагать усилие, требующееся для ее повсеместной деформации.

Ковка. При ковке металл изменяет свою форму на наковальне или в штампе под действием усилия, которое увеличивается постепенно (прессование) или прилагается динамически (молотом). Ковке подвергают слитки или предварительно обработанные заготовки. В процессековки растягивающие напряжения не прикладываются. Напряженное состояние представляет собой обычно одноосное сжатие, хотя в некоторых случаях в результате противодействия штампа или наковальни заготовка подвергается всестороннему сжатию. Эти условия способствуют пластической деформации и препятствуют образованию трещин. Однако ковка всегда является горячей операцией, за исключением очень малой деформации (гибка).

Прокатка. В процессе прокатки металл изменяет свою форму при прохождении между парой вращающихся валков. Силы, вызывающие деформацию при прокатке, изображены на рис. 299. Между двумя валками задается материал толщиной t_1 . Его толщина после прохода между валками уменьшается до t_2 . Единственной силой, которая заставляет материал проходить сквозь валки, является сила трения между поверхностями валков и металла по всей дуге соприкосновения. Существует также нормальная составляющая силы — давление металла на валки. Сила трения, стремящаяся переместить металл вправо, уравновешивается результирующей горизонтальных составляющих нормальной силы, благодаря чему на металл действует продоль-

ная растягивающая сила, которая в сочетании с нормальными силами создает напряжения сдвига, вызывающие деформацию. Следует заметить, что между металлом и валками наблюдается некоторое проскальзывание. Оно возникает вследствие того, что металл входит в валки с меньшей скоростью по отношению к скорости валков, а выходит из них с более высокой скоростью

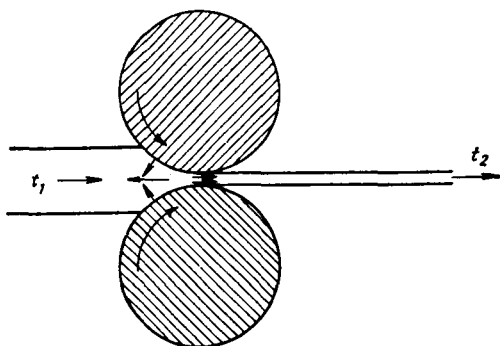


Рис. 299. Схема прохождения металла через валки

(учитывая равенство объемов металла, входящего и выходящего из валков). Прокатка может быть холодной или горячей. При производстве листа из стали или алюминиевых сплавов используют оба процесса — и горячую, и холодную прокатку, причем завершающей является холодная прокатка, которая обеспечивает лучшее качество поверхности, чем горячая, поскольку нагретый до высоких температур металл быстро окисляется с поверхности. Наряду с тем холодная прокатка создает более прочный и твердый лист. Кроме листов и полос, прокаткой можно получать и другие виды изделий (прутки, уголки, двутавровые профили, рельсы и т. д.)¹.

Выдавливание (экструзия). Процесс выдавливания заключается в продавливании металла через отверстие матрицы нужной формы. Схематически этот процесс показан на рис. 300. Металл подвергают действию гидростатического давления, но напряжения вблизи отверстия матрицы должны содержать значительные компоненты напряжений сдвига. Используя матрицы соответствующей формы, можно изготавливать весьма сложные профили. Трубы и другие осесимметричные и более сложные

¹ В том числе и более сложные изделия — трубы, изделия переменного профиля и т. д. *Прим. ред.*

формы выпрессовывают с использованием полой заготовки и оправки, как это схематически показано на рис. 301. Оправка либо закрепляется, как показано на этой схеме, либо «плавает».

Разновидностью обычного процесса прессования является обратное прессование, применяемое для производства труб и заключающееся в выдавливании металлов через кольцевой зазор между поршнем и цилиндром (рис. 302). При обратном прессовании часто используют ударные нагрузки.

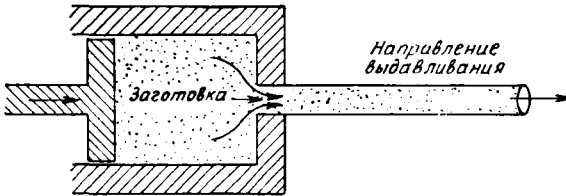


Рис. 300. Схема пресса для выдавливания (экструзии)

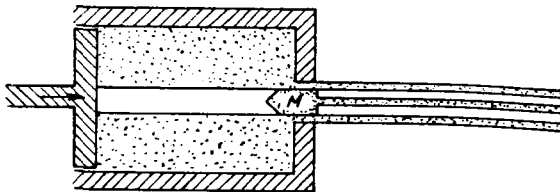


Рис. 301. Пресс для выдавливания труб:
М — оправка

Волочение проволоки. При волочении материал протягивается сквозь серию волок под действием растягивающего усилия. Типичный процесс схематически изображен на рис. 303. Почти всегда волочение проволоки — процесс холодной деформации; при необходимости между операциями волочения производят промежуточный отжиг. Например, в случае волочения меди отжиг желательно проводить после обжатия по толщине приблизительно на 95%, хотя при более медленном волочении с меньшими напряжениями растяжения возможно большее обжатие, прежде чем возникнет опасность разрыва.

Штамповка листа. Плоский лист, помещаемый между матрицей и пуансоном, в результате их взаимного сближения изгибается и деформируется, приобретая необходимую форму. Так как одновременно деформируется почти весь объем металла, а процесс позволяет обрабатывать очень большие листы, для его проведения часто необходимы исключительно большие усилия.

Глубокая вытяжка. Глубокая вытяжка представляет разновидность процесса штамповки. Ее выполняют обычно на заготовках значительно меньшего размера. Процесс состоит из ряда операций (каждая из них требует отдельного штампа), между которыми производится промежуточный отжиг. Одна из стадий этого процесса схематически показана на рис. 304.

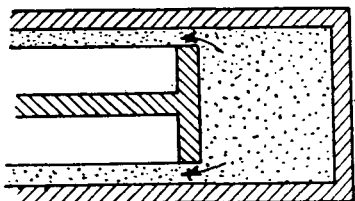


Рис. 302. Обратное выдавливание

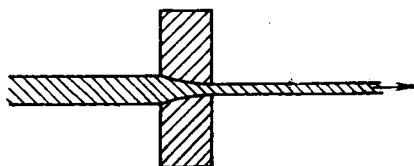


Рис. 303. Волочение проволоки

Давильная техника (выкатка). Еще один способ изготовления из листа сложных осесимметричных изделий — выкатка. При этом процессе вырубленный из листа диск вращается вокруг своего центра, на который оказывает местный нажим

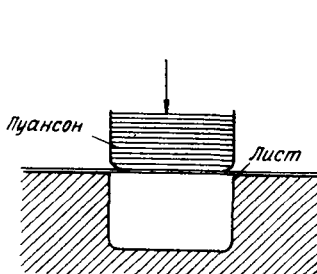


Рис. 304. Первая стадия глубокой вытяжки

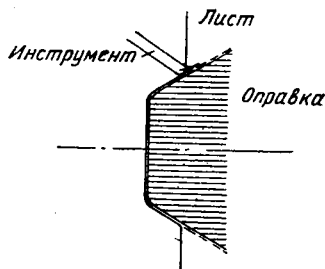


Рис. 305. Давильная обработка

давяльник, формирующий лист в соответствии с оправкой. Этот процесс изображен на рис. 305, где частично выполненная операция изготовления чашки показана сплошными линиями, а окончательная ее форма — пунктирными.

Свойства металлов после обработки давлением. Хотя процессы пластической деформации применяются для придания изделиям нужной формы, ими часто пользуются попутно для достижения определенных полезных свойств металла. Иногда при обработке давлением свойства металла ухудшаются. Поэтому целесообразно рассмотреть связь структуры деформированных металлов с их свойствами.

Процессы горячей обработки. Как уже отмечалось, горячая обработка сопровождается процессами возврата. Если после окончания деформирования металл еще достаточно нагрет, то процессы возврата протекают и в дальнейшем. Это может привести в некоторых случаях к полной рекристаллизации и росту зерна. Процесс роста зерна и, следовательно, окончательная его величина зависят от температуры окончания деформации и продолжительности остывания металла с этого момента до температуры рекристаллизации. Это в свою очередь зависит от размеров изделия. Чтобы получить мелкое зерно (в большинстве случаев наиболее желательное), необходимо продолжать дефор-

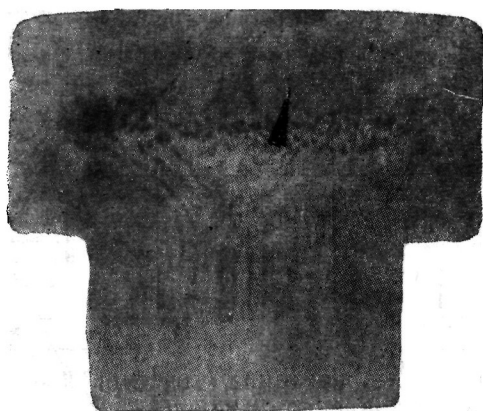


Рис. 306. Расположение волокон вдоль направления течения металла в сечении поковки

мирование до возможно более низкой температуры, что возможно в процессековки (и прокатки. *Прим. ред.*), но невозможно в случае выдавливания. Однако следует заметить, что поперечное сечение при выдавливании обычно мало и изделие остывает быстро.

Второй структурной особенностью горячей деформации является распределение неметаллических включений, присутствие которых неизбежно в большинстве случаев. Как уже отмечалось, некоторые включения вытягиваются в «полосы» при обработке давлением, так что металл в направлении, перпендикулярном таким полосам, становится менее прочным, чем в продольном. Эти вытянутые включения ориентированы по направлению течения металла при деформации. По ним судят о направлении и участках пониженной прочности. Поковка с включениями, распределенными вдоль линий течения металла, изображена на рис. 306. Иногда очень важно операциюковки ве-

сти так, чтобы линии течения (волокна) были параллельны направлению растягивающих напряжений, которые возникают в процессе эксплуатации.

Процессы холодной обработки. Степень деформации после последнего отжига оказывает большое влияние на предел текучести, предел прочности и твердость металла. Этот вопрос уже рассмотрен при анализе испытания на растяжение (см. 5.6). Однако здесь уместно отметить, что гораздо более значительная деформация и, следовательно, гораздо большее упрочнение возникают в условиях двух- или трехосного сжатия и растяжения, как, например, в случае прокатки. О влиянии различной степени холодной обработки давлением на свойства алюминиевого листа дают представление данные табл. 39.

ТАБЛИЦА 39. Влияние холодной прокатки на механические свойства алюминиевого листа сплава марки 2S

Обжатие по толщине %	σ_s , кг/мм ²	σ_b , кг/мм ²	δ , %	Твердость НВ
0	3,5	9,1	35	23
20	9,1	10,5	12	28
40	9,8	11,9	9	32
60	11,9	14,0	6	38
80	14,7	16,8	5	44

Преимущественная ориентация (текстура), возникающая при холодной обработке давлением с последующим отжигом, может в зависимости от обстоятельств оказывать благоприятное или неблагоприятное влияние. Примером использования ее благоприятно может служить производство листового кремнистого железа для сердечников трансформаторов (см. 5.6). Преимущественная ориентировка нежелательна в листах, предназначенных для глубокой вытяжки. Механические свойства листа с текстурой анизотропны (рис. 307). Течение металла при глубокой вытяжке определяется его механическими свойствами в радиальном направлении; поскольку эти свойства изменяются с изменением направления, то, следовательно, процесс вытяжки по окружности циркулярной чашечки неравномерный. В результате такая чашечка после операции вытяжки может оказаться с «кушами», подобными изображенным на рис. 308.

Процессы обработки резанием. *Машинная обработка со снятием стружки.* В большинстве случаев процессы обработки металлических изделий включают одну или несколько операций резания, сопровождающихся снятием стружки. Эти операции включают: резку при помощи пил, опилование, сверление, фрезерование, обточку и строжку. Процесс резания в общем

может происходить либо путем скалывания (хрупкое разрушение), либо преимущественно в условиях пластического деформирования. Этот второй процесс изображен на рис. 309. Инструмент деформирует материал путем сдвига, приводящего к образованию «стружки», которая отделяется от «изделия».

Значительная часть работы при этом затрачивается на деформацию среза; наряду с этим какая-то энергия затрачивается на преодоление сил трения по нижней поверхности инструмента, находящегося в подвижном соприкосновении с «изделием», и по верхней поверхности этого инструмента, где проскальзывает стружка.

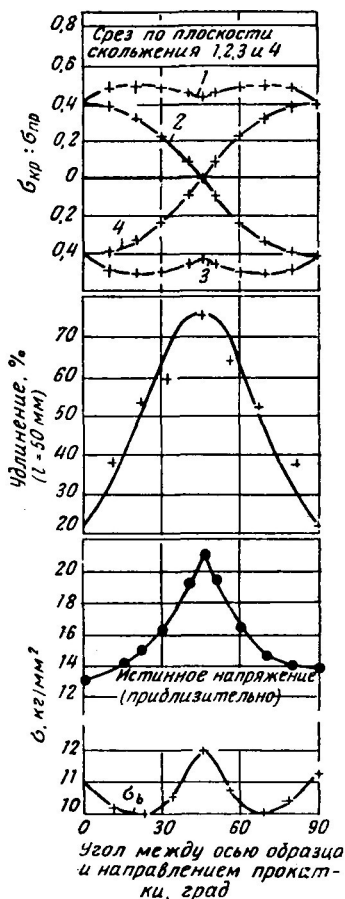


Рис. 307. Изменение механических свойств с изменением направления в листе с преимущественной ориентацией



Рис. 308. Цилиндрические чашки, полученные из изотропной и анизотропной медной полосы. Последняя имела текстуру рекристаллизации (100) [001]

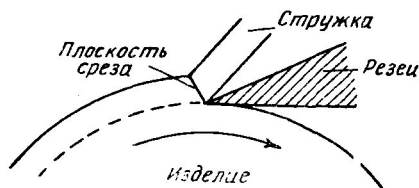


Рис. 309. Деформация среды при резании

Эффективность операции резания определяют четыре следующие фактора:

1) затраченное время; 2) качество обработанной поверхности; 3) стойкость инструмента и 4) затрата энергии на единицу массы снимаемого металла. Эти параметры не зависят друг от друга, но сложным путем зависят от формы инструмента, жидко-

сти, используемой для смазки и охлаждения, и структуры обрабатываемого металла. В общем более высокая скорость обработки дает более доброкачественную поверхность, уменьшает величину нароста, но приводит к более высокому нагреву режущей кромки, а это может потребовать изготовления инструмента из более жаропрочных материалов. Структура металла оказывает большое влияние на его обрабатываемость. Стали в горячекатаном или отожженном состояниях обрабатываются легче, чем в холоднодеформированном состоянии. Особенно легко обрабатываются стали с примесью серы или свинца, по-видимому, благодаря тому, что эти примеси способствуют отламыванию стружки в процессе ее образования. Таким образом, это благоприятствует повышению стойкости инструмента и лучшей отделке поверхности изделия. Подобным же образом действует графит в сером чугуна, способствуя дроблению стружки и играя роль внутренней смазки. Пока еще не найдено вполне удовлетворительного критерия или надежной пробы для определения обрабатываемости металла.

Шлифование и износ. Шлифование представляет собой процесс удаления частиц с поверхности материала путем последовательных операций микрорезания, обычно выполняемых острыми твердыми частицами, которые перемещаются относительно поверхности изделия. Процесс дает наибольший эффект, когда твердые частицы «закреплены», чего можно достигнуть, приклеивая их к бумаге или ткани или внедряя их в поверхностный слой такого мягкого металла, как свинец. Если две поверхности скользят одна по другой, то обычно изнашивается более твердая. Это происходит потому, что твердые частицы, вызывающие износ, вдавливаются в более мягкий материал и шлифуют более твердый.

Полирование и отделка. Механическое полирование представляет собой процесс, при котором поверхностный слой материала перераспределяется, образуя в результате процесса течения гладкий, ровный слой. Надо полагать, что в некоторых случаях материал на поверхности в действительности плавится от трения о полирующие частицы, которые всегда отличаются очень высокой тугоплавкостью. Другое возможное объяснение заключается в том, что в результате совместного действия большого скалывающего напряжения и большого гидростатического давления происходит местное пластическое течение материала. Отполированная поверхность по своему строению может быть либо аморфной, либо кристаллической, хотя в последнем случае эти кристаллы имеют столь малые размеры, что структура практически не отличается от аморфной. Такая структура должна возникать в результате поверхностного плавления с последующим быстрым охлаждением, скорость которого не допускает роста

кристаллов сверх какой-то очень малой величины, которая, по-видимому, представляет собой максимальную величину зародыша, возможную при той наиболее низкой температуре, при которой атомы еще сохраняют достаточную подвижность. Такая же самая структура должна образовываться в случае чрезвычайно большой пластической деформации при достаточно высоких температурах, являющихся следствием этой деформации, с последующим очень быстрым охлаждением. Это также предотвращает всякий рост кристаллов сверх какой-то очень малой величины, которой они достигают на протяжении инкубационного периода процесса рекристаллизации. Структуру такого рода можно с одинаковым основанием считать переохлажденной жидкостью или чрезвычайно мелкозернистым кристаллическим веществом.

Отделка представляет собой процесс создания поверхностного слоя сильно наклепанного металла достаточной глубины. Наклеп создается инструментом, который прижимается к изделию с определенным усилием; поверхность изделия после обработки таким инструментом становится очень гладкой. Инструмент должен иметь очень гладкую поверхность, не допускающую схватывания.

7.5. Сварка в твердом состоянии

Как уже отмечалось в гл. 4, свободная энергия образца металла включает и его поверхностную энергию. Следовательно, эта свободная энергия может уменьшаться при изменениях, сопровождающихся сокращением площади поверхности. Исключение составляет только случай образования граней, обладающих очень малой поверхностной энергией. Достижимый таким путем выигрыш в свободной энергии мал: обычно поверхностная энергия имеет порядок 10^3 эрг/см², тогда как энергия, накопленная в результате холодной обработки давлением, может составлять 0,2 кал/г, или около 10^7 эрг/см³; и хотя эта энергия полностью освобождается при рекристаллизации, выделение поверхностной энергии возможно лишь частично, поскольку какая-то поверхность всегда остается. Таким образом, процессы, зависящие от этой движущей силы, в общем протекают медленно, причем только при высоких температурах, когда для пластической деформации материала достаточны малые напряжения.

Тем не менее ряд важных технологических операций основан на использовании этой движущей силы. Если две чистые металлические поверхности соприкасаются при высокой температуре, то между ними возникают спайки в отдельных точках, где атомы двух поверхностей сближаются на межатомные расстояния (по-

рядка 10^{-7} см). Спайка, представляющая собой границу между кристаллами, расширяется, что сопровождается уменьшением площади обеих поверхностей. Этот процесс схематически изображен на рис. 310, а и б. Рядом с областью начального соприкосновения А расположены участки В, где еще не существует контакта. Образование спайки приводит, как это показано на рис. 310, б, к замене двух поверхностей одной межзеренной границей. Механизм, посредством которого пространство на участках В заполняется атомами, зависит от миграции вакансий. Вакансия, первоначально находившаяся в точке V_1 (рис. 310),

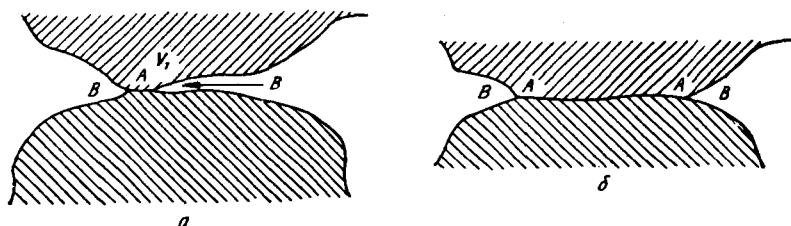


Рис. 310. Срастание двух кристаллов при спекании

обменявшись местами с атомом, способствует образованию спайки. Миграция вакансии продолжается до ее выхода на поверхность кристалла на границу, которая уже образовалась в области А. В любом случае происходит перенос атомов от границы или поверхности к участкам В. Участки с вогнутой поверхностью действуют как «источники» вакансий» и «поглотители» атомов. Перенос атомов от межзеренной границы позволяет двум кускам металла постепенно «сплавляться». Как уже говорилось, такой процесс происходит в серебре при температурах, когда его окисел остается еще недостаточно устойчивым. Было также показано, что такая спайка, образуемая между двумя кристаллами, обладает энергией и подвижностью обычной кристаллической границы. Подобные явления наблюдаются и в других металлах или сплавах, но обычно их течение усложняется из-за наличия поверхностных окисных пленок, препятствующих непосредственному соприкосновению металла с металлом.

Эти положения находят практическое воплощение в порошковой металлургии и в различных процессах соединения одного куска металла с другим без плавления.

Порошковая металлургия. Процесс, известный под названием порошковой металлургии, состоит из двух стадий: прессования порошка в заготовку и спекания последней. Эти две стадии проводят либо одну за другой, причем порошок прессу-

ют при комнатной температуре (холодное прессование), либо одновременно посредством горячего прессования.

Сжатие порошка в пресс-форме приводит к такой деформации частиц, которая способствует их непосредственному соприкосновению. Это вместе с тем увеличивает площадь поверхности каждой частицы и приводит к частичному разрушению покрывающей их окисной пленки. В многочисленных изолированных точках возникает непосредственный металлический контакт, благодаря чему прессованная заготовка приобретает достаточную прочность, позволяющую производить ее дальнейшую обработку.

Второй стадией является спекание, при котором прессованную заготовку выдерживают определенное время при повышенной температуре, лежащей несколько ниже температуры солидуса, благодаря чему процесс идет без плавления. Однако при этом заготовка все более уплотняется и упрочняется, приобретая в конце концов свойства, сравнимые со свойствами изделия, изготовленного обычными методами. В некоторых случаях создают такие условия, при которых заготовка остается пористой даже после ее значительного упрочнения. В такой форме изделия порошковой металлургии находят широкое применение для изготовления так называемых самосмазывающихся подшипников, в которых масло заполняет сообщающиеся между собой поры спеченного изделия.

Процесс спекания можно подразделить на следующие две стадии.

1. Установление непосредственного контакта металл—металл. Когда две совершенно чистые металлические поверхности приходят в соприкосновение друг с другом, между атомами обеих поверхностей возникает металлическая связь. Площадь контакта представляет собой межзеренную границу; при достаточно высокой температуре начинается некоторое перераспределение атомов, придающее поверхности соприкосновения структурные особенности межзеренной границы при любом ориентационном различии.

2. Уменьшение общей поверхности частиц, которое достигается их взаимным сближением и вытекающим отсюда увеличением контактной поверхности (площади границ) между ними. Атомы передвигаются от выпуклых и менее вогнутых участков к более вогнутым. Область стыка трех зерен, показанная на рис. 311, изменяет свою форму до тех пор, пока не становится сферической, после чего начинает стягиваться (уменьшаться в объеме), если она связана с межзеренной границей, которая, действуя в качестве поглотителя вакансий, способствует заполнению пустоты атомами.

Изготовление изделий методами порошковой металлургии

стало одним из важных способов обработки таких металлов и сплавов, для которых трудно подобрать материалы тиглей или которые обладают большой тугоплавкостью. При правильном выборе технологии порошковая металлургия позволяет получать заготовки очень высокой прочности, допускающей их дальнейшую обработку обычными методами. Еще одна важная задача порошковой металлургии — производство изделий заданной пористости. Для хрупких при обычных температурах материалов целесообразно совмещать операции предварительного прессования и спекания, уплотняя их прессованием при высокой температуре. В этих условиях спекание протекает обычно намного быстрее из-за высокой концентрации вакансий и дислокаций, возникающих при пластической деформации.

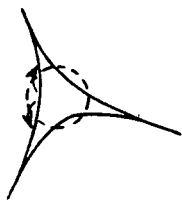


Рис. 311. Изменение формы межчастичной поры

Прочие технологические операции соединения металлов в твердом состоянии. Эти же самые принципы приложимы ко многим другим методам соединения металлов, которые не связаны с плавлением. Простейший из них — «кузнечная сварка», при которой два куска металла соединяются в результате тесного контакта, возникающего в процессе горячейковки. Значительная деформация двух соприкасающихся поверхностей необходима, вероятно, для

того, чтобы привести в непосредственное соприкосновение два куска металла на такой площади, которая достаточна для спекания с приемлемой скоростью.

«Холодная сварка» также представляет собой процесс соединения двух соприкасающихся поверхностей под действием очень большой деформации. Эта операция не требует нагрева и наиболее пригодна для соединения таких легкоплавких металлов, как алюминий. Чтобы обеспечить достаточно тесное соприкосновение металла с металлом и, следовательно, достаточно прочное сцепление, требуется очень сильная деформация. Такое сцепление образуется быстро, так как оно определяется не диффузией.

Путем деформирования соприкасающихся металлов можно соединять и разнородные металлы. Это достигается, например, прокаткой с последующим спеканием или прокаткой при повышенной температуре. При операциях такого рода очень важно разрушать окисные и иные неметаллические пленки. Поверхности соединяемых таким способом металлических заготовок должны быть тщательно очищены от окислов. Однако образование окисных пленок на воздухе полностью устранить невозможно. Эти окислы должны либо растворяться в одном из ме-

таллов, либо превращаться в отдельные шаровидные частицы, обладающие значительно меньшей поверхностью. Все это невозможно без диффузии, для которой требуется определенное время и которая может протекать только при повышенных температурах.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Cold Working of Metals, ASM, Cleveland, 1949.
 2. Radiation Effects in Solids. New-York, 1957.
 3. I. E. Burke and D. Turnbull. Recrystallization and Grain Growth, Ch. 7 in Progress in Metal Physics 3, London, 1952. Есть русский перевод Дж. Е. Бурке, Успехи физики металлов, т. 1, Metallurgizdat, 1956, стр. 368.
-

ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

8.1. Классификация превращений в твердом состоянии

Главная задача процессов отливки и пластической деформации — получение металлических изделий желаемой формы. При этом возможно некоторое регулирование структуры, а следовательно, и свойств. Однако большинство конструкционных сплавов разрабатывалось с расчетом на изменение структуры изделия в конечной форме, т. е. с помощью фазовых превращений. Обычно это достигается в несколько последовательных стадий. Первая стадия заключается в выдерживании сплава при повышенной температуре в течение времени, достаточного для практически полного установления равновесия. При понижении температуры существующие фазы перестают быть равновесными и это приводит к фазовому превращению. Требуемые структуры получают чаще всего в условиях, когда процесс приближения к новым равновесным условиям полностью не заканчивается. Соответствующие технологические операции носят название «термическая обработка». Этот термин охватывает также и процессы отжига, обсуждавшиеся в гл. 7.

Из гл. 2 следует, что существует много металлических систем, в которых изменение температуры приводит к изменению относительных свободных энергий возможных фаз. В результате этого равновесие может сохраняться при изменении температуры только путем частичной или полной замены существующих фаз новыми. Такие процессы перестройки атомов и носят название фазовых превращений. Они не только обратимы, как указано выше, но если равновесие не успевает восстановиться в процессе быстрого изменения температуры, то система сохраняет стремление к последующему установлению равновесия. Образующаяся при таком превращении новая фаза не является равновесной, возникновение которой должно понижать свободную энергию всей системы; однако критерием того, какая фаза из нескольких возможных возникает в действительности, служит скорость зарождения и последующего роста фазы. Это более важные факторы, чем понижение свободной энергии си-

стемы. Поэтому могут происходить конкурирующие превращения. Их относительные доли определяют конкретные режимы термической обработки. Примеры таких конкурирующих превращений обсуждаются ниже.

Существует несколько различных типов фазовых превращений. Их можно классифицировать по числу вновь образующихся фаз, а также по тому, будут ли эти новые фазы отличаться от исходной по своему составу. Следует различать такие типы превращений:

1. Исходная фаза превращается в новую без изменения состава; это называют бездиффузионным или мартенситным превращением.

2. Новая фаза отличается по составу и структуре от исходной, последняя же продолжает существовать, хотя и в несколько измененном составе. К таким реакциям относятся старение после эвтектоидного превращения и реакция дисперсионного твердения.

3. Фаза превращается в две новые, каждая из которых по составу отличается от исходной. Сюда относятся эвтектоидное превращение (при охлаждении) и перитектоидное превращение (при нагреве). В обоих случаях новые фазы отличаются от исходной и по структуре, и по составу. К этому же типу превращений относятся такие реже встречающиеся превращения, когда две новые фазы отличаются по составу, но обладают структурой исходной фазы.

4. Происходит упорядочение структуры путем перераспределения атомов без какого-либо изменения кристаллической системы в целом.

5. Твердое тело и газ взаимодействуют с образованием новой фазы или с изменением состава твердой фазы.

Обычно больше внимания уделяют превращениям, происходящим при охлаждении сплава. Дело в том, что большинство сплавов используют при температурах значительно ниже тех, при которых реакции идут со значительными скоростями; и следовательно структурное состояние этих сплавов является результатом превращений, связанных с понижением температур. Свойства сплава зависят от природы и структуры присутствующих фаз, их формы, размеров, распределения и взаимодействия, обусловленного наличием межфазовых границ. Все это в значительной степени определяется кинетикой зарождения и роста новых фаз, а следовательно, превращениями, которые происходят при охлаждении. Следует заметить, однако, что эти превращения в свою очередь зависят от конкретной структуры исходной фазы или фаз, образовавшихся в результате превращений при нагреве. Поэтому превращениям при нагреве также должно быть уделено достаточное внимание. Кроме того, суще-

ствуют важные случаи, когда конечный результат достигается регулированием выдержки при более высокой температуре, за которой следует обычно выдержка при более низкой температуре. Отсюда возникает необходимость рассматривать не только прямые, но и обратные процессы.

Важное различие должно быть сделано между превращениями, при которых атомы перемещаются на расстояния, не превышающие некоторой доли межатомного расстояния, и превращениями, при которых атомы проходят во много раз большие расстояния. Превращения последнего типа связаны с диффузионным перемещением атомов внутри кристаллической решетки.

8.2. Бездиффузионные (мартенситные) превращения

Бездиффузионным называют такое превращение, при котором атомы существующей фазы одновременно и коллективно перемещаются в узлы кристаллической решетки новой, более устойчивой фазы; каждый атом смещается в свое новое положение под воздействием энергии деформации, возникающей вследствие сходного движения соседних с ним атомов. Этот термически неактивированный процесс происходит со скоростью, которая соответствует распространению упругих возмущений, т. е. скорости звука. Одним из следствий коллективного перемещения атомов является отличие вновь образованного кристалла по форме и объему от исходных, занимаемых теми же атомами. Такое изменение формы части кристалла приводит к деформации, препятствующей дальнейшему превращению; при сохранении начальных условий оно может идти не до конца. Для продолжения превращения в таком случае требуется понизить температуру или увеличить движущую силу превращения.

Бездиффузионное превращение характеризуется следующими тремя температурами:

1. Температурой M_d , выше которой новая (мартенситная) фаза не может образовываться, так как при этом свободная энергия системы не будет уменьшаться.

2. Температурой M_n , при которой, в условиях понижения температуры, начинается образование мартенситной фазы. Температура M_n ниже M_d , так как для образования зародышей новой фазы необходимо некоторое переохлаждение.

3. Температурой M_r , при которой исходная фаза полностью превращается в новую мартенситную фазу.

Кристаллография бездиффузионных превращений. Вследствие коллективного движения атомов необходимо наличие когерент-

ной границы раздела между исходной и мартенситной фазами; иначе окажутся невозможными сходные перемещения атомов, участвующих в превращении. Эквивалентным движением всех этих атомов доказываемым фактом, что упорядоченное расположение атомов в исходной фазе приводит к упорядоченному же расположению их и в мартенситной фазе.

Обязательная в процессе превращения когерентность межфазовой границы раздела может исчезнуть сразу же после пластической деформации одной или обеих фаз, однако между их ориентировками должно сохраняться определенное соответствие. Поверхность раздела фаз, возникшая в процессе превращений (плоскость габитуса), также должна иметь определенную кристаллографическую ориентировку. Кристаллографические данные такого рода для некоторых бездиффузионных превращений представлены в табл. 40.

ТАБЛИЦА 40. Кристаллографические данные для некоторых бездиффузионных превращений

Система	Состав	Превращение при охлаждении	Соответствие кристаллографических плоскостей	Соответствие кристаллографических направлений
Fe—C	0,5— 1,4% C	г. ц. к. → о. ц. тетраг.	{111}γ {110}α	<110>γ <111>α
Fe—Ni	27— 34% Ni	г. ц. к. → о. ц. к.	{111}γ {110}α	<211>γ <110>α
Li		о. ц. к. → комп. гекс.	{110} {0001}	<111>3° от <1120>
Au—Cd	47,5% (ат) Cd	о. ц. к. → орторомб. β'	{001}β {001}β'	[111]β [110]β'
Co		г. ц. к. → комп. гекс.	{111} {0001}	<110> <1120>

Детальное изучение кристаллографических соотношений исходной и мартенситной фаз показало, что в большинстве случаев новая структура не может возникать в результате простого сдвига исходного кристалла, но что она может рассматриваться в виде двух взаимосвязанных простых деформаций, первая из которых представляет обычно сдвиг, параллельный плоскости габитуса. Пока не известно, совершают ли отдельные атомы два последовательных изменения своего положения, или же имеет место одно перемещение (скачок) атома по сложной траектории при прохождении межфазовой границы.

Обратимость бездиффузионных превращений. Строго термодинамически эти превращения необратимы, поскольку они не происходят при температуре, соответствующей равновесию двух фаз. Однако с кристаллографической точки зрения их можно считать обратимыми. Именно, если при охлаждении монокри-

сталл исходной фазы превращается в мартенситную фазу, то при нагреве идет обратное превращение и образуется монокристалл с первоначальной ориентировкой. Это справедливо даже в том случае, когда мартенситные кристаллы обладают различными ориентировками, которые, однако, кристаллографически подобны исходному кристаллу. Такую обратимость превращений можно предотвратить наличием конкурирующего превращения.

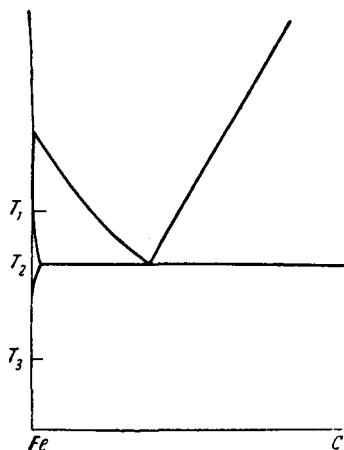


Рис. 312. Часть диаграммы состояния сплавов железа с углеродом

Влияние пластической деформации. При любой температуре ниже точки M_d исходная фаза метастабильна. Но она может не испытывать превращения либо из-за отсутствия зародышей, либо вследствие чрезмерно большого возрастания энергии деформации в процессе дальнейшего превращения. Пластическая деформация такой метастабильной исходной фазы способствует мартенситным превращениям, по-видимому, вследствие увеличения числа зародышей мартенситных кристаллов.

Ниже рассмотрены конкретные примеры мартенситных превращений.

Мартенситное превращение в стали. Часть диаграммы состояния железоуглеродистых сплавов показана

схематически на рис. 312. Известно, что аустенит, содержащий, например, 0,6% С, в равновесных условиях будет превращаться в феррит и цементит при температуре 720 °С. При этом практически весь углерод, содержащийся в стали, переходит в цементит, который составляет лишь незначительную часть всего материала. При таком превращении углерод испытывает значительное диффузионное перераспределение — процесс, который требует времени (см. стр. 375). Если охлаждение идет достаточно быстро, то аустенит сохраняется до температуры, при которой может происходить уменьшение свободных энергий путем бездиффузионного превращения, приводящего к образованию мартенсита.

Свободная энергия различных фаз показана на рис. 313. При температуре T_1 (см. рис. 312) аустенит представляет устойчивую фазу и он может находиться в равновесии либо с ферритом, либо с цементитом. При T_2 , представляющей эвтектидную температуру, аустенит находится в равновесии одновременно и с ферритом и с цементитом. При температуре T_3 аустенит уже

не оказывается устойчивой фазой, однако, если состав не изменяется (вследствие недостатка времени для развития диффузионных процессов), могут происходить лишь выделения феррита или цементита. Эти превращения способствуют понижению свободной энергии в случае всех составов, при которых кривая свободной энергии для аустенита лежит выше, чем для феррита или цементита. Это соответствует, например, всем концентра-

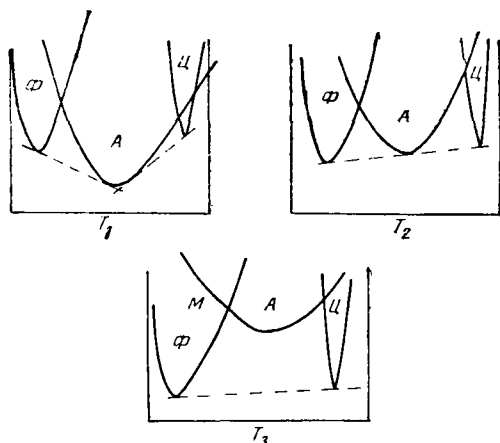


Рис. 313. Кривые свободных энергий для феррита, аустенита и цементита

циям углерода, лежащим до точки *М* на рис. 313. Феррит в точке *М* содержит значительно больше углерода, чем его обычно может быть в феррите при равновесных условиях. Это состояние не является устойчивым, поскольку свободная энергия такого пересыщенного феррита, называемого мартенситом, будет понижаться при распаде его на «равновесный» феррит и цементит.

Таким образом, превращение аустенита в пересыщенный феррит оказывается энергетически возможным, если температура лежит ниже точки *М_д*, положение которой зависит от состава. Поскольку это превращение может происходить без изменения состава, оно является бездиффузионным, или мартенситным, превращением.

Кристаллографическое строение мартенсита. Как указывалось выше, мартенсит может рассматриваться как феррит, пересыщенный углеродом. Степень этого пересыщения зависит от содержания в стали углерода, которое может достигать 1,4%. В равновесных условиях предельная растворимость углерода в феррите составляет всего 0,02%. Таким образом, с точки зрения термодинамики мартенсит представляет пересыщенный фер-

рит. Атомы углерода, образующие твердый раствор внедрения в феррите, искажают решетку вблизи мест своего расположения, и решетка из кубической (при отсутствии углерода) превращается в тетрагональную. Тетрагональность возникает вследствие того, что атомы углерода занимают положение, показанное на рис. 314 точкой *C*. Это приводит к увеличению расстояния между атомами *A* и *B* и к уменьшению расстояний между атомами в поперечных направлениях. Если атомы углерода распределя-

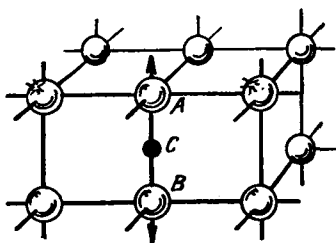


Рис. 314. Искажение решетки феррита при внедрении атома углерода

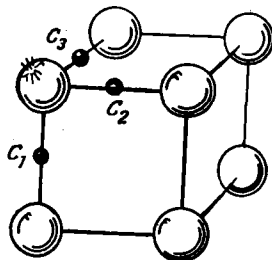


Рис. 315. Альтернативные положения атома углерода в решетке феррита (атом углерода может занимать лишь одно из указанных положений)

ются статистически беспорядочно по узлам трех типов, как показано на рис. 315, то решетка в целом не будет тетрагональной, так как локальные тетрагональности будут взаимно компенсироваться вследствие неупорядоченного расположения. Если же атомы углерода будут сравнительно близко расположены друг к другу, то они взаимодействуют, вызывая появление тетрагональности в одном определенном направлении, так как это отвечает меньшей упругой деформации решетки. По-видимому, «тетрагональность дальнего порядка» возникает при содержании углерода, превышающем 0,2% (вес.). Это соответствует приблизительно одному атому углерода на каждые 50 элементарных ячеек. Размещения атомов углерода в междоузлиях решетки аустенита не приводят к появлению тетрагональности; очевидно поэтому, что в процессе превращения аустенита в мартенсит должно происходить упорядочение расположения атомов углерода. На рис. 316 представлен кристалл мартенсита, в котором распределение атомов углерода соответствует приблизительно его содержанию 0,8%. Тетрагональность проявляется в том, что параметр *c* увеличивается, а параметры *a* и *b* уменьшаются. Зависимость параметров решетки мартенсита от содержания углерода приведена на рис. 317.

Микроструктура мартенсита. Микрофотографии мартенсита, одна из которых показана на рис. 318, создают впечатление, что его кристаллы имеют игольчатую форму. Однако это впечатле-

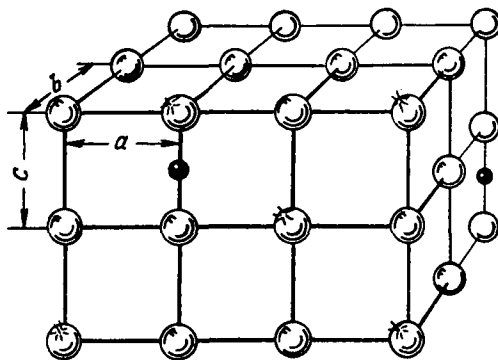


Рис. 316. Расположение атомов углерода в решетке феррита

ние ошибочно и возникает вследствие того, что рассматриваются двумерные сечения трехмерного объекта. Если бы кристаллы мартенсита действительно имели игольчатую форму, то можно было бы видеть их поперечные сечения приблизительно круглой формы, чего, однако, не наблюдается. Отсюда следует, что в действительности они имеют пластинчатую форму. «Пластинки» мартенсита вытянуты вдоль одной из осей и становятся тоньше от центра к периферии.

Свойства мартенсита. Наиболее важное свойство мартенсита — его исключительная твердость. Определить свойства отдельных кристаллов мартенсита довольно трудно, однако твердость стали, содержащей наряду с мартенситом различные количества аустенита, ясно показывает, что твердость самого мартенсита повышается с увеличением содержания углерода и при больших его содержаниях. Это показано на рис. 319.

Сталь, содержащая большое количество высокоуглеродистого мартенсита, обладает высокой прочностью, высокой твердо-

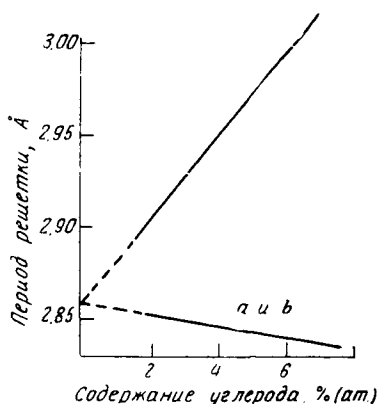


Рис. 317. Изменение периодов решетки мартенсита с увеличением содержания углерода

стью и очень низкой пластичностью. Можно сделать вывод, что и сами мартенситные пластины также имеют высокую прочность и малую пластичность. Этот случай, очевидно, отличается от случая статистически беспорядочного твердого раствора за-



Рис. 318. Микроструктура мартенсита. $\times 1660$

мещения (см. 5.2), для которого было показано, что повышение концентрации растворенного вещества не вызывает значитель-

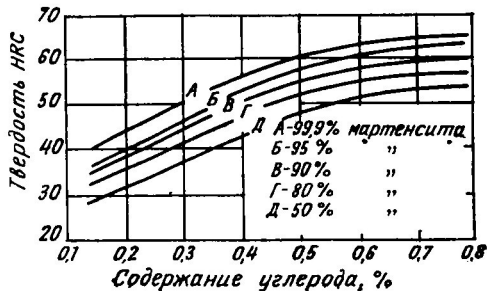


Рис. 319. Изменение твердости с увеличением содержания углерода и повышением количества мартенсита в стали

ного упрочнения. Вероятно, перемещение дислокаций через кристалл со значительными локальными искажениями, характерными для мартенситной структуры, очень затруднено.

Изменение объема при мартенситном превращении. Объемно-центрированная кубическая структура менее плотно упакована, чем гранецентрированная кубическая; при переходе аустенита в феррит должно следовательно наблюдаться увеличение объема. Это увеличение составляет приблизительно 4%. Значительно большее изменение объема наблюдается, когда аустенит превращается в мартенсит.

Если одна часть стального изделия испытывает превращение, а другая сохраняет исходную структуру, то такое увеличение объема приводит к возникновению значительных напряжений. Обычно мартенсит образуется при быстром охлаждении, начиная с поверхностного слоя стального изделия. Распределение напряжений по сечению цилиндрического прутка во время быстрого охлаждения обусловлено тем, что сердцевина, сохраняющая аустенитное состояние, окружена мартенситной оболочкой, объем которой увеличен по сравнению с исходным. В результате этого на цилиндрической поверхности могут появиться продольные трещины. В образцах не столь простой формы возникает сложное напряженное состояние, причем чаще всего трещины появляются в местах резких изменений сечения.

Зарождение и рост мартенсита. Мартенситное превращение в стали начинается при температуре M_n , которая значительно ниже температуры M_d , при которой мартенсит более устойчив, чем аустенит. Следовательно, существует «барьер» для образования зародышей, требующий некоторого переохлаждения ниже температуры M_d , соответствующей квазиравновесному сосуществованию мартенсита и аустенита. Обе температуры M_d и M_n изменяются с содержанием углерода. Как можно ожидать по данным рис. 313, температура M_d понижается с увеличением содержания углерода. Изменение температуры M_n в зависимости от содержания углерода для простой углеродистой стали показано на рис. 320.

Природа зародышей мартенситной фазы точно еще не установлена. Однако найдено, что образование мартенсита в стали лишь в малой степени зависит от времени; практически весь мартенсит, который должен образоваться при каждой данной температуре, возникает немедленно при достижении этой тем-

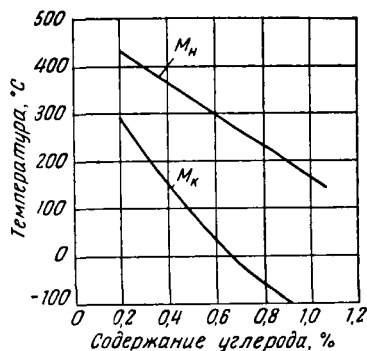


Рис. 320. Температуры начала (M_n) и конца (M_k) образования мартенсита в углеродистой стали

пературы. Возможно, таким образом, что все зародыши мартенсита существуют уже в процессе охлаждения аустенита, а не образуются вновь вследствие флуктуаций состава или процессов диффузии. Возможно, что эти зародыши представляют области с аномально низким содержанием углерода, образующиеся в результате статистических флуктуаций в решетке аустенита. В их образовании могут участвовать также дислокации и другие несовершенства кристаллической решетки.

Было также найдено, что количество мартенсита непрерывно увеличивается с понижением температуры, начиная от температуры, соответствующей точке M_n , вплоть до практически полного окончания превращения при температуре M_k . Завершению превращения сразу же после перехода температуры M_n препятствует то, что каждая отдельно взятая мартенситная пластина способна расти лишь до определенной величины и что при каждой данной температуре ниже точки M_n существует только ограниченное число зародышей, способных к росту. Степень превращения при каждой данной температуре, оказывается меньшей для зерна меньшей величины, по-видимому, потому, что уменьшается степень превращения, приходящаяся на каждый зародыш. При некоторой температуре, лежащей ниже точки M_d , превращение протекает лишь в случае, когда материал подвергается пластической деформации. Так, в нержавеющей стали с 18% Cr и 8% Ni можно достигнуть мартенситного превращения значительной части аустенита, если сталь подвергать холодной обработке давлением при комнатной температуре, которая лежит между точками M_d и M_n . Подобное явление наблюдается в стали Гадфильда, содержащей 13% Mn, которая сохраняет аустенитное состояние при комнатной температуре неопределенно долго, но испытывает локальное мартенситное превращение в результате пластической деформации. Поэтому эта сталь обладает исключительно высокой интенсивностью наклепа, обусловленного чрезвычайно большой твердостью мартенсита.

Стабилизация аустенита. Ступенчатая выдержка переохлажденного аустенита при температуре ниже M_d приводит к уменьшению количества мартенсита, образующегося при какой-либо температуре ниже этой ступени. Температура M_n при этом также понижается. По-видимому, это связано с исчезновением зародышей, которые для этих температур являются субкритическими. Отмеченный процесс называют стабилизацией.

Бездиффузионные превращения титановых сплавов. Известно много других примеров бездиффузионных превращений. Все они происходят вследствие образования фазы, имеющей более низкую свободную энергию и возникающей даже тогда, когда диффузия оказывается невозможной.

Сплавы титана со многими переходными металлами испыты-

вают бездиффузионное превращение при быстром охлаждении. Диаграмма состояния для типичного случая, а именно для системы титан — марганец показана на рис. 321. Это превращение характеризуется существованием температуры M_n , которая понижается с увеличением содержания растворенного вещества так же, как и в случае железоуглеродистых сплавов. Температура M_n для ряда сплавов титана показана на рис. 322.

Пересыщенные твердые растворы на основе α -титана, получающиеся в результате «мартенситного» превращения, обладают, однако, иными механическими свойствами, чем мартенсит стали. Это объясняется тем, что в первом случае вместо раствора внедрения образуется раствор замещения, и, следовательно, растворенные атомы, например атомы марганца, в гексагональной плотноупакованной решетке α -титана вызывают значительно меньшее искажение решетки растворителя, чем атом углерода, внедряющийся в объемноцентрированную кубическую решетку α -железа. Бездиффузионное превращение сплавов на основе титана и циркония, по-видимому, не имеет большого практического значения.

8.3. Диффузия

Для всех остальных типов превращений в твердом состоянии необходимо перемещение атомов по отношению к кристаллической решетке на расстояния, которые, по крайней мере, не меньше межатомных. Отсюда вытекает необходимость обсуждения процессов таких перемещений, т. е. диффузии.

Понятие *диффузия* используется здесь для описания любых изменений относительного расположения атомов или молекул в стационарной среде. Такое определение исключает атомные перемещения при течении или пластической деформации среды. Диффузия может происходить в газах и жидкостях, а также при определенных условиях и в твердых телах. Диффузия в газах не представляет особого интереса для последующего обсуждения; поэтому оно будет ограничено анализом диффузий в жидких и твердых металлах. Диффузию в твердых металлах можно подразделить на диффузию внутри кристалла, диффузию вдоль дислокаций, диффузию по границам кристаллитов и поверхностную диффузию. Наиболее развита теория диффузии внутри кристаллов, поэтому она будет рассмотрена в первую очередь.

Диффузия в кристаллах. Элементарный процесс диффузии. Диффузия в кристаллах, как было определено выше, происходит путем перемещения отдельных атомов в кристалле, положение атомов в котором в целом относительно неизменно. Поэтому элементарным процессом диффузии является перемеще-

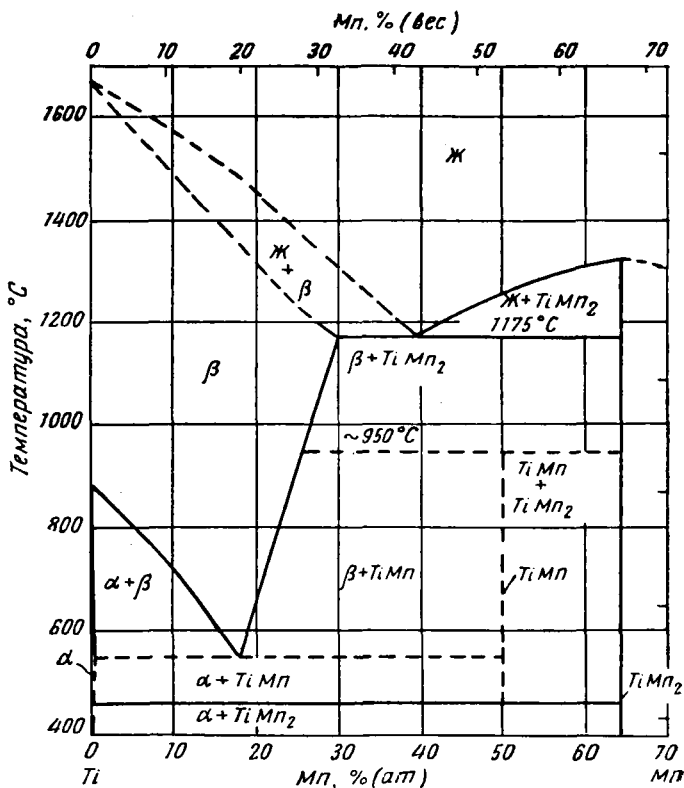


Рис. 321. Диаграмма состояния сплавов системы титан — марганец

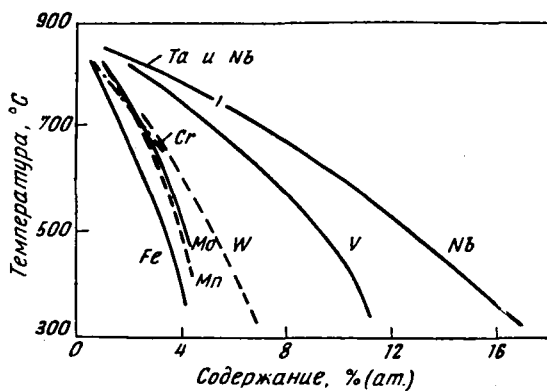


Рис. 322. Температура начала мартенситного превращения M_s для титановых сплавов

ние отдельного атома из ранее занимаемого им узла в новое положение. Все атомы непрерывно колеблются около своих средних положений и элементарный акт диффузии или «перескок» соответствует тому моменту, когда изменяется среднее положение атомов. Это может произойти только в том случае, если рассматриваемый атом обладает достаточно высокой энергией и если существует место, куда он может переместиться.

Частота перемещений (перескоков). Диффузия и с теоретической, и с экспериментальной точек зрения представляет результат суммирования диффузионных «перескоков» атомов в кристалле, содержащем очень большое число их, в течение времени, которое очень велико по сравнению со временем теплового колебания. Такой процесс следует рассматривать статистически, и наиболее важной характеризующей его величиной будет время τ , между последовательными «перескоками» какого-либо атома в данном агрегате. Невозможно предсказать, когда именно произойдет «перескок» данного атома, но возможно, однако, установить средний интервал между «перескоками». Он определяется выражением

$$\frac{1}{\tau} = \nu \exp(-\Delta H/RT),$$

где $\exp(-\Delta H/RT)$ — вероятность того, что атом в течение одного колебания будет иметь, вследствие теплового движения, энергию, равную ΔH ; ΔH — энергия активации одного «перескока»; ν — число тепловых колебаний в секунду и определяется в первом приближении уравнением $\nu = kT/h$; P — вероятность того, что атом, обладающий достаточно высокой энергией, сможет достигнуть данного узла.

Множитель P состоит в свою очередь из трех:

1. Числа равновероятных мест, которых атом может достигнуть в результате одного «перескока». Это число равно 4 для объемноцентрированной и 12 для гранецентрированной кубической решетки в том случае, если рассматриваемый атом может перемещаться только из одного междоузлия в другое. Если же атом перемещается из одного узла кристаллической решетки в какой-либо другой, то этот множитель будет равен 12 для гранецентрированной кубической решетки и 8 — для объемноцентрированной.

2. Вероятности p того, что атом может достигнуть одного из этих положений. Эта вероятность равна единице для атома, находящегося в междоузлии, потому что соседние междоузлия никогда не бывают заняты. Для атома же, занимающего узел кристаллической решетки, она равна вероятности того, что соседний узел окажется вакантным, т. е. равна парциальной концентрации вакансий в кристалле (β).

3. Вероятности того, что свободный промежуток между атомами, сквозь который должен пройти данный атом, будет достаточно большим. Это определяется тепловыми колебаниями окружающих атомов в тот момент, когда рассматриваемый атом обладает достаточно высокой энергией. Данная вероятность соответствует энтропии активации ΔS «перескока».

Приведенные три множителя дают следующее выражение для величины P :

$$P = p\beta \exp(\Delta S/R).$$

Чтобы вычислить частоту «перескоков», должна быть известна парциальная концентрация вакансий β . Она определяется выражением

$$\beta = \exp(-\Delta G_1/RT),$$

где ΔG представляет свободную энергию, связанную с образованием вакансий, значение которой можно легко определить. Величина ΔS может быть найдена из изменения упругих свойств с повышением температуры. В табл. 41 даны типичные значения времени «перескока» для некоторых металлических кристаллов.

ТАБЛИЦА 41. Среднее время τ «перескока» атомов в процессе диффузии

Растворитель	Растворенный элемент	Температура, °C	τ (сек.)
Ag	Самодиффузия	800	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Ag	Cd	600	$2,0 \cdot 10^{-9}$
Ag	Pd	444	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Ag	Zn	700	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Au	Ni	550	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	C	20	1

Коэффициент диффузии. Из вышеизложенного можно заключить, что атомы, перемещающиеся в кристаллах при повышенных температурах, вообще говоря, могут сталкиваться. Как было показано, перемещение вакансий, которое происходит только при диффузионных «перескоках» атомов, становится достаточно интенсивным при температурах, составляющих приблизительно $0,4 T_{пл}$. Движение вакансий делает возможным процесс переползания дислокаций, который приводит к снятию напряжений и к полигонизации. Время «перескока» для вакансий несколько меньше, чем соответствующее время для атомов и определяется множителем β , который в типичном случае может быть равен 10^{-6} . Таким образом, процессы, которые зависят от перемещения атомов в большей степени, чем от перемещения вакансий, становятся заметными при более высоких температурах.

Важной особенностью диффузионного процесса является то, что, по крайней мере, в кристаллах кубической сингонии «перескоки» атомов происходят в любых статистически случайных направлениях. В кристаллах некубической сингонии энергии активации «перескоков» в неэквивалентных направлениях не обязательно одинаковы и, следовательно, для разных направлений существует различное число «перескоков». Такого рода эффекты, обусловленные анизотропией, здесь обсуждаться не будут.

В кубическом кристалле каждый рассматриваемый атом делает серию последовательных «перескоков», *средний* интервал времени между которыми может быть вычислен указанным выше способом. Каждый «перескок» происходит в случайном направлении, которое никак не связано с направлением предшествующего «перескока». Такое поведение характерно для «случайно идущих» (статистических) процессов. Было показано, что атом, занимающий данное положение в начальный момент времени, равный 0, и делающий n «перескоков» каждый на расстояние a в среднем будет перемещаться в произвольном направлении на расстояние, пропорциональное \sqrt{na} . Отсюда следует, что если бы можно было каким-нибудь образом наблюдать отдельные атомы в кристалле (практически вследствие их иной химической природы или радиоактивности) и если бы эти атомы первоначально не были распределены статистически беспорядочно, то результатом их неупорядоченного движения было бы достижение неупорядоченного распределения. Таким образом, если первоначальное распределение таких «наблюдаемых» (меченых) объектов A можно показать кривой a на рис. 323, то распределение для двух более поздних моментов времени нужно было бы показать кривыми b и v . После бесконечно большого времени кривая должна превратиться в горизонтальную линию g . Если концентрация меченых атомов A равна c , то изменение распределения атомов можно показать следующим образом. На рис. 324 представлен кристалл, в котором концентрация c изменяется линейно от максимума на плоскости AB до минимума на плоскости CD ; плоскость PQ разделяет атомные плоскости 1 и 2. «Чистое» течение (поток) атомов A через такую плоскость является простейшим количественным представлением диффузионного процесса. Этот процесс нужно понимать как *средний* результат очень большого числа индивидуальных «перескоков» атомов и нет необходимости рассматривать индивидуальные «перескоки» отдельных атомов через эту плоскость. Вместо этого следует определить скорости «потоков» атомов в двух противоположных направлениях. Поскольку расстояние, проходимое атомом, в среднем пропорционально квадратному корню

из времени, время, необходимое для того, чтобы многие атомы в среднем прошли данное расстояние, пропорционально квадрату этого расстояния. Каждый атом в среднем за τ секунд совершает один «перескок», но только некоторая часть таких «перескоков», равная p , происходит через рассматриваемую плос-

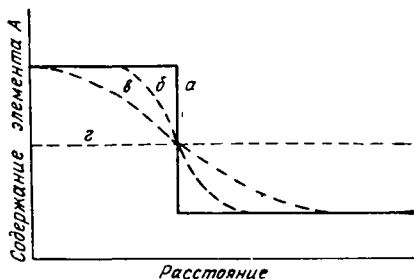


Рис. 323. Влияние диффузии на распределение элемента A в кристалле

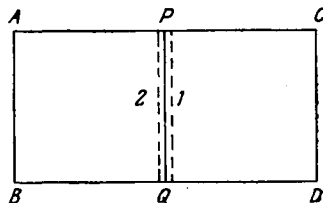


Рис. 324. Схематическое изображение диффузионной системы

кость. Поэтому скорость движения атомов равна $(pC_1 a^2)/\tau$. Число атомов, которые проходят от плоскости 1 к плоскости 2 составляет

$$\frac{(pC_1 a^2)/\tau}{a},$$

где a — расстояние между двумя рассматриваемыми плоскостями. Число атомов, пересекающих за единицу времени единицу площади рассматриваемой плоскости в одном направлении, равно поэтому $(pC_1 a)/\tau$, а число атомов, пересекающих эту плоскость в противоположном направлении, равно $(pC_2 a/\tau)$. Поэтому результирующий («чистый») поток будет равен

$$[p(C_1 - C_2) a]/\tau.$$

$C_1 - C_2$ представляет разность концентраций на расстоянии a . Она равна $a(dc/dx)$. Таким образом, результирующий поток составляет

$$(p a^2/\tau) (dc/dx).$$

Коэффициент диффузии D определяется как результирующий поток за единицу времени через единицу сечения при градиенте, равном 1, поэтому

$$D = p a^2/\tau,$$

где p — геометрический фактор, зависящий от того, сколько направлений существует для возможного «перескока» атома. В случае диффузии по междоузлиям величина p равна $1/24$ для

объемноцентрированной и $1/12$ — для гранецентрированной кубической решетки. Для твердых растворов замещения соответствующие величины составляют $1/8$ и $1/12$. Величина a представляет среднюю длину «перескока», а τ — среднее время «перескока». Как и можно было ожидать в соответствии с температурной зависимостью частоты перескоков $1/\tau$, было найдено экспериментально, что

$$D = D_0 \exp(-Q/RT).$$

Здесь Q представляет энергию активации, равную сумме ΔH и ΔG (если для диффузии необходимо наличие вакансий), а D_0 — часть уравнения, не зависящую от температуры и определяющуюся выражением $D_0 = \rho a a^2 \nu \exp(\Delta S/R)$.

Любые оценки величины D_0 , согласно этому уравнению, составляют небольшую долю $1 \text{ см}^2/\text{сек}$. Экспериментальное определение диффузионных констант состоит в получении серии значений D для различных температур. Уравнение Аррениуса показывает, что между логарифмом D и $1/T$ должно быть линейное соотношение при условии однократно активированного процесса. Это подтверждено многими экспериментальными исследованиями. Величины Q и D_0 определяются углом наклона прямой линии и точкой пересечения ее с осью ординат (см. рис. 325), поскольку

$$\log D = \log D_0 - Q/RT$$

или

$$Q = RT (\log D_0 - \log D).$$

Диффузия углерода в α -железе, изображаемая таким образом, представлена на рис. 326.

До последнего времени большинство измерений диффузии выполняли в таком небольшом интервале температур, что угол наклона и точку пересечения указанной линии нельзя было определить с достаточной точностью. Работы последнего времени показали, однако, что значения D_0 во всех случаях близки к предсказываемой величине, а значения Q для различных растворенных элементов близки друг к другу, при этом в случае диффузии путем замещения узлов они близки к соответствующим

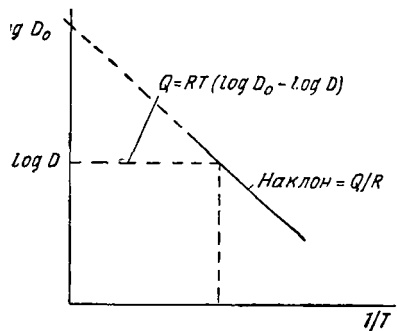


Рис. 325. Изменение коэффициента диффузии с температурой

щим величинам для самодиффузии растворителя. Некоторые значения Q и D_0 представлены в табл. 42.

Общее выражение для коэффициента диффузии D дает закон Фика, который может быть представлен в виде

$$S = -AD(\partial c/\partial x),$$

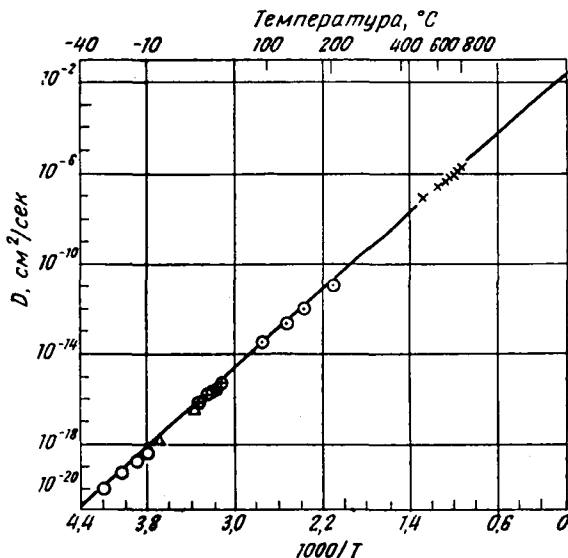


Рис. 326. Диффузия углерода в α -железе

где S — количество материала, диффундирующего через площадь A за единицу времени, а $\partial c/\partial x$ представляет градиент концентрации в направлении, вдоль которого измеряется S .

Это выражение предполагает, что «движущей силой» диффузии является градиент концентрации и что она прекращается при достижении полной однородности состава. Для диффузии в металлических системах это упрощение неправильно, поскольку равновесное состояние данного сплава не обязательно такое, при котором состав в каждой точке совершенно одинаков. Как было показано в гл. 2, устойчивым состоянием часто является сосуществование двух или большего числа фаз, а критерием устойчивости — равенство химических потенциалов во всех точках каждого компонента системы. Поэтому в действительности движущая сила диффузии должна выражаться градиентом химического потенциала. Эта точка зрения объясняет, почему часто возможна так называемая восходящая диффузия. Она заключается в переходе компонента из области с низкой его кон-

ТАБЛИЦА 42. Некоторые данные по диффузии металлов

Растворитель	Растворенный элемент	D_0 , см ² /сек	Q , ккал/моль
Ag	Самодиффузия	0,89	45,9
Au	»	0,16	53,0
Co	»	0,37	67,0
Cu	»	11	57,2
α -Fe	»	2300	73,2
γ -Fe	»	5,8	74,2
Pb	»	6,6	27,9
Pt	»	0,048	55,7
Zn	»	0,046	20,4
Zn	} к оси C	»	»
Zn		»	»
Ag	Au	$1,1 \cdot 10^{-4}$	26,6
Ag	Cd	4,8	22,3
Ag	Cu	$6,0 \cdot 10^{-5}$	24,8
Ag	Pb	$6,4 \cdot 10^{-6}$	20,2
Ag	Sb	$7,8 \cdot 10^{-5}$	21,4
Fe	C	$2 \cdot 10^{-2}$	20,1

центрацией в область с высокой концентрацией. Позднее будет рассмотрено много случаев, где этот процесс происходит. Так, в эвтектидной реакции (см. ниже) каждый компонент диффундирует по направлению к фазе, в которой его концентрация выше. То же справедливо для выделения или подготовки к выделению.

В случае диффузии в одной фазе градиент химического потенциала почти всегда подобен градиенту концентрации и, как правило, допустимо измерять и определять коэффициенты диффузии в понятиях градиента концентрации. Это как раз и представляет обычную форму выражения экспериментальных результатов.

Вторая трудность, с которой встречаются при приложении закона Фика к металлам, — их недостаточная гомогенность и изотропность. Как будет показано ниже, диффузия происходит по-разному и по-разному зависит от температуры на границах зерен и внутри кристаллов поликристаллического металла. Величина D изменяется с изменением направления в любом кристалле некубической сингонии. Поэтому для фундаментальных исследований идеальным образцом является монокристалл, хотя даже в монокристалле возможно значительное количество дислокаций.

Кроме того, возникает следующее осложнение. Если движущая сила диффузии — градиент концентрации или химический потенциал, то можно ожидать, что при отсутствии этого градиента не будет и диффузии. Однако исследования показывают, что в этом случае имеет место *самодиффузия*. Она представляет

самопроизвольное перераспределение атомов в кристалле, не сопровождающееся переносом массы и происходящее без какой-либо термодинамической движущей силы. Закон Фика неприложим к явлению самодиффузии. Его можно использовать только для объяснения результатов химической диффузии. Тем не менее коэффициент диффузии может быть приписан и процессу самодиффузии. Эти коэффициенты сравнимы с коэффициентами химической диффузии; отсюда можно сделать вывод, что оба процесса в основном идентичны.

В идеальном случае для кристалла с кубической решеткой коэффициент диффузии можно рассчитать по данным о частоте «перескоков». Предположим, что каждый «перескок» происходит в направлении, независимом от направления предыдущего «перескока», т. е. что эти «перескоки» статистически равномерно распределяются по всем p направлениям, возможным в данном кристалле. Это предположение не вполне правильно, поскольку атом, который только что обменялся местами с вакансией, имеет тенденцию скорее совершить следующий «перескок» обратно в прежнюю позицию, чем в любое другое положение. Объясняется это тем, что вакансия находится в своем новом положении некоторое конечное время, которое намного меньше времени «перескока» данного атома, поскольку она может обменяться местами с любым из окружающих ее атомов. В большинстве случаев ошибкой, возникающей вследствие этой «корреляции», можно пренебречь.

Наше обсуждение относится только к самодиффузии и к диффузии в разбавленных растворах. Когда же раствор более концентрированный, и энергия растворенного атома изменяется вследствие близости других растворенных атомов, основное предположение о равновероятном «перескоке» атома в любом направлении перестает быть справедливым. В этих условиях перераспределение возникает не только вследствие роста степени разупрочнения. Могут появиться дополнительные движущие силы, которые увеличивают вероятность движения данного атома в направлении низкой или, наоборот, высокой концентрации. Это направление зависит от того, будет энергия растворенных атомов возрастать или уменьшаться при их взаимном приближении. Для объяснения таких влияний коэффициенты диффузии выражают в функции градиента химической активности, а не концентрации.

Существуют два возможных следствия изменения концентрации раствора. Может измениться *движущая сила* диффузии. Это эквивалентно тому, что «перескок» станет более вероятным в каком-то одном направлении вследствие различия максимумов свободной энергии, существующих в направлениях более высокой и более низкой концентраций растворенных атомов. Воз-

можно также изменение подвижности атома безотносительно к направлению его движения. Это эквивалентно изменению свободной энергии атома в его равновесном положении, а следовательно, изменению свободной энергии активации и соответственно частоты «перескока».

Можно ожидать, что коэффициент диффузии должен зависеть от концентрации. Это было подтверждено экспериментально. Было показано также, что градиент давления и температуры может вызывать диффузию и при отсутствии градиента концентрации.

Обсуждение механизма диффузии. В предыдущем разделе были приняты определенные механизмы диффузии. Необходимо обсудить, могут ли существовать предложенные механизмы в действительности.

Диффузия атомов внедрения не представляет трудной проблемы, поскольку не существует какого-либо другого возможного объяснения термически активированного движения атомов из одного междоузлия в другое. Однако ситуация оказывается совсем не столь простой в случае диффузии в растворах замещения или самодиффузии. Априорно существуют три геометрически возможных пути диффузионных перемещений атомов в кристалле:

1. *Прямой обмен местами* пары соседних атомов (рис. 327, а) или одновременное «кольцевое» движение всех участвующих атомов (рис. 327, б).

2. Прямое перемещение *внедренных атомов* (рис. 328, а) или образование из них цепочки (см. 4.2). Данный атом может покинуть цепочку (рис. 328, б) в различных точках, отличных от тех, в которых он входит в цепочку; это приводит к диффузионному движению.

3. *Вакансионный механизм*, обсуждавшийся выше. Существование вакансионного механизма можно подтвердить двумя соображениями. Теоретические вычисления ясно показывают, по крайней мере, для гранцентрированных кубических структур, что прохождение диффузии вакансионным путем гораздо более вероятно и что на этом основании может быть сделано достаточно надежное предсказание значения величины D_0 . Другое доказательство основано на эффекте Киркендалла.

Эффект Киркендалла. Если чистый металл и сплав или два различных сплава двух одинаковых металлов выдерживать в соприкосновении при высокой температуре, то граница раздела между ними перемещается в результате диффузии. Типичной диффузионной парой такого рода является, например, медь и сплав меди с 30% Zn; начальное положение границы раздела отмечают очень тонкими вольфрамовыми нитями. Схематически

образец показан на рис. 329. В процессе диффузии «метки» передвигаются одна к другой, указывая, что цинк диффундирует из сплава быстрее, чем в него диффундирует медь. Этот опыт, как и другие подобные эксперименты, не может быть объяснен на основе гипотезы о прямом или кольцевом обмене атомов ме-

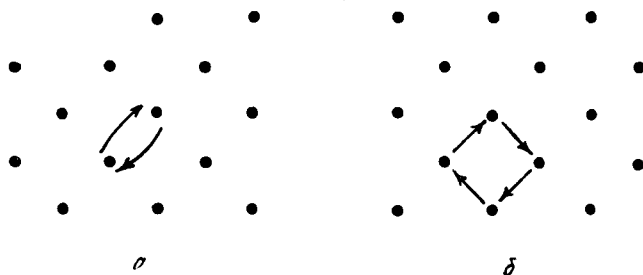


Рис. 327. Прямой и кольцевой обмен атомов местами

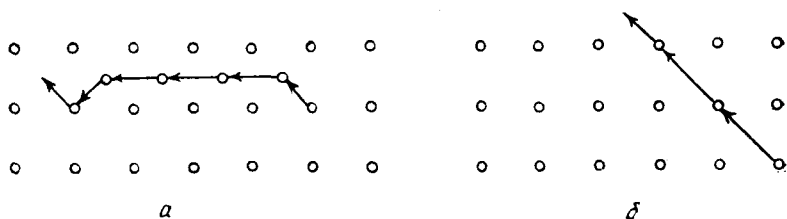


Рис. 328. Механизмы образования цепочек атомов, занимающих междоузлия и узлы решетки

стами, поскольку в этом случае каждое движение атома в одном направлении должно сопровождаться движением другого атома в противоположном направлении. Таким образом, не должно наблюдаться различия в скорости диффузии обоих компонентов. Эффект Киркендалла был подтвержден и для гранцентрированных и для объемноцентрированных кубических структур. Во многих экспериментах с парами диффундирующих друг в друга металлов в области перемещения границы раздела наблюдалась заметная пористость. Это дает основание объяснять эффект Киркендалла на основе вакансионного механизма. В случае, обсуждавшемся выше, необходимо предположить, что атомы цинка легче обмениваются местами с вакансиями, чем атомы меди.

В результате цинк диффундирует быстрее меди, граница раздела перемещается, а также наблюдается поток вакансий в направлении, противоположном движению атомов цинка. Вакан-

сии, движущиеся по направлению к меди, достигают в зоне диффузии достаточно высокой концентрации и сливаются, образуя поры.

Подобным же образом можно объяснить этот эффект и в случае диффузии по междоузлиям. Вакансионный механизм предпочтителен в этом случае потому, что с внедренным атомом, по-видимому, связана гораздо более высокая энергия, чем с вакансией, если этот атом соразмерен с атомами самого кристалла. Энергия активации, необходимая для перехода атома из узла в междоузлие, настолько велика, что наблюдаемые скорости диффузии на этой основе объяснить нельзя.

Это положение справедливо для плотноупакованной и близкой к ней структур. Однако имеются основания считать его неприменимым для менее плотноупакованных решеток. Так, в кремнии, который обладает кубической структурой типа алмаза, медь способна диффундировать по междоузлиям. Междоузлия в кремнии значительно больше, чем во многих плотноупакованных структурах.

Энергия активации диффузии вакансий складывается, как было показано выше, из двух частей: энергии изменения концентрации вакансий с температурой и энергии активации процесса «перескока». Изменение концентрации вакансий с повышением температуры было исследовано путем измерения диффузии немедленно после быстрой закалки с высокой температуры. Содержание вакансий имеет при этом величину, соответствующую этой высокой температуре, и, следовательно, коэффициент диффузии больше, чем тот, который отвечает равновесному содержанию вакансий при новой температуре¹. Было найдено, что примерно половину измеренной энергии активации диффузии составляет энергия изменения содержания вакансий в зависимости от температуры.

Влияние облучения на диффузию. Одним из результатов облучения частицами высоких энергий является образование вакансий. Можно поэтому ожидать, что коэффициент диффузии облученных материалов должен быть выше. Прямого доказательства этого эффекта, однако, не получено; теоретически было показано, что он должен быть слишком мал для наблюдения при температурах, при которых могут быть выполнены прямые

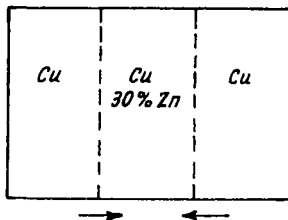


Рис. 329. Опыт Киркендалла

¹ Очевидно, имеется в виду температура объекта после закаливания.
Прим. ред.

измерения коэффициента диффузии. Косвенные же методы измерения диффузионных эффектов, такие, например, как определение скорости упорядочения или разупорядочения, приводят к результатам, которые можно объяснить на основе предположения о повышении концентрации вакансий при облучении.

Диффузия по дислокациям. Предыдущее обсуждение было ограничено идеальным случаем диффузии в кристаллах, имеющих в общем совершенное строение, за исключением наличия вакансий. Однако было показано, что диффузия вдоль краевых дислокаций обладает более низкой энергией активации. Такой процесс может иметь важное значение при сравнительно низких температурах, когда вакансионные процессы происходят еще очень медленно. Возможно, что некоторые процессы превращений могут происходить путем диффузии вдоль дислокации («pipe» diffusion). Механизм диффузии вдоль краевой дислокации заключается в движении атомов из положения A (рис. 330) в соответствующее положение на соседней плоскости. Энергия активации должна быть при этом очень низкой вследствие сравнительно большого пространства, в котором может перемещаться атом. В таком пространстве этот атом становится как бы «наполовину внедренным».

Диффузия по границам зерен. Так как расположение атомов по границам зерен должно отличаться от расположения их в кристалле, можно ожидать, что диффузионные константы также будут различными. Для анализа результатов экспериментов по диффузии в образцах, обладающих границами зерен, воспользуемся методом, предложенным Фишером. Предположим, что граница зерна имеет форму полоски толщиной δ и характеризуется в отношении диффузии коэффициентом $D_{гр}$. Сам кристалл имеет коэффициент диффузии $D_{кр}$. Схематически это представлено на рис. 331. Диффузия происходит слева направо, причем атомы вдоль границы зерна диффундируют в соответствии с коэффициентом диффузии $D_{гр}$, а от границы внутрь кристалла в соответствии с константой $D_{кр}$. Результатом диффузии растворенного вещества от поверхности AB , где его концентрация сохраняется постоянной, будет изменение этой концентрации, представленное «изоконцентрационной» линией PQ . Мерой диффузии, которая измеряется при соответствующих экспериментах, является площадь между PQ и AB . Совершенно очевидно, что она зависит и от $D_{гр}$ и от $D_{кр}$. Увеличение скорости диффузии по границам зерна соответствует заштрихованной площади на рис. 331. Были проанализированы изменения концентрации с увеличением расстояния от AB и расстояния от границы зерна. Полученные выражения оказались весьма сложными и не получили прямого экспериментального подтверждения. В настоя-

шем обсуждении важной является, однако, определенная последовательность результатов.

Иногда утверждают, что если измеренный коэффициент диффузии одинаков для монокристалла и для поликристаллического образца того же самого металла, то можно считать величины $D_{гр}$ и $D_{кр}$ равными. Можно показать, что это утверждение неверно. Предположим, что все границы зерен нор-

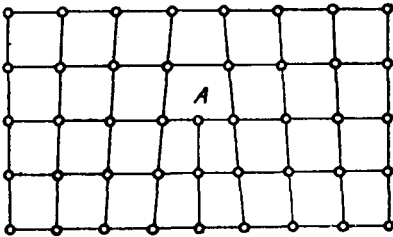


Рис. 330. Диффузия вдоль краевой дислокации

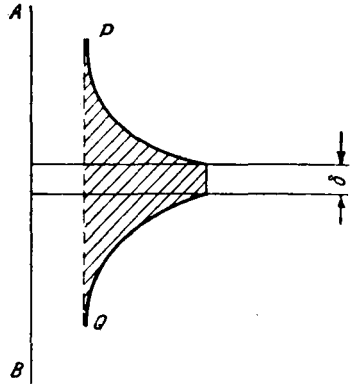


Рис. 331. Диффузия по границе зерен

мальны к «начальной» поверхности AB и что средний линейный размер зерен, взятый перпендикулярно к направлению диффузии, равен R . Число атомов материала, достигающих при диффузии плоскости, параллельной AB , складывается из той их части, которая попадает на нее путем диффузии через кристалл, и той части, которая достигает ее путем диффузии по границам зерен с последующей объемной диффузией (через кристалл); при этом предполагается, что объем границы настолько мал, что можно пренебречь числом растворенных в нем атомов. Тёрнбалл установил, что величина зерна, при которой вклады обоих компонентов в общую диффузию равны, зависит от отношения $D_{гр}$ к $D_{кр}$, как показано в табл. 43 для специально подобранных условий. Можно приблизительно считать, что вклад диффузии по границам зерен составит $1/10$ от диффузии через кристалл, когда величина зерна будет равна $2,6$ см при отношении $D_{гр}/D_{кр}$, равном 10^6 . Если это отношение составляет 10^5 , то величина зерна, выше которой вклад зернограницной диффузии составит менее 10% , будет равна $0,014$ см. Отсутствие заметного влияния величины зерна на коэффициент диффузии D в интервале размеров зерен от $0,014$ до $2,6$ см будет означать, что отношение $D_{гр}/D_{кр}$ меньше 10^5 . Это совершенно расходится с ранее высказанным предположением о примерном равенстве коэффициентов диффузии $D_{гр}$ и $D_{кр}$.

ТАБЛИЦА 43. Взаимосвязь между отношением коэффициентов диффузии через кристалл ($D_{кр}$) и по границам ($D_{гр}$) и величиной зерна, при которой диффузия этих двух процессов дает одинаковый вклад

$D_{гр}/D_{кр}$	Величина зерна (см)	$D_{гр}/D_{кр}$	Величина зерна (см)
10^6 10^5	$2 \cdot 10^{-1}$ $1,4 \cdot 10^{-3}$	10^4 10^3	$2,1 \cdot 10^{-5}$ $< 10^{-6}$

Коэффициент диффузии по границам зерен $D_{гр}$ может быть определен с помощью радиоактивных изотопов измерениями количества растворенных атомов, диффундирующих вдоль границы и вне ее, на такое расстояние от начальной поверхности, при котором практически отсутствует вклад от диффузии через кристалл. Результаты, которые были получены, могут быть выражены в виде коэффициентов диффузии только в том случае, если известна толщина границы δ . Поскольку сечение потока диффузии входит в определение D , обычно предполагают, что оно равно $5 \cdot 10^{-8}$ см. Однако лучше выражать результат через $D_{гр} \cdot \delta$. При изменении коэффициента зернограничной диффузии с температурой этой трудности не возникает, если только толщина δ при этом не изменяется. В этом случае могут быть вычислены значения энергии активации. Типичным примером является определение энергии активации зернограничной самодиффузии серебра (20 ккал/моль). Если толщину δ принять равной $5 \cdot 10^{-8}$ см, то соответствующее значение коэффициента диффузии D_0 будет равно $0,03$ см²/сек и $D_{гр}/D_{кр}$ при 500° составит 10^5 . При более низких температурах отношение $D_{гр}/D_{кр}$ возрастает, так как $D_{гр}$ изменяется с температурой меньше, чем $D_{кр}$. Таким образом, при низких температурах влияние границ зерен на измеренное значение диффузионных констант будет больше, чем при более высоких температурах, для которых выполнено большинство измерений. На рис. 332 приведены результаты, полученные Гофманом и Тёрнбаллом, для серебра.

Гофман и Тёрнбалл показали, что коэффициент $D_{гр}$ может быть, по крайней мере, в простейших случаях заменен коэффициентом диффузии «по дислокациям» («pipe» diffusion) $D_{дисл.}$, который соответствует диффузии вдоль краевых дислокаций. Они показали также, что в границе, образованной кристаллами, наклоненными друг к другу (см. рис. 4.23), диффузия под прямым углом к направлению дислокаций происходит гораздо медленнее, чем диффузия вдоль направления дислокаций. Интересно, что такая анизотропия наблюдается даже для границ, соответствующих большим углам (более 30°), для которых дис-

локационная модель границы, по-видимому, физически оказывается невозможной вследствие того, что ядра дислокаций перекрывают друг друга.

Поверхностная диффузия. Диффузия металлических атомов по поверхности металлов может служить еще одним примером процесса с относительно низкой энергией активации. Это согласуется с той точкой зрения, что атомы, ударяющиеся о поверхность, способны мигрировать по ней некоторое время, прежде

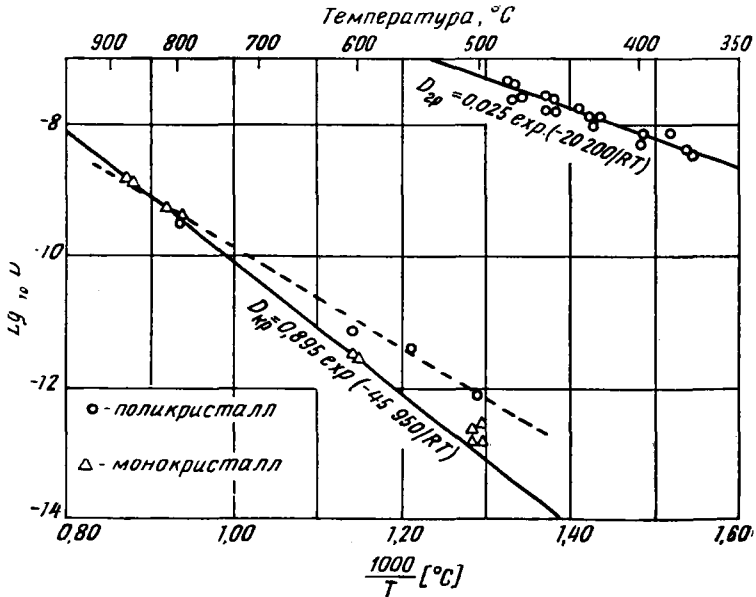


Рис. 332. Объемная и зернограничная диффузия в серебре (по Ле Клеру)

чем будут захвачены кристаллом или испарятся. Диффундирующие атомы способны мигрировать таким же образом; в этом случае они будут появляться на поверхности скорее, чем поступать извне в результате конденсации пара.

Диффузия в жидких металлах. Диффузия растворенных атомов в жидких металлах представляет, по-видимому, термически активированный процесс и имеет ту же самую энергию активации, которая требуется для вязкой передачи момента движения, т. е. вязкого течения. Диффузионные константы для жидких металлов изменяются, по-видимому, гораздо меньше от металла к металлу, чем соответствующие величины для диффузии в твердом состоянии. Некоторые данные приведены в табл. 44.

ТАБЛИЦА 44. Данные по диффузии жидких металлов

Растворитель	Растворенный элемент	Температура °С	D см ² /сек · 10 ⁸
Hg	Самодиффузия	Комнатная	0,007
Hg	Ag	»	1,1
Hg	Au	»	0,8
Hg	Bi	»	1,5
Hg	Cd	»	1,8
Hg	Na	»	0,9
Hg	Pb	»	1,58
Al	Cu	700	7,2
Al	Mn	700	0,6
Al	Fe	700	1,4
Al	Ni	700	1,5
Al	Si	700	81
Bi	Au	500	5,2
Fe	Si	1428	2,4
Pb	Au	490	3,5
Pb	Pt	490	2,0
Sn	Pb	500	3,7
Al	Cu	700	7,2
Al	Cu	800	11,0
Al	Cu	900	14,0
Al	Cu	1000	15

8.4. Дисперсные выделения и растворение

Определение. В данном случае мы будем определять выделение как образование новой фазы в результате пересыщения, которое вызывается изменением температуры твердой фазы. Обратный процесс — исчезновение фазы при таком изменении температуры, когда эта фаза перестает быть устойчивой — будет называться растворением. Аллотропические превращения чистого металла, которые могли бы рассматриваться как процессы выделения, этим определением исключаются, поскольку оно предполагает, что новая фаза будет иметь иной химический состав, чем исходная. Термодинамическим условием выделения является то, что при изменении температуры в системе могут происходить переходы от однофазной к двухфазной области диаграммы состояния для бинарного сплава или от n -фазной к $(n + 1)$ -фазной области в общем случае. Наше обсуждение будет ограничено двойными системами, для которых главные случаи, представляющие интерес, показаны на рис. 333. Выделения в твердой системе отличаются от сходных с ним выделений в жидком растворе тем, что в первом случае (а) эти вы-

деления остаются там, где они выделились, а во втором (б) — оседают на дно.

Обратимые и необратимые выделения. При очень медленном изменении температуры и отсутствии «барьера зарождения» выделение происходит в равновесных условиях, состав и количество присутствующих фаз в любой момент времени могут быть предсказаны непосредственно из диаграммы состояния. Однако время, необходимое для установления равновесия, или для осуществления процесса выделения, определяется необхо-

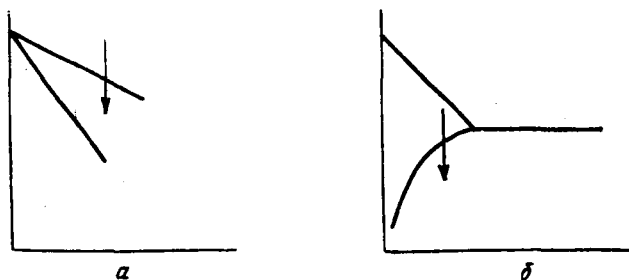


Рис. 333. Системы, в которых происходит дисперсионное твердение

димостью поддержания посредством диффузии матрицы однородного состава, так как рост выделений изменяет ее состав у поверхности раздела с выделяющейся частицей. Поскольку такая диффузия происходит в твердой фазе и осуществляется с еще меньшей скоростью, чем диффузия в жидкости, она контролирует процесс выделения так же, как диффузия в жидком состоянии контролирует процесс затвердения сплава. Поэтому можно ограничиться случаем, когда процесс не является обратимым, и контролируется скоростью диффузии, так же как и температурой. Препятствует сохранению равновесия в процессе выделения также и то, что должна зарождаться новая фаза, а это требует известного пересыщения.

Зарождение выделений. Процесс выделения состоит из двух стадий: зарождения и последующего роста выделяющихся частиц. Зарождение выделений более сложный процесс, чем зарождение жидкости из пара или образование зародышей кристаллов из жидкости вследствие трех различных причин:

1. Энергия поверхности фазового раздела зависит от геометрического соответствия или несоответствия между выделяющимся зародышем и матрицей.

2. Зародыш, имеющий иную кристаллическую структуру, чем матрица, может отличаться по удельному объему или фор-

ме от матрицы, в которой он образуется. Это вызывает объемную деформацию или деформацию сдвига в матрице и в зародыше. При построении уравнения свободной энергии для определения критической величины зародыша энергия, связанная с такой деформацией, должна суммироваться с энергией межфазовой поверхности.

3. Несовершенства в матрице могут служить местами предпочтительного зарождения вследствие того, что необходимое для них пересыщение может быть меньше, чем пересыщение, требуемое для образования зародыша в идеальной совершенной гомогенной среде. Отсюда следует, что если энергия такого не-

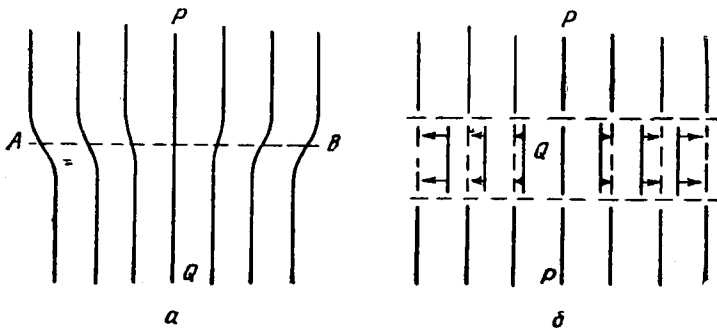


Рис. 334. Искажения решетки вблизи когерентной границы раздела

совершенства может быть понижена путем образования зародыша, она должна быть исключена из поверхностной энергии в уравнении, определяющем зарождение новой фазы.

Первый из этих аспектов можно рассмотреть более детально следующим образом. Поверхность раздела двух кристаллов может быть когерентной. В этом случае их структуры на поверхности раздела соответствуют друг другу. Если две кристаллические решетки не вполне идентичны, то они могут упруго деформироваться в некоторой степени, приспособившись одна к другой. Такой пример показан на рис. 334, а, где поверхность раздела представлена пунктирной линией АВ. Два кристалла Р и Q имеют несколько различающиеся периоды решетки (в областях, лежащих вне поверхности раздела); это различие может составлять несколько процентов. Таким образом, вблизи поверхности раздела кристалл с большим межатомным расстоянием (Р) будет сжат, а кристалл Q будет растянут. Энергия, соответствующая этим искажениям, упругая, поскольку она исчезает при разделении кристаллов. Количество упругой энергии, которое необходимо в этом случае, зависит от степени несоот-

ветствия межатомных расстояний, упругих констант обоих кристаллов и геометрии системы. При обсуждении процесса зарождения более реально считать, что объем новой фазы ограничен, как это и показано на рис. 334, б, где Q — зародыш новой фазы. В этом случае энергия деформации будет значительно меньше, особенно если кристалл Q обладает более низким модулем упругости. Для случая когерентной поверхности раздела энергия упругой деформации, следовательно, гораздо меньше для частиц, выделяющихся в виде тонких пластин, чем для равно-

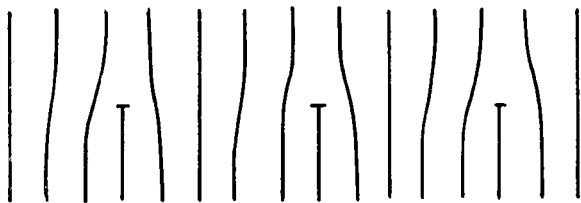


Рис. 335. Полукогерентная поверхность раздела

осных частиц, форма которых приближается к сфере. Следует подчеркнуть, что здесь вся энергия когерентной поверхности раздела принимается как энергия деформации, которая необходима для получения этой когерентности.

При отсутствии когерентности энергия межфазового раздела аналогична энергии границы кристаллов, ориентированных под большими углами. Эта поверхностная энергия пропорциональна площади поверхности, что ведет к зарождению сферических частиц. Промежуточным является такой случай, когда степень несоответствия межатомных расстояний такова, что для достижения полной когерентности требуется слишком большая упругая деформация. В этом случае могут появляться локальные области когерентности, разделенные дислокациями. Это приводит к результату, показанному схематически на рис. 335. Вопрос о том, насколько закономерно рассматривать некогерентную поверхность раздела как крайний случай определенного расположения дислокаций, имеет сходство с проблемой соответствующего описания границы кристаллов, ориентированных под большими углами.

Упругая энергия возникает от деформации сдвига в выделяющейся частице и матрице у границы раздела. Эта упругая энергия возникает также, если недеформированный объем выделяющейся частицы отличается от объема, занимавшегося раньше теми же самыми атомами. В этом случае деформация представляет всестороннее растяжение или сжатие. Эта состав

ляющая энергии деформации также уменьшается при выделении частиц пластинчатой формы.

Распределение мест образования зародыша. Для любого сплава, в котором происходит процесс выделения, можно различать следующие температуры: 1) равновесия; 2) появления зародышей в наиболее выгодных с энергетической точки зрения местах, т. е. по границам кристаллов; 3) появления зародышей в других предпочтительных местах, таких, как линии дислокаций; 4) образования зародышей в областях кристалла с идеальным строением. Эти температуры понижаются в указанной последовательности. Отсюда вытекает, что температура, при которой происходит выделение, определяет место, где оно происходит: наиболее выгодное, менее выгодное или невыгодное. При высоких температурах зародыши образуются главным образом на границах зерен и на поверхности; при более низких температурах зародыши возникают также внутри кристалла.

Рост выделений. *Кинетика.* Предположим, что после резкого изменения температуры (заковки) выделение происходит изотермически. Скорость роста образовавшегося зародыша определяется скоростью, с которой происходит необходимое для этого изменение состава. Обычно требуется замещение некоторых атомов растворителя растворенными атомами и перераспределение атомов в новую кристаллическую структуру. Скорость, с которой это может происходить, обычно определяется диффузией растворенных атомов. Скорость диффузии зависит от температуры, как было показано на рис. 325. Она зависит также от градиента концентрации, который определяется разностью исходного состава матрицы и состава ее у поверхности раздела матрицы с выделяющейся частицей, т. е. зависит от равновесного состава и от геометрии частицы. Поэтому градиент концентрации пропорционален степени пересыщения раствора (для частицы данной геометрии) и он увеличивается с уменьшением температуры, как показано на рис. 336. Скорость диффузии пропорциональна произведению градиента концентрации (dc/dx) и коэффициента диффузии D , что также показано на рис. 336.

Результирующая кривая, характеризующая очень многие реакции, происходящие в твердом состоянии, является следствием противоположного влияния изменения коэффициента диффузии с температурой и увеличения движущей силы реакции с удалением от равновесной температуры. Когда это удаление от равновесия связано с повышением температуры, как в случае растворения выделений, то оба фактора действуют в одном и том же направлении и скорость реакции непрерывно возрастает. До сих пор рассматривалась скорость роста отдельной частицы после ее зарождения. Общая скорость роста выделившейся фа-

зы зависит также от числа растущих частиц. Это число возрастает по мере удаления от равновесной температуры и поэтому результирующая кривая на рис. 336 (кривая *A* на рис. 337) должна сочетаться с кривой *B*, представляющей число растущих частиц, что собственно и позволяет определить кривую скорости выделения *C*. Эта скорость по ряду причин должна изменяться с течением времени. Когда частица зарождается, градиент концентрации в окружающей ее матрице круто падает. При после-

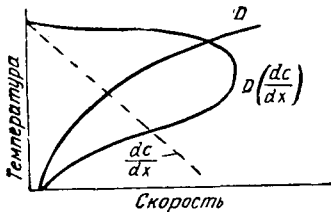


Рис. 336. Влияние температуры на скорость роста выделившейся частицы (на рисунке указано также изменение с температурой коэффициента диффузии *D* и градиента концентрации dc/dx)

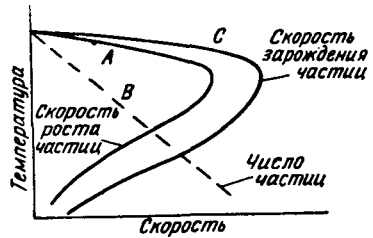


Рис. 337. Влияние температуры на скорость выделения фазы (на рисунке указаны также зависимость от температуры скоростей роста частицы и числа частиц)

дующем росте эта крутизна уменьшается и одновременно увеличивается объем матрицы, поставляющей атомы растворенного вещества, поэтому скорость роста выделений уменьшается. Она снижается еще более резко, если выделившиеся частицы конкурируют одна с другой в присоединении одних и тех же растворенных атомов. Изменение скорости выделения может вызываться также временной зависимостью скорости зарождения. Если зарождение происходит в течение заметного времени, то скорость в этот период должна возрастать вследствие увеличения числа растущих частиц. Мерой скорости выделения служит время, необходимое для изменения какого-либо свойства в определенной пропорции (например, наполовину) к суммарному изменению, соответствующему полному выделению. Пример изменения скорости выделения, температуры и состава показан на рис. 338.

Попытки применить данные по диффузии к оценке явления выделения не привели к положительным результатам. Из этого следует, что в таких процессах очень важную роль может играть диффузия вдоль дислокаций.

Форма частиц. Так же, как и зарождение, рост выделяющихся частиц можно рассматривать с точки зрения свободной энер-

гии. Если выделившиеся частицы некогерентны относительно матрицы, то они растут либо как сферы, если их поверхностная энергия не зависит от кристаллографической ориентировки поверхности, либо как образования, форма которых связана с кристаллографическими плоскостями, соответствующими низкой свободной энергии. В очень многих случаях эти выделения происходят вдоль плотноупакованных плоскостей матрицы. Часто это связано с когерентным зарождением и последующим ростом по грани с низкой энергией. Структура такого типа показана на рис. 339 и носит название видманштеттовой.

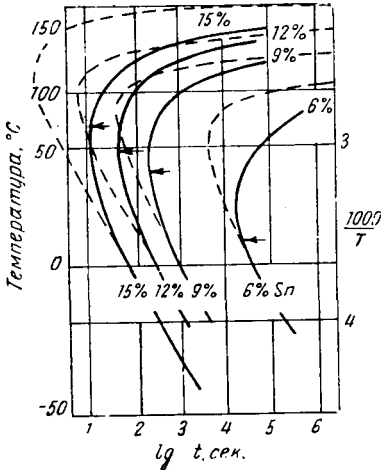


Рис. 338. Старение сплавов олова со свинцом. Время изменения электросопротивления на 50% (по Н. К. Харди и Т. Дж. Хиллу)

Было также найдено, что в условиях очень высокого пересыщения выделения приобретают дендритную форму. Примером могут служить выделения цемента в аустените, показанные на рис. 340.

Влияние скорости закалки. В предыдущем обсуждении предполагалось, что сплав мгновенно охлаждался от температуры равновесного твердого раствора до температуры выделения. Практически такой случай никогда не встречается, хотя и было найдено,

что желаемые результаты почти всегда получаются, если образуется очень большое число выделившихся частиц для областей, подготовленных к образованию зародышей. Это возможно только в условиях, соответствующих нижней части кривой скорости, показанной на рис. 337. Поэтому сплавы следует очень быстро охлаждать в высокотемпературной области, чтобы избежать образования грубых выделений и достигнуть области низких температур, где выделения выпадают в дисперсной форме.

Однако очень резкая закалка может привести к большим напряжениям, так как внешние слои охлаждаются быстрее, чем внутренние. Образующиеся во внешнем слое большие растягивающие напряжения могут вызвать появление трещин. Если трещины не возникают, то в процессе старения напряжения частично снимаются. Иногда это сопровождается заметным изменением размеров, которые могут вызвать затруднения, например при изготовлении инструмента. Склонность к образованию трещин

часто можно снизить применением менее резкой закалки, например путем охлаждения в горячей воде вместо холодной.

Влияние деформации на процессы выделения. Установлено, что пластическая деформация закаленного сплава увеличивает скорость выделения. Это может быть связано с тем фактом, что микроскопически видимые выделения располагаются вдоль плоскостей скольжения в кристаллах. Из этого следует, что зарож-

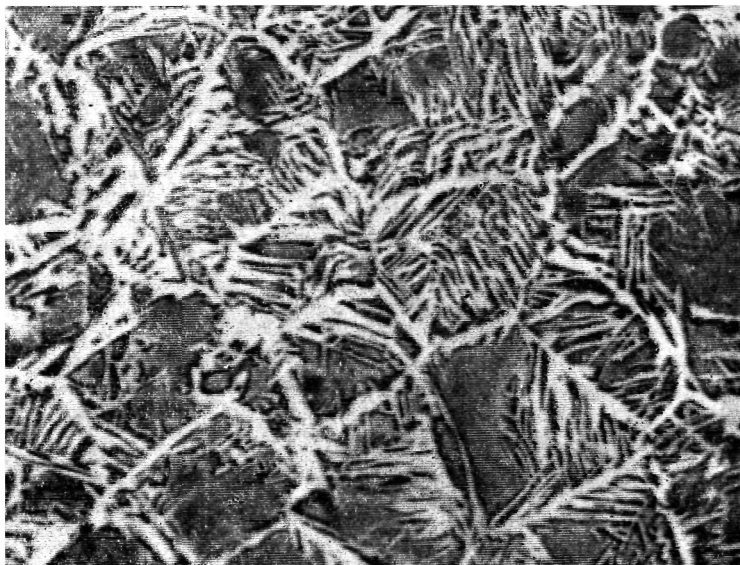


Рис. 339. Микрофотография типичной видманштеттовой структуры. $\times 176$

дение и рост выделений происходят легче в областях с более высокой плотностью дислокаций. Более высокую скорость зарождения можно объяснить возникновением в рядах дислокаций энергии упругой деформации. Увеличенная скорость роста может быть следствием быстрой диффузии вдоль линий дислокаций.

Кристаллические структуры выделяющихся частиц. Для очень многих систем было показано, что конечная равновесная фаза образуется не в начале процесса выделения, а в результате сложной последовательности промежуточных состояний. Детальному изучению была подвергнута очень важная в этом смысле система алюминий — медь. Соответствующая часть этой диаграммы состояния показана на рис. 341.

Было показано, что при определенных условиях отчетливо различаются четыре стадии процесса выделения, когда сплав

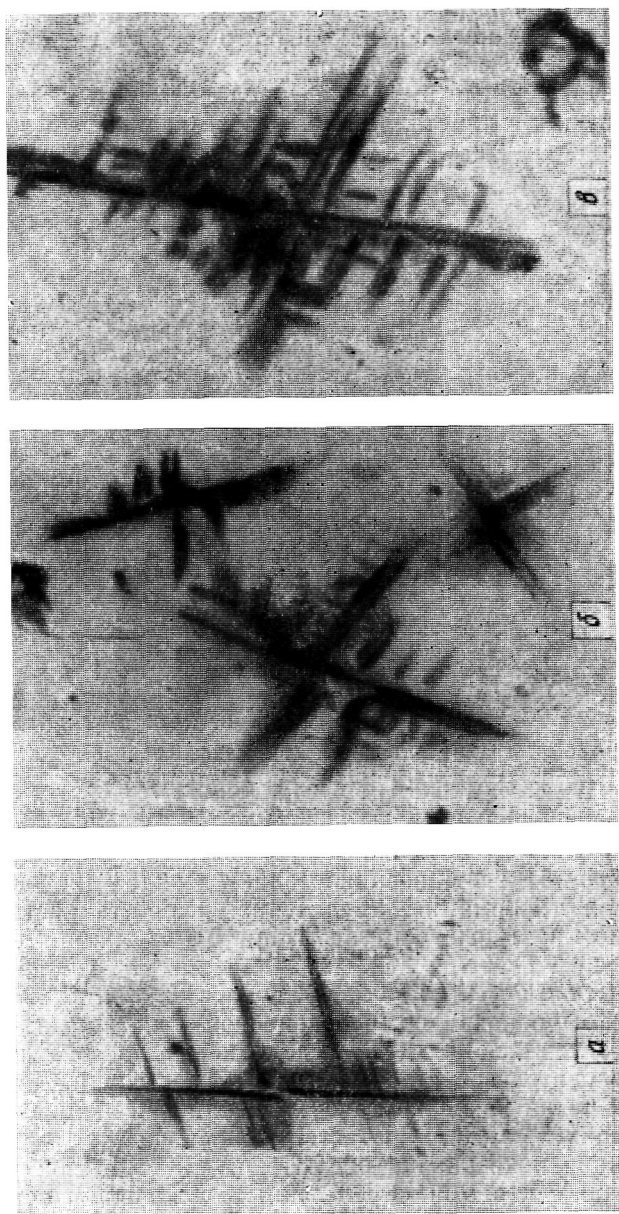


Рис. 340. Дендритные образования карбидов, образующиеся при старении сплава железа с 0,014% С, закаленного с 740° в растворе хлористого натрия. Реплики осадков. $\times 38500$ (В. С. Лесли):
а — 150 °С, 170 час., б — 260 °С, 3 мин.; в — 260 °С, 10 мин.

алюминия с несколькими процентами меди, закаленный с температуры 500 °С, подвергается старению при более низких температурах, например при 200 °С. Первая стадия представляет образование зон, известных как зоны Гинье — Престона или как зоны ГП-1, которые характеризуются повышенной концентрацией меди в алюминиевой матрице в некоторых плоскостях {001}. Эти чрезвычайно малые зоны (сечение порядка 50 атомов) можно наблюдать лишь с помощью очень точной рентгеноструктурной техники. Вторая стадия, известная как θ'' или ГП-2, отличается от первой тем, что структура образуя-

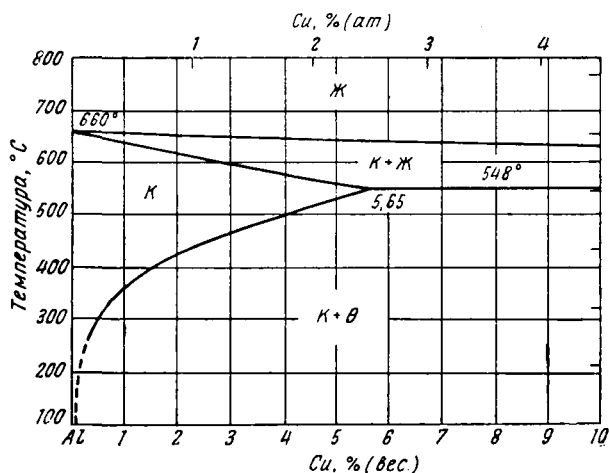


Рис. 341. Диаграмма состояния системы алюминий—медь со стороны алюминия

щихся зон становится явно упорядоченной. Третья стадия — образование фазы θ' состава CuAl_2 со структурой, когерентной матрице. Конечную стадию представляет образование включений CuAl_2 — равновесной фазы θ , не когерентной с матрицей.

По-видимому, образование каждой из трех последующих стадий не зависит от образования предшествующих, поскольку, например, θ' фаза, очевидно, первая выделяющаяся фаза, которая образуется в процессе старения сплава с 2% Cu при 220 °С. Точно так же ГП-2 является первой фазой, возникающей в процессе старения сплава с 4% Cu при 190 °С. В сплаве с 4,5% Cu в процессе старения при 110 °С образуется фаза ГП-1. Предполагают, что фаза θ может зародиться независимо или путем превращения из фазы θ' . Отсюда можно заключить, что последовательность появления фаз обусловлена скорее кинетикой процесса, чем зарождением каждой фазы из предшествующей.

Случай, рассмотренный выше, очень сложен. Однако довольно часто процесс происходит в две стадии, причем первая стадия заключается в образовании когерентных выделений, а вторая — в потере этой когерентности, когда частицы достигают критической величины.

Влияние дисперсных выделений на свойства. Дисперсные выделения радикально изменяют механические, а в некоторых случаях и магнитные свойства. Интересно рассмотреть несколько конкретных примеров.

Двойные сплавы системы алюминий — медь. Хотя двойные сплавы алюминия с медью с практической точки зрения менее

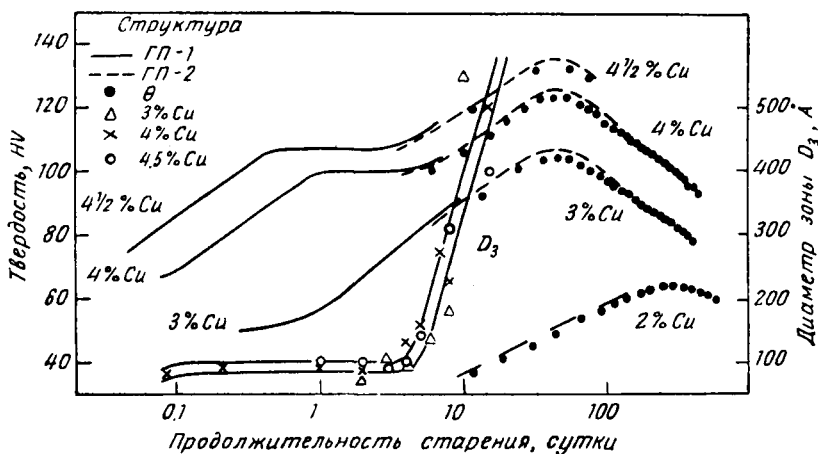


Рис. 342. Изменение твердости в процессе старения различных сплавов алюминия с медью при 130°C

интересны, чем некоторые более сложные алюминиевые сплавы (которые будут рассмотрены ниже), эти двойные сплавы представляют удобный и простой случай для обсуждения влияния дисперсных выделений на механические свойства. Наиболее удобная мера механических свойств — твердость. Изменение твердости с течением времени для различных двойных сплавов алюминия с медью, подвергнутых старению при 130°C после закалки, показано на рис. 342. Отчетливо видно, что твердость достигает максимума в две стадии, а затем снижается. Максимум твердости отвечает максимальному количеству фазы ГП-2. Снижение твердости происходит, когда фаза ГП-2 замещается фазой θ' . Однако если фаза ГП-2 не образуется (что наблюдается в сплавах с высоким содержанием меди, подвергнутых старению при высокой температуре), то этот максимум соответ-

ствуется максимальному содержанию фазы θ' . Образование θ ведет к понижению твердости.

Повышение твердости и соответствующее изменение других механических свойств можно объяснить следующим образом. Выделяющиеся частицы, включая так называемые области «подготовки к выделению», имеют иные упругие константы, чем матрица, что приводит к появлению поля напряжения, взаимодействующего с дислокациями. Это может вызывать несколько эффектов. Прежде всего прохождение дислокаций через кристалл, содержащий большое число таких областей, оказывается более трудным, а поэтому, чтобы вызвать деформацию, необходимо приложить более высокие напряжения, чем те, которые требу-

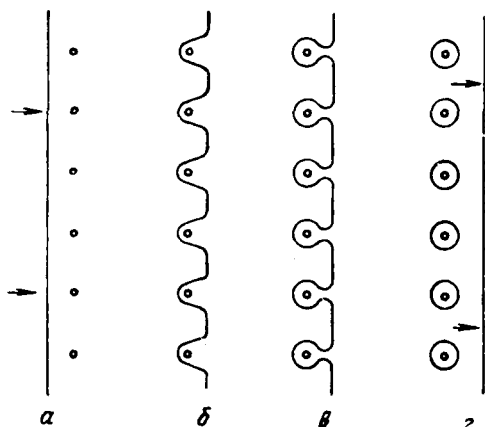


Рис. 343. Движение дислокаций после прохождения дисперсных частиц

ются для деформации гомогенного твердого раствора. Этим можно объяснить более высокий предел текучести, но не более высокую скорость наклепа (упрочнения). Во-вторых, если выделяющиеся частицы оказывают достаточно большое сопротивление движению дислокаций, то последние проходят не сквозь эти частицы, а между ними, оставляя вокруг них замкнутые петли. Это показано на рис. 343. Каждая последующая дислокация, движущаяся от источника через кристалл, образует дополнительную петлю вокруг каждого такого препятствия. Пространство между этими препятствиями уменьшается, и это все более затрудняет прохождение дислокаций. Максимальный эффект упрочнения достигается, когда каждая частица становится настолько большой, что способна остановить движение дислокаций

и когда этих частиц настолько много, что они расположены с максимально возможной плотностью. Эта теория находится в хорошем согласии со многими экспериментальными фактами. Рис. 342 показывает, что при излишне длительном старении твердость уменьшается. Эта стадия называется перестариванием. Ее можно предотвратить снижением температуры после того, как будет достигнута максимальная твердость или прочность. Однако во многих случаях перестаривание происходит настолько медленно, что оно не вызывает практических затруднений.

В качестве примера можно обсудить механические свойства при растяжении сплавов алюминия с медью. На кривых рис. 344 показано влияние содержания меди и термической обработки для литых и кованных сплавов. Кованные сплавы отличаются от литых тем, что они имеют очень сильно деформированную, а затем рекристаллизованную структуру. Можно ожидать, что для них будет характерно значительно более мелкое зерно и гораздо более однородное распределение меди.

Другие алюминиевые сплавы. Более высокая прочность после термической обработки получается у сплавов, содержащих, помимо меди, небольшие количества кремния, марганца и магния. Типичный состав такого сплава 4,4% Cu, 0,8% Si, 0,8% Mn и 0,4% Mg. Предел прочности и предел текучести после термической обработки составляют соответственно: 50 и 42 кг/мм² при удлинении 13%. Более высокая прочность достигается, по-видимому, благодаря выделению наряду с CuAl₂ других фаз, таких как Mg₂Si. Процесс старения при температуре около 160 °C занимает 10—20 час. Еще более высокая прочность была получена в алюминиевых сплавах, содержащих около 5% Zn, 2,5% Mg, 1,5% Cu, 0,3% Cr и 0,2% Mn. После старения при 120 °C в течение примерно 20 час. была получена максимальная прочность: $\sigma_b = 72$ кг/мм², $\sigma_s = 56$ кг/мм²; $\delta = 10\%$. В этом сплаве выделяется, по-видимому, сразу несколько фаз.

Рассмотренные сплавы разрабатывались по необходимости эмпирическим путем, поскольку в то время не было теории, которая помогла бы детально предвидеть температурные изменения растворимости в сложнелегированных системах. Главным затруднением было обычно достижение наивысшей прочности в сочетании с достаточной пластичностью (считалось желательным $\delta \geq 8\%$), хорошим сопротивлением коррозии и другими более сложными свойствами, которые должен иметь сплав, пригодный для промышленного использования.

Бериллиевая бронза. Бериллиевая бронза — один из наиболее интересных дисперсионно твердеющих сплавов. Часть диаграммы состояния системы медь—бериллий показана на рис. 345. Из нее следует, что при 850° в твердом растворе может

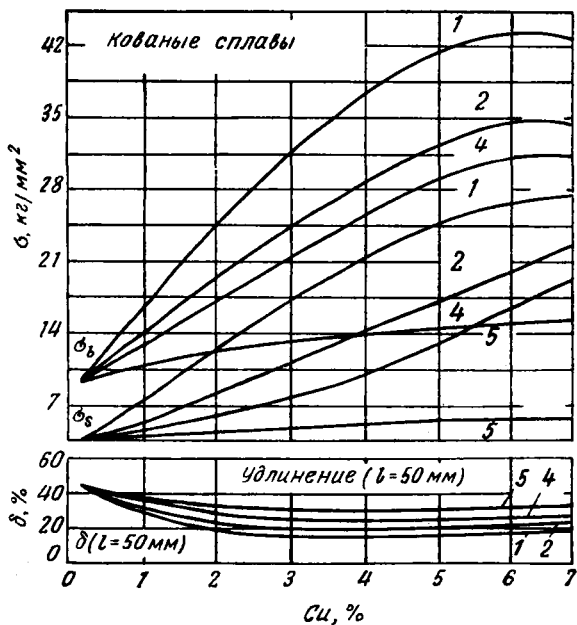
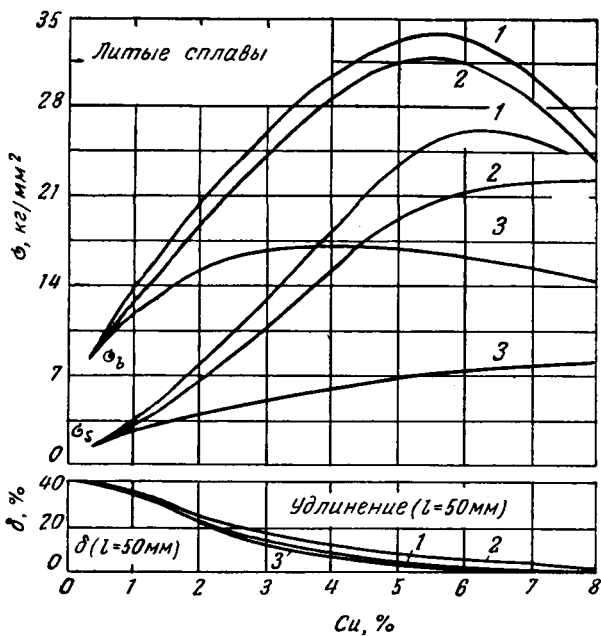


Рис. 344. Влияние содержания меди на свойства сплавов алюминия с медью:

1 — закалка и старение при повышенной температуре; 2 — закалка и старение при 20° С; 3 — литой сплав; 4 — закалка из области твердого раствора; 5 — отжиг

находиться до 2% (вес.) Ве и что при охлаждении из него должна выделяться выше 575° β -фаза, а при более низких температурах γ -фаза. Практически используют сплав с 2% Ве и 0,25% Со. Такой сплав подвергают старению при 600° в течение 2—3 час.; после обработки предел прочности достигает 140 кг/мм² при удлинении 2,8%.

Сплавы, устойчивые против ползучести. Большинство сплавов, разработанных для получения достаточной устойчивости против ползучести при высоких температурах, принадлежат к

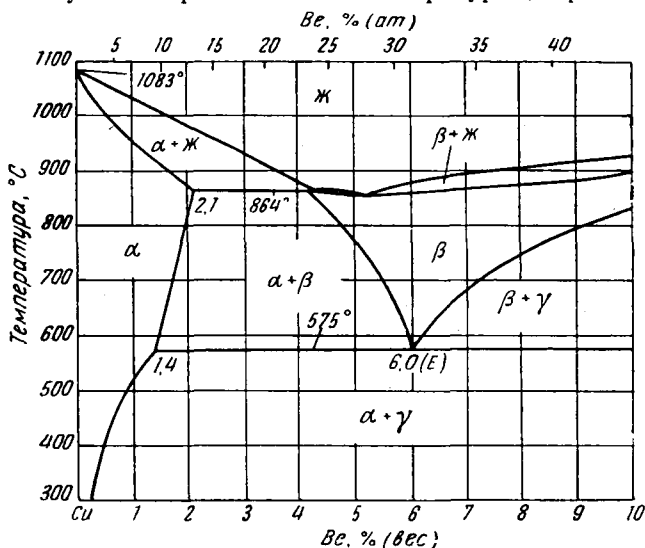


Рис. 345. Часть системы медь — бериллий

дисперсионно твердеющим сплавам. Проблема неустойчивости выделений оптимальной величины может быть решена лишь частично и требует компромисса, заключающегося в использовании сплава в перестаренном состоянии.

Отпуск мартенсита. В рассмотренных выше случаях процесс выделения использовался для повышения сопротивления деформации сплава путем получения в оптимальном дисперсном состоянии выделений растворенного вещества или второй фазы. В таких сплавах влияние самой матрицы было сравнительно маловажным.

При отпуске мартенсита наблюдаются обратные явления. В результате отпуска мартенсита уменьшается пересыщение раствора вследствие выделения углерода в виде карбидной фазы. Рассмотрим сталь, содержащую, например, 0,8% С и закаленную с температуры 800°С, соответствующей аустенитному со-

стоянию, на мартенсит; при этом если температура не понижается ниже линии M_K , то сохраняется некоторое количество остаточного аустенита. Материал в этом состоянии для большинства применений чрезмерно тверд и хрупок. Его пластичность можно повысить при соответствующем понижении твердости путем регулирования процесса выделения карбидов, что приводит к понижению содержания углерода в мартенсите.

Равновесная структура будет представлять феррит и углерод (графит) и образуется в результате протекания процесса выделения в несколько стадий, которые наблюдаются при нагреве мартенсита до температур, обуславливающих соответствующие изменения.

Установлено, что отпуск высокоуглеродистой стали происходит в четыре стадии, которые могут перекрываться, но могут наблюдаться и раздельно. Эти стадии таковы:

1. 80—160 °С; слабое повышение твердости.
2. 230—280 °С; слабое понижение твердости.
3. 260—360 °С; заметное понижение твердости.
4. Высокотемпературный отпуск.

Эти четыре стадии можно интерпретировать следующим образом. Первая стадия, очевидно, соответствует распаду высокоуглеродистого мартенсита (α') в низкоуглеродистый мартенсит (α'') и карбид железа (ϵ). α'' -мартенсит содержит около 0,25% С, а карбид железа ϵ или Fe_3C представляет искаженную когерентную форму карбида Fe_3C . Повышение твердости связано с образованием дисперсных частиц. Вторая стадия (230—280 °С) обусловлена распадом остаточного аустенита, вероятно, в конечные продукты распада — феррит и цементит. Третья стадия представляет распад α'' -фазы и ϵ -фазы в феррит и цементит. Это сопровождается заметным понижением твердости, поскольку фаза α'' гораздо тверже, чем феррит. Дальнейшее понижение твердости (4-я стадия) происходит в результате сфероидизации, т. е. роста крупных частиц цементита за счет растворения мелких. Общее количество цементита существенно не изменяется, однако уменьшение числа частиц приводит к понижению твердости, точно таким же образом, как и при перестаривании сплавов дисперсионно твердеющего типа.

Процесс отпуска зависит от его температуры и продолжительности и изменяется при введении легирующих элементов. Для простой углеродистой стали связь между твердостью и температурой отпуска представлена на рис. 346. Зависимость твердости от продолжительности выдержки оказывается второстепенной и обычно ею можно пренебречь. Недостаточно объяснена особенность процесса отпуска, заключающаяся в том, что при температуре отпуска порядка 300 °С развивается хрупкость.

Быстрорежущие стали. Был разработан ряд сталей, отпуск которых производится при исключительно высокой температуре. Их используют в качестве инструмента для обработки резанием, от которого требуется сохранение высокой твердости при высоких температурах. Эти стали содержат вольфрам и молибден — сильно карбидообразующие элементы. Особые свойства быстрорежущей стали появляются, очевидно, вследствие образования карбида W_2C вместо обычного карбида железа. Возникающая при этом структура очень стабильна благодаря высокой устойчивости самого карбида и вследствие относительно медленной диффузии вольфрама (по сравнению с диффузией углерода), препятствующей сфероидизации карбида.

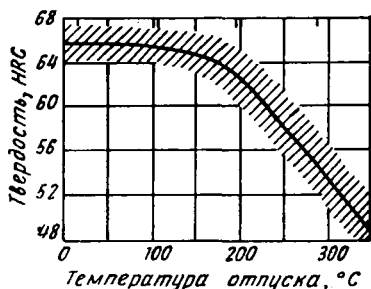


Рис. 346. Влияние температуры отпуска на твердость закаленной стали с 0,90% C

Выделение атомов растворенного вещества на дислокациях. Выше (стр. 117) было указано, что энергия кристалла, содержащего растворенные атомы и дислокации, понижается, если растворенные атомы занимают места в сильно искаженных областях решетки вблизи дислокаций. Так, атомы в твердых растворах внедрения меньше всего искажают решетку, когда они попадают в растянутую область решетки вблизи краевой дислокации. В этом случае искажение меньше, чем когда атомы занимают обычные места в междоузлиях решетки. Подобным же образом атомы, образующие твердые растворы замещения, стремятся занять положение в сжатой или растянутой области краевой дислокации соответственно тому, имеют они меньший или больший размер, чем атомы растворителя. Аналогичным образом растворенные атомы взаимодействуют и с винтовыми дислокациями.

С другой стороны, энтропия твердого раствора понижается, если растворенные атомы занимают определенное положение; следовательно, нельзя ожидать, что все эти атомы будут собираться у дислокаций. Условие минимума свободной энергии требует, чтобы

$$C = C_0 \exp(-U/kT),$$

где C_0 — средняя концентрация в кристалле; C — концентрация в дислокациях и U — энергия связи между дислокацией и растворенным атомом.

Если U намного больше kT , как в случае атомов углерода и азота при комнатной температуре, то дислокация становится

пересыщенной и происходит образование цепочки из растворенных атомов вдоль линии дислокации.

Предел текучести. Если образец стали, содержащий 0,2% С, испытать на растяжение, то форма соответствующей кривой *нагрузка — удлинение* будет такой, как показано на рис. 347 (1-я кривая слева). Первая заметная пластическая деформация наблюдается у точки, соответствующей верхнему пределу теку-

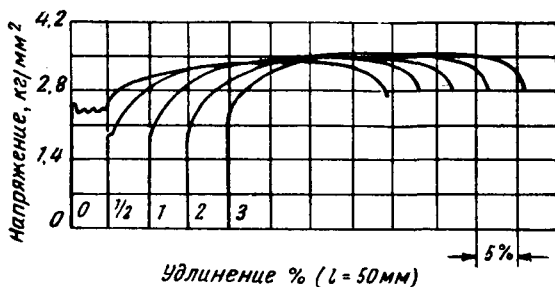


Рис. 347. Подавление предела текучести при холодной деформации. Кривые получены для ненаклепанной стали и после наклепа в 1/2, 1, 2 и 3%. Цифры у кривых — холодная деформация (в процентах)

чести. Напряжение, необходимое для дальнейшей пластической деформации, падает затем до точки, соответствующей нижнему пределу текучести, и образец деформируется при этом путем развития линий Чернова — Людерса (см. 5.2). Для железа, содержащего азот вместо углерода, наблюдаются аналогичные явления.

Существование предела текучести у низкоуглеродистой стали и некоторых других сплавов связывают с тем фактом, что для активирования источника Франка — Рида в условиях, когда растворенные атомы накапливаются вдоль линии дислокации, необходимо приложить более высокое напряжение сдвига, чем при отсутствии таких атомов. Появление первой дислокационной петли у источника приводит к тому, что растворенные атомы диффундируют прочь от источника и поэтому последующие петли генерируются легче, чем первая. Это удовлетворительно объясняет падение напряжения после прохождения верхнего предела текучести. Последующее повышение напряжения обусловлено уже упрочнением вследствие наклепа.

Деформационное старение и старение закаленных растворов. Если образец немедленно после первого растяжения подвергнуть повторному испытанию, то кривая *нагрузка — удлинение* оказывается без четко выраженного предела текучести (см.

рис. 347). Однако если повторное испытание производят после некоторой выдержки образца при комнатной температуре, площадка текучести появляется вновь. Такое явление носит название деформационного старения (см. рис. 348).

Поведение стали, которая была нагружена выше предела текучести, соответствует тому факту, что атомы углерода вначале были распределены статистически беспорядочно (т. е. ушли со своих прежних положений вблизи дислокаций). На этой стадии при повторном испытании образцов площадка текучести не

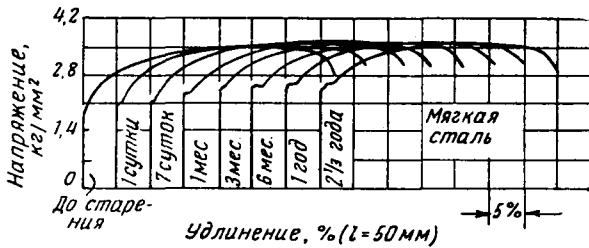


Рис. 348. Деформационное старение. Испытания после старения в течение различного времени

обнаруживается. Если образец был выдержан при комнатной температуре в течение нескольких дней, то площадка текучести появляется вновь. Скорость этого процесса и его изменение с температурой количественно согласуется с теорией о повторном выделении углерода и других примесей внедрения на дислокациях. Более того, определение внутреннего трения показало, что количество углерода, которое способно свободно перемещаться в кристалле, уменьшается по мере развития деформационного старения.

Существование «атмосферы Коттрелла» объясняет, почему для появления первой дислокации из источника Франка — Рида требуется более высокое напряжение, чем для образования последующих дислокаций. Атомы углерода уже не занимают позиций, в которых они могли бы блокировать вторую и последующие дислокации, и поэтому они могут перемещаться вслед за первой дислокацией. Наблюдаемое пластическое течение, резко выраженное в поликристаллических образцах, происходит тогда, когда сдвиги распространяются от одного кристалла к другому сквозь зону, которая проходит поперек кристалла в виде полосы Чернова — Людерса. Сдвиг в одном кристалле приводит к повышению напряжения в соседних кристаллах и в них также развивается скольжение, имеющее характер «цепной реакции» по всему сечению образца. Если линия Чернова образовалась, то она

может развиваться в условиях действия меньшего напряжения (нижний предел текучести), так как некоторые из деформирующихся кристаллов, находящихся в полосе скольжения, способствуют «возникновению» напряжений в кристаллах, примыкающих к этой полосе. Поэтому пластическая деформация не требует уже таких высоких внешних напряжений.

Старением закаленных растворов называют изменение свойств, которое наблюдается после того, как сталь была охлаж-

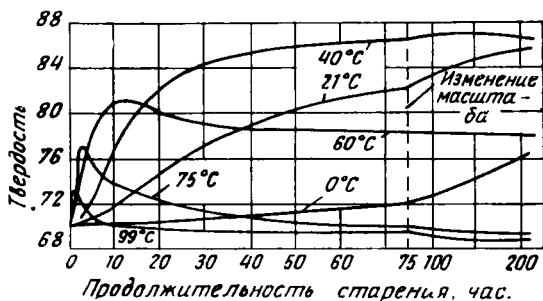


Рис. 349. Изменение твердости (HRB) в зависимости от продолжительности старения закаленной стали с 0,06% C

дена с высокой температуры и выдержана при более низкой. На рис. 349 показано изменение твердости с течением времени при различных температурах для стали, содержащей 0,06% C. Старение после закалки в отсутствие углерода, азота и кислорода не происходит. Важное значение в проблеме старения стали имеет практика раскисления, оказывающая большое влияние на способность стали к старению. В общем сильно раскисленная сталь не склонна к старению после закалки или после деформации. В предельном случае, когда сталь раскислена путем введения относительно большого количества титана, явление старения подавляется и площадка текучести исчезает. Весьма вероятно, что старение после закалки, так же как деформационное старение, зависит от сегрегации углерода, азота и других примесей внедрения у дислокаций.

Выделение газов в металлах. Иным типом процессов выделения является такой, при котором газ, обычно водород, выделяется из раствора в металле часто с нежелательными последствиями. Сталь может содержать водород либо вследствие реакции ее с водяным паром при высокой температуре, либо вследствие электролитического разложения воды в процессе коррозии или при нанесении гальванических покрытий. Атомарный водород может достигать такой высокой концентрации, что в стали будут

образовываться пузырьки молекулярного водорода. Места таких образований точно не установлены, однако вероятно, что они представляют определенного рода дефекты, потому что их зарождение вряд ли может происходить в областях с совершенным кристаллическим старением. Возможно, что «конденсация» водорода происходит в высоконапряженных областях, например таких, где скопления дислокаций противоположных знаков блокируют друг друга. В условиях приложенного напряжения и при некотором содержании водорода разрушение несколько запаздывает, причем тем больше, чем меньше это напряжение. Время такого опоздания соответствует времени диффузии водорода к зародышу трещины, который увеличивается до размера, соответствующего критической величине «зародыша Гриффитса», после чего происходит внезапное разрушение. Было найдено, что образование в крупных стальных поковках, содержащих водород, внутренних трещин («флокенов») можно предотвратить достаточно медленным охлаждением. Оно позволяет водороду, образующему при понижении температуры пересыщенный твердый раствор, диффундировать к наружной поверхности и уходить в атмосферу.

«Пузыри» на поверхности изделий из алюминиевых и магниевых сплавов во время их термической обработки также образуются вследствие выделения водорода. Водород появляется в результате реакции металла с водяным паром. Парциальное давление атомарного водорода в пузырьке очень мало (поскольку при рассматриваемых температурах диссоциация молекулярного водорода в атомарный незначительна), поэтому необходимо очень высокое давление *молекулярного* водорода для того, чтобы достигнуть его равновесия с *атомарным* водородом в металле. Это давление молекулярного водорода оказывается достаточным для пластической деформации верхнего слоя металла, что и приводит к образованию пузырей или вздутий.

Графитизация. Графитизация также представляет явление, которое можно рассматривать как разновидность процесса выделения. Когда сталь, содержащая цементит, длительное время выдерживается при повышенной температуре (ниже температуры превращения), цементит постепенно превращается в графит. Термодинамически графит более устойчивая фаза, чем цементит; однако зарождение или рост графита в стали так медленны, что в обычных условиях аустенит превращается в феррит и цементит без образования графита. Проблемы графитизации изучены недостаточно полно, но очевидно, что сравнительно малое количество легирующих элементов может оказывать весьма значительное влияние на графитизацию. Установлено, что графитизация происходит прежде всего в зонах, расположенных вблизи

сварных швов, температура которых приближается к температуре превращения, но не достигает ее. Графитизация может происходить в процессе сфероидизации цементита или вследствие изменения состава, связанного с близостью зоны превращения.

Растворение выделений. При повышении температуры сплава дисперсные выделения стремятся перейти в раствор. Растворятся они полностью или частично, зависит от температуры, которая определяет, будет ли равновесным состоянием сплава однофазный раствор, и времени, поскольку процесс растворения контролируется диффузией растворяющего материала в матрицу. В слу-

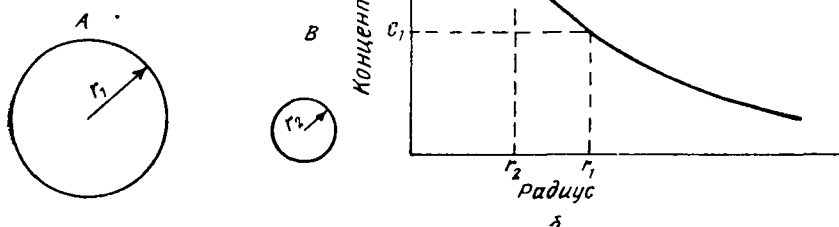


Рис. 350. Влияние радиуса частицы на равновесную концентрацию раствора

чае растворения дисперсных выделений с образованием твердой фазы не существует «барьера» зарождения. Для полного растворения существующих фаз важно при операциях термической обработки выдерживать сплав достаточно длительное время, так как иначе не будет достигнут ожидаемый состав твердого раствора.

Сфероидизация. Если сплав выдерживается при температуре, близкой к температуре равновесия выделяющейся фазы с матрицей и при этом возможна диффузия, то происходит *сфероидизация*. Размеры выделяющихся частиц увеличиваются, число их уменьшается, а форма постепенно приближается к сферической. Движущей силой этих процессов является стремление к уменьшению суммарной поверхности частиц, а следовательно, к уменьшению свободной поверхностной энергии выделений.

Рассмотрим сферические частицы *A* и *B* с радиусами кривизны r_1 и r_2 (рис. 350, *a*). По аналогии с отклонением равновесной температуры при изменении радиуса частиц, что уже обсуждалось в 6.3, состав *C* матрицы, которая находится в равновесии с

частицей, изменяется с увеличением r так, как показано на рис. 350, б. Матрица, находящаяся в контакте с частицей B , имеет равновесный состав C_2 , а в соседстве с частицей A — более низкую концентрацию C_1 . Поэтому растворенные атомы диффундируют из матрицы вблизи B по направлению к A . Это приводит к тому, что матрица вблизи B становится ненасыщенной и B растворяется в ней для восстановления равновесия. Матрица вблизи A становится соответственно пересыщенной; это приводит к тому, что растворенные атомы осаждаются на частице A .

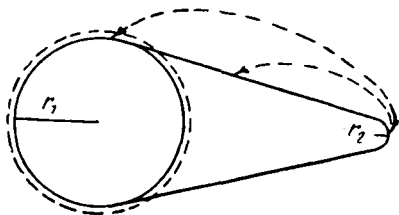


Рис. 351. Схема перехода несферической частицы к равновесной форме

Это рассуждение может быть перенесено и на несферические частицы. В этом случае радиус r представляет локальный радиус кривизны. Отсюда следует, что несферические частицы стремятся приобрести сферическую форму, потому что атомы растворенного материала диффундируют из областей, расположенных

вблизи поверхности с малым радиусом кривизны, в области, находящиеся у поверхности с большим радиусом кривизны (рис. 351).

Эти соображения справедливы только в том случае, когда свободная энергия, связанная с поверхностью раздела матрицы и частицы, не очень сильно зависит от ориентировки этой поверхности по отношению к любой из фаз. Если это условие не удовлетворяется, то выделяющиеся частицы могут находиться в равновесии, когда они связаны с определенными кристаллографическими плоскостями.

Диффузия, контролирующая «аллотропическое» превращение.

При аллотропическом превращении чистого металла диффузия не является необходимой и скорость этого превращения определяется кинетикой самого процесса. Когда же имеется твердый раствор другого элемента в металле, испытывающем соответствующее превращение, то оно может быть либо бездиффузионным мартенситным превращением или происходить в условиях, близких к равновесным, со скоростью, которая определяется диффузией. Превращения такого типа играют важную роль в сплавах на основе железа, титана, циркония и урана, испытывающих полиморфные превращения при температурах, когда может происходить диффузия. К такому типу превращений, в некоторых отношениях промежуточному между мартенситным превращением и превращением в условиях равновесия, относится бейнитное превращение (см. 8.5).

Роль, которую в этих превращениях играет диффузия, весьма похожа на ту, какую она играет в кристаллизации сплавов. Равновесное содержание растворенных атомов одной фазы отличается от равновесного содержания другой. Примеры этого для систем на основе железа и титана показаны на рис. 352. Во всех подобных системах превращение начинается тогда, когда температура становится несколько ниже равновесной температуры сплава соответствующего состава; новая фаза растет при любой температуре, находящейся между температурой ее зарождения и температурой M_n . Поскольку вновь образующаяся фаза имеет состав, отличающийся от состава матрицы, этот последний должен изменяться вблизи поверхности, где происходит превращение. Состав изменяется всегда в направлении понижения температуры равновесия. Если температура равновесия достигает температуры среды, то реакция останавливается. Однако этому препятствует диффузия растворенных атомов в направлении от поверхности раздела к матрице. Поэтому скорость роста новой фазы зависит от скорости диффузии растворенных атомов в матрице. В свою очередь последняя зависит от «движущей силы» (т. е. от удаления от равновесия) и от коэффициента диффузии. Зависимость между скоростью роста новой фазы и температурой поэтому близка к той, которая уже обсуждалась в 8.3. Примером зависимости скорости роста от температуры и состава могут служить кривые для сплава титана с молибденом, показанные на рис. 353.

Так же, как и обсуждавшаяся ранее кинетика процесса выделения (см. 8.3), скорость превращения зависит от числа растущих частиц и от скорости их роста. Зарождение новой фазы в железных и титановых сплавах обычно начинается по границам зерен. Это наиболее отчетливо выражено в доэвтектидных сталях, т. е. в сталях, содержащих углерода меньше, чем эвтектид. Пример образования первичного или доэвтектидного феррита по границам зерен показан на рис. 354.

В некоторых случаях вновь образующаяся фаза когерентна с матрицей и ее ориентировка вполне отчетливо связана с ориентировкой матрицы. В случае превращения аустенита в феррит существует известная неопределенность. Однако для $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в титане и его твердых растворах установлено, что

$$(110)_{\beta} \parallel (0001)_{\alpha}$$

$$[111]_{\beta} \parallel (1120)_{\alpha}$$

Это соотношение было установлено Бюргерсом. Такой тип взаимной ориентировки дает возможность из кристалла β -фазы получать несколько различных ориентировок α -фазы, что часто

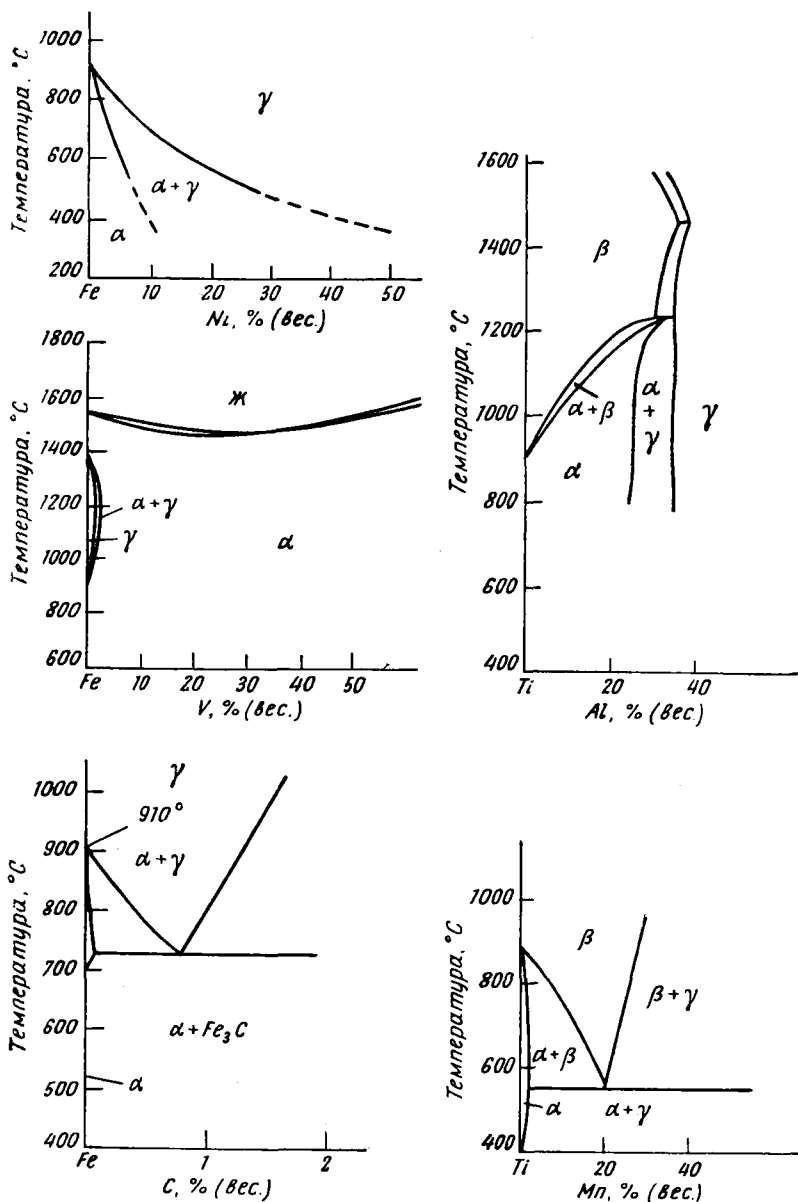


Рис. 352. Типичные системы с двумя твердыми растворами

приводит к образованию ориентированной структуры, показанной на рис. 355.

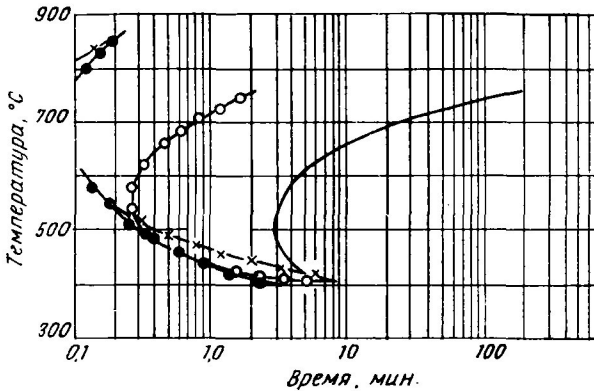


Рис. 353. С-образные кривые, показывающие связь между температурой и временем начала превращения β -фазы в сплавах, содержащих 0,02; 0,15; 0,35 и 0,55% (вес.) O_2



Рис. 354. Микроструктура доэктоидного феррита (сталь с 0,35% С, медленное охлаждение. $\times 450$)

Термическая обработка и свойства титановых сплавов. Твердые растворы внедрения. Поскольку многие титановые сплавы применяются в термически обработанном состоянии, которое достигается

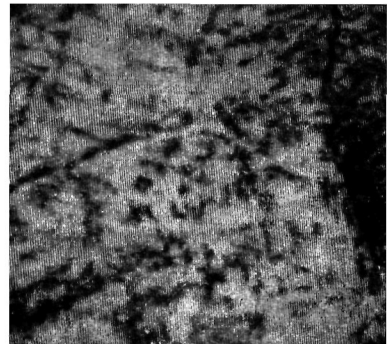


Рис. 355. Микрофотография, показывающая выделения в сплаве титана с 3% Мо

путем старения, здесь уместно рассмотреть некоторые особенности их обработки. Одним из наиболее важных свойств титано-

вых сплавов является их крайняя чувствительность к загрязнению азотом, кислородом, углеродом и водородом, образующими твердые растворы внедрения. Влияние азота показано на рис. 356. Уже небольшие количества азота приводят к значительному возрастанию твердости и прочности, причем если содер-

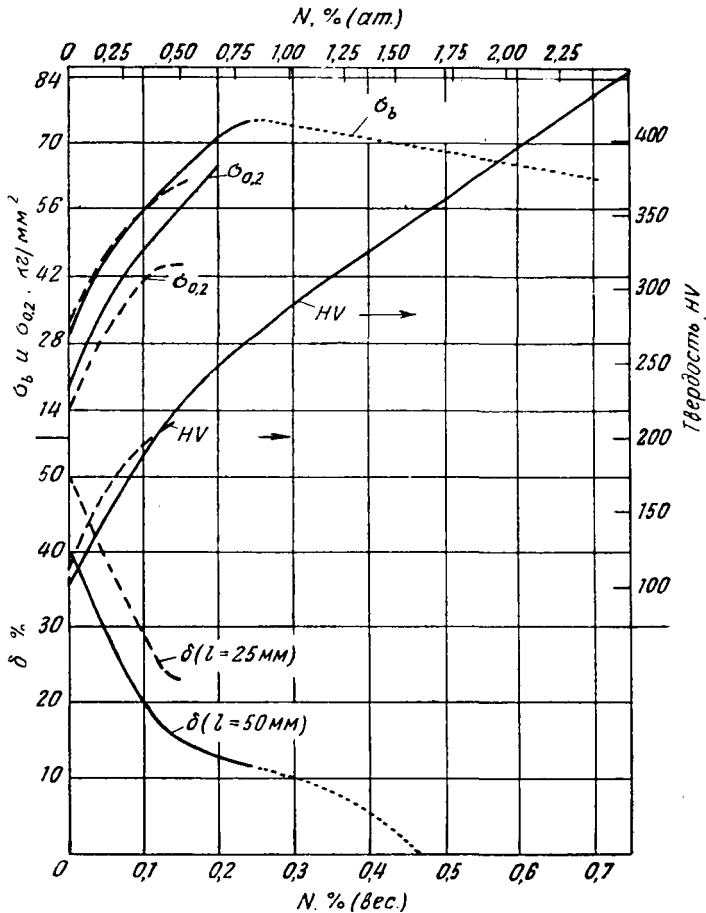


Рис. 356. Влияние азота на свойства титана

жание азота становится слишком высоким, то сплав в значительной степени теряет пластичность. Подобное же явление вызывает загрязнение кислородом. В случае загрязнения углеродом изменение свойств ограничено образованием карбида титана при содержании углерода выше 0,3% (вес.), или 1,2% (ат.). Влияние

водорода на твердость и механические свойства при растяжении гораздо меньше, однако между 300° и комнатной температурой растворимость водорода снижается с 8 до 0,1%, что приводит к выделению хрупкой фазы (гидрида титана), сильно понижающей ударную вязкость. Это уменьшение ударной вязкости про-

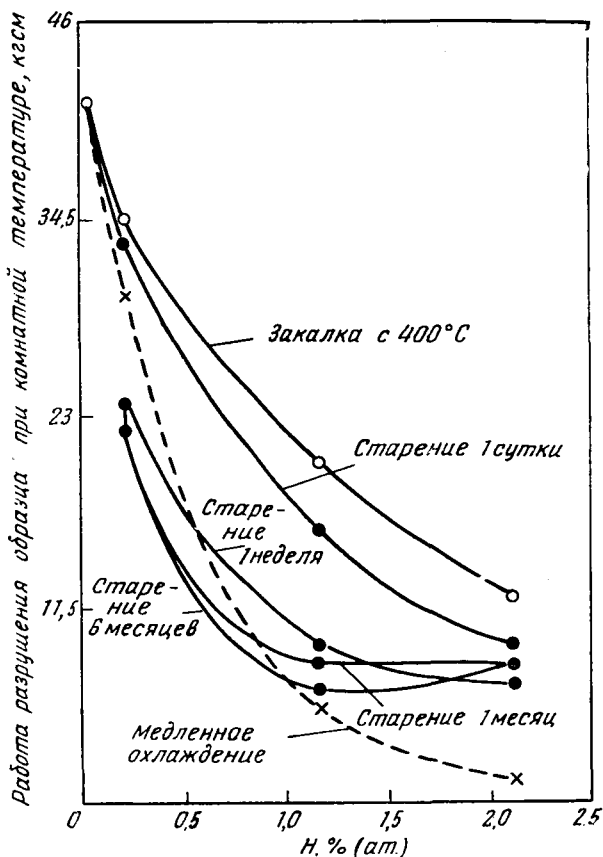


Рис. 357. Влияние водорода на ударную вязкость титана

должается в течение многих месяцев после охлаждения сплава, как показано на рис. 357.

Промышленные сплавы титана можно подразделить на три класса: 1) сплавы, содержащие α -фазу, упрочняемую путем образования твердого раствора и единственно устойчивую при комнатной температуре; 2) сплавы с β -фазой, стабилизированной при комнатной температуре; 3) сплавы, представляющие смесь

упрочненной α -фазы и стабилизированной β -фазы. В общем переходные металлы более растворимы в β -фазе и способствуют ее стабилизации, в то время как остальные металлы более растворимы в α -фазе и повышают температуру превращения.

α -сплавы. Наиболее важным примером системы, в которой

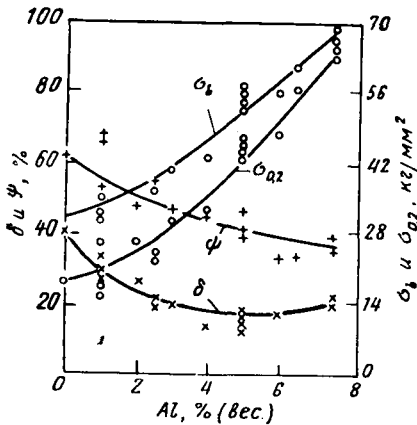


Рис. 358. Влияние алюминия на свойства титана

легирующий элемент стабилизирует α -фазу, является система титан — алюминий. Эта диаграмма состояния показана на рис. 352. Влияние алюминия на механические свойства проявляется исключительно посредством образования твердого раствора, вызывающего соответствующее упрочнение. Это показано на рис. 358. Дальнейшее повышение прочности может быть получено путем введения олова. Сплав, содержащий 5% алюминия и 2,5% олова, дает хорошее сочетание предела прочности ($30,5 \text{ кг/мм}^2$) и удлинения (10%). Прочность его хорошо сохраняется при повышенных температурах, что показано на рис. 359.

Титановые сплавы, содержащие β -фазу. Переходные металлы, более растворимые в β -титане, чем в α -титане, образуют системы, подобные системе титан — марганец. Марганец, растворяющийся в β -фазе, сильно ее упрочняет, в то время как α -фаза, в которой марганец почти нерастворим, остается мягкой. Поэтому оптимальные свойства сплавов такого типа получаются при содержании значительного количества β -фазы. Практически невозможно использовать сплавы, которые должны были бы обеспечить стабилизацию β -фазы при комнатной температуре. Наилучшие свойства достигаются при обработке такого сплава давлением и отжиге при высокой температуре (когда его равновесным состоянием является β -фаза), с последующим охлаждением с целью сохранения возможно большего количества β -фазы. Можно также закалить такой сплав из области β -состояния, а затем выделить α -фазу в процессе контролируемого старения. Влияние температуры отжига показано на рис. 360. Оптимальная обработка промышленных сплавов может заключаться в их горячей обработке давлением в области $\alpha + \beta$ с завершением этой операции при температуре, когда обе фазы присутствуют приблизительно в равных количествах. Затем сплав медленно охлаж-

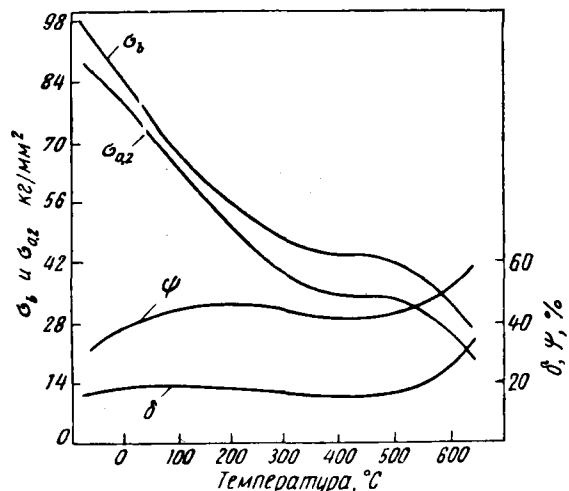


Рис. 359. Влияние температуры на механические свойства титанового сплава (5% Al и 2,5% Sn)

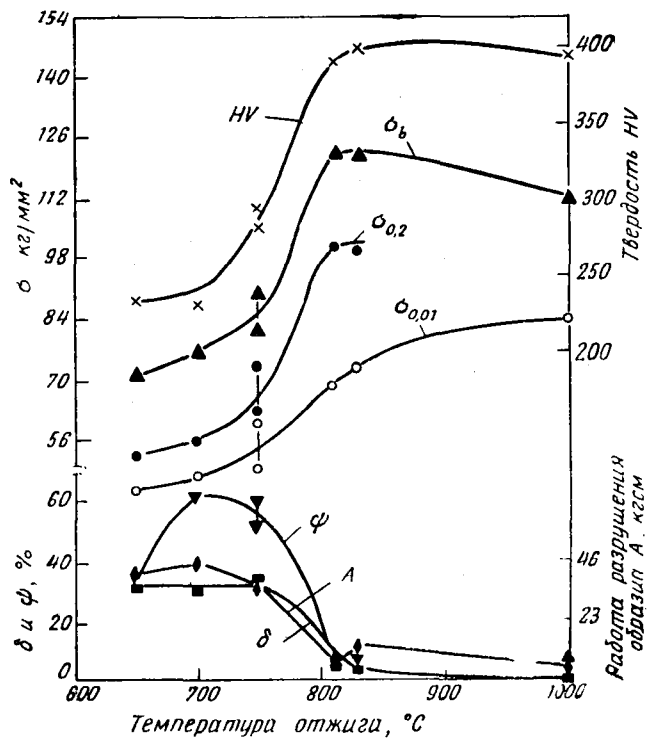


Рис. 360. Влияние температуры отжига на свойства сплава титана с 4,4% Mn

дают. Примером свойств сплавов этого типа могут служить свойства сплава титана с 3% Cu и 1,5% Fe. Предел прочности при растяжении этого сплава достигает 105 кг/мм^2 , предел текучести 84 кг/мм^2 при удлинении, равном 15%.

Были разработаны такие сплавы, в которые вводят « α -упрочнитель», например алюминий, и « β -стабилизатор», например марганец. Содержание переходного металла при введении алюминия обычно уменьшают, чтобы сохранить достаточную пластичность. Это приводит к небольшому уменьшению плотности, весьма желательному для многих случаев. Свойства, которые достигаются у сплавов этого типа, несколько лучше свойств сплавов без алюминия.

Последние работы показали, что у β -сплава, содержащего 2,5% Al и 16% V, может быть получен предел прочности при растяжении, равный 190 кг/мм^2 .

Замена одного легирующего элемента небольшими количествами нескольких переходных металлов, как правило, оказывается эффективной. Причины этого не вполне понятны и различные легирующие элементы не заменяют друг друга. Следовательно, прежде чем будут установлены оптимальные составы сплавов и найдены наилучшие режимы их термической обработки, должна быть проведена большая экспериментальная работа.

8.5. Эвтектоидное превращение

Эвтектоидным превращением называется такое превращение, при котором одна твердая фаза при охлаждении превращается в две новые. Обе эти фазы имеют составы и структуры, отличные от состава и структуры исходной фазы, и, следовательно, для превращения необходима диффузия. Так как диффузия в твердых телах происходит медленно, это превращение можно осуществить в условиях, далеких от равновесных. Таким образом, эвтектоидная реакция может проходить в широкой области температур, а получающиеся при этом структуры и свойства в соответствии с этим могут быть весьма разнообразны.

Хотя эвтектоидные реакции возможны во многих сплавах, единственной системой, которая была исследована достаточно подробно, является система железо — углерод. Последующее обсуждение будет ограничено именно этой системой, но в принципе основные черты эвтектоидного превращения в стали справедливы для любой эвтектоидной системы.

Перлит. При эвтектоидном распаде аустенита образуются две фазы — феррит и цементит (рис. 361). Первый содержит 0,025% C в том случае, когда превращение происходит при рав-

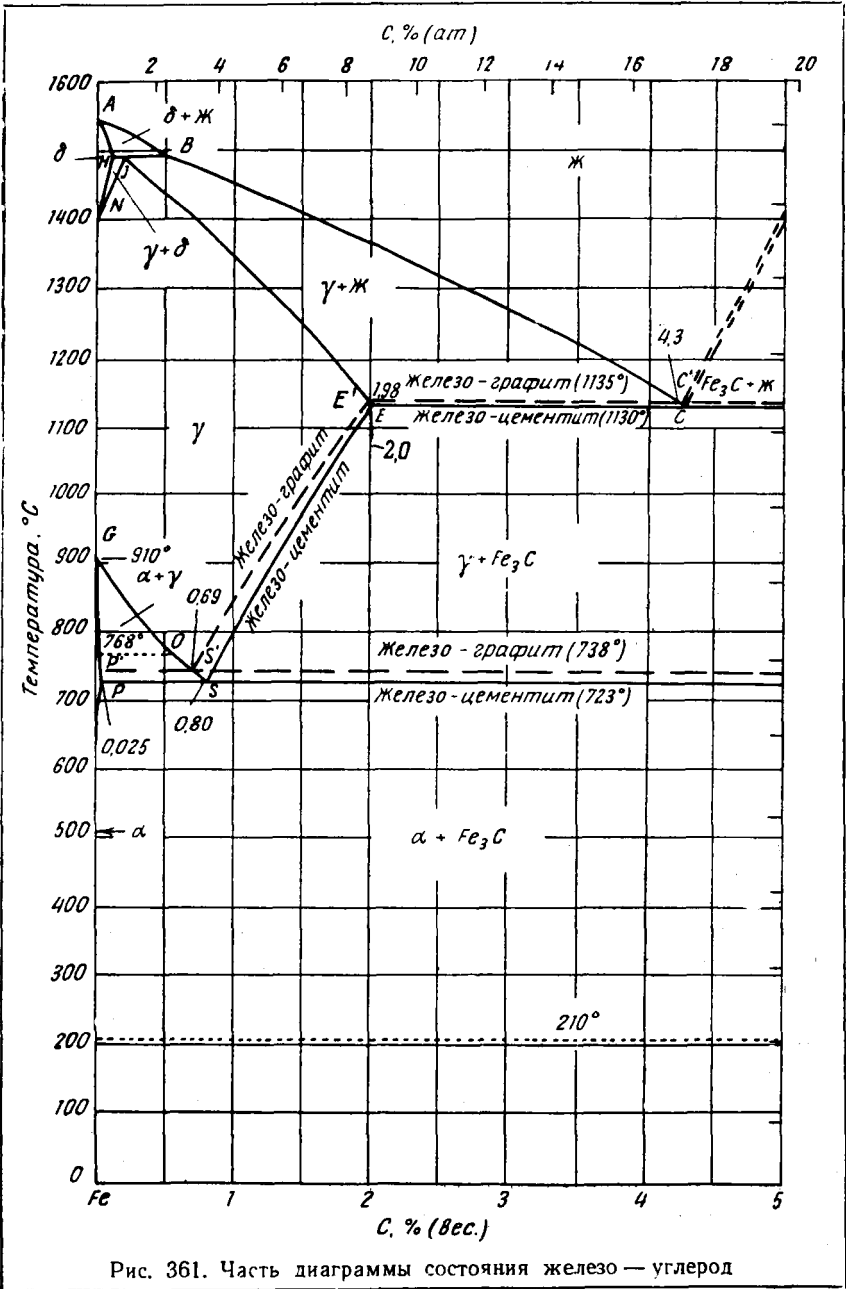


Рис. 361. Часть диаграммы состояния железо — углерод

новесной температуре, или еще меньшее количество углерода при более низкой температуре превращения. Цементит Fe_3C содержит 25% (ат.), или ~6% (вес.) С. Следовательно, когда аустенит, содержащий 0,8% С, распадается на феррит и цементит, на долю цементита приходится около $1/8$ сплава по весу, а остальное представляет феррит. Тот факт, что образуются две

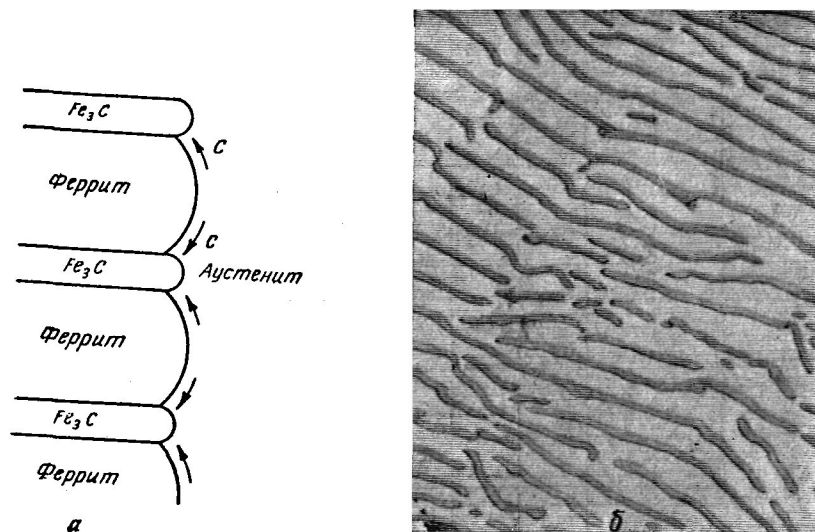


Рис. 362. Образование и строение перлита:
а — схема; б — микроструктура. $\times 1250$

фазы, из которых одна почти не содержит углерода, а другая содержит почти весь углерод, означает, что происходит диффузионное перемещение углерода.

Оно достигается одновременным ростом пластин двух фаз. Этот процесс совершенно аналогичен процессу затвердевания с образованием пластинчатых эвтектик, который обсуждался выше (см. 6.6). На рис. 362, а схематически показано, каким образом углерод диффундирует из областей, где он оттесняется растущими пластинами феррита, в области, где он необходим для образования цементита. Было показано, что диффузия углерода протекает вблизи поверхности раздела и главным образом параллельно ей. Перлит образует «колонии», в каждой из которых феррит и цементит одинаково ориентированы. Развивается такая колония из одного зародыша. Типичная структура перлита показана на рис. 362, б.

Существует убедительное доказательство того, что первой

стадией образования колоний является зарождение кристалла цементита. Когда этот кристалл начинает расти, он обедняет углеродом окружающий его аустенит. В результате повышается стремление феррита к образованию зародыша, поскольку это легко в области с аномально низким содержанием углерода. Обычно феррит зарождается у поверхности цементита и когерентно с ним, затем обе фазы растут одновременно, причем избыток углерода переходит по направлению к цементиту в областях, где их поверхности соприкасаются. В других частях этих поверхностей возникает либо избыток, либо недостаток углерода; поэтому цементит растет вдоль поверхности феррита, а феррит — вдоль поверхности цементита. Это приводит к образованию чередующихся слоев цементита и феррита, каждый из которых служит продолжением своего исходного зародыша (в трехмерных системах могут существовать две взаимопроникающие непрерывные фазы; это нельзя показать на двухмерной диаграмме).

Пластинчатая структура феррита и цементита называется перлитом. Исходный зародыш перлитной колонии обычно образуется на границе зерен аустенита или около существовавшей ранее цементитной частицы. Затем колония быстро развивается вдоль границы зерна и более медленно в перпендикулярном направлении.

Было замечено, что эвтектоидное превращение не является самотормозящимся, как при образовании доэвтектоидного феррита выше эвтектоидной температуры или при образовании мартенсита. Перлит образуется до тех пор, пока полностью не превратится весь аустенит (для стали, содержащей 0,8% С и температуры ниже 740°).

Кинетика превращения аустенита в перлит. Чаще всего перлит в практике термической обработки стали образуется при непрерывном охлаждении. Однако для понимания деталей этого процесса и получения обобщений оказалось необходимым прежде всего изучить изменения, происходящие в изотермических условиях, т. е. когда температура аустенита быстро понижается до заданной, а затем образец выдерживается при постоянной температуре. При этих условиях можно было ожидать, что рост перлитной колонии будет сопровождаться увеличением ее размеров с течением времени так, как показано на рис. 363, что аналогично росту нового кристалла в процессе рекристаллизации (см. 7.3). Зарождение происходит в момент времени τ_0 и рост идет с постоянной скоростью до тех пор, пока колонии не сталкиваются одна с другой. В стальном образце колонии перлита будут зарождаться в различное время и увеличение его количества в функции времени будет происходить так, как показывает типичная экспериментальная кривая (рис. 364).

Рассмотрим изменение этой кривой в зависимости от температуры. По причинам, которые уже обсуждались выше (см. 7.3), с увеличением степени переохлаждения в единицу времени будет возникать все большее число зародышей. Это означает, что скорость зарождения тем выше, чем ниже температура по сравне-

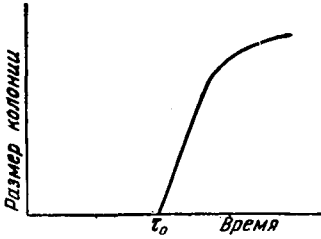


Рис. 363. Рост перлитной колонии

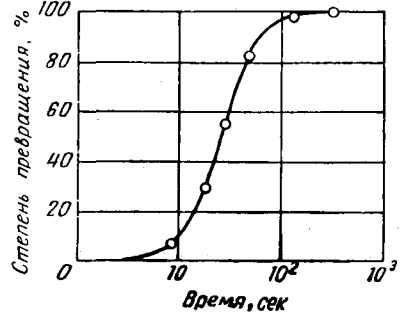


Рис. 364. Увеличение количества перлита с течением времени

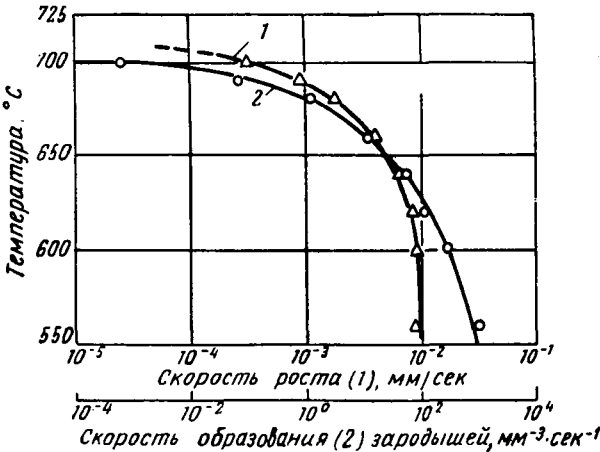


Рис. 365. Влияние температуры на скорость зарождения и рост перлита

нию с эвтектоидной. Движущая сила, обуславливающая рост перлита, *возрастает* с увеличением переохлаждения, в то время как коэффициент диффузии с понижением температуры *понижается*.

На рис. 365 показано изменение скорости зарождения и скорости роста перлитных колоний в интервале от 725—550°C.

Можно ожидать, что при понижении температуры ниже 550°C обе эти скорости уменьшатся. Скорость превращения приблизительно пропорциональна произведению числа зародышей на скорость роста и поэтому она должна изменяться примерно так, как показано на рис. 366.

Было выполнено много экспериментальных исследований изотермического превращения аустенита в перлит. Типичным результатом такого исследования является C-образная кривая или кривая *время — температура — превращение*, показанная на рис. 367. Сплошные линии соответствуют времени начала распада аустенита и времени завершения этого распада. C-образная кривая доэвтектоидной стали включает еще одну ветвь, которая соответствует началу превращения доэвтектоидного феррита (рис. 368).



Рис. 366. Влияние температуры на скорость эвтектоидного превращения

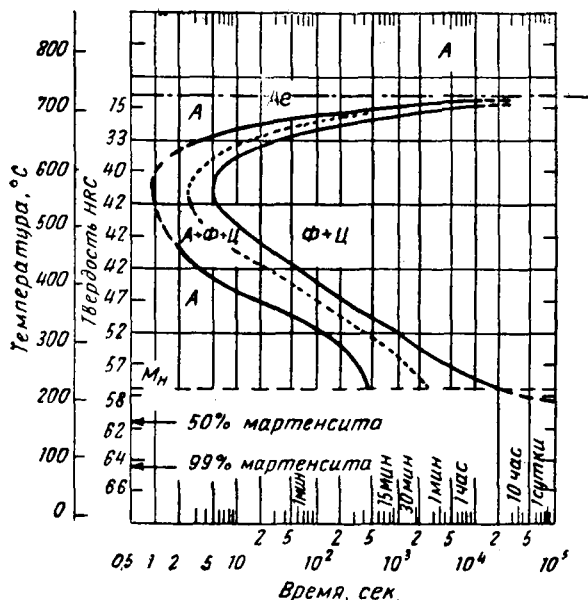


Рис. 367. C-образная кривая для эвтектоидной стали с 0,9% C; 0,3% Mn (температура аустенизации 885°C величина зерна 4—5)

Свойства перлита. Свойства перлита в значительной степени обусловлены толщиной пластинок, а это в свою очередь зависит

от скорости их образования. Толщина пластин ограничивается тем расстоянием, на которое в течение данного времени могут продиффундировать атомы углерода. Изменение расстояния между пластинами перлита в зависимости от температуры превращения показано на рис. 369. Влияние толщины пластин на твер-

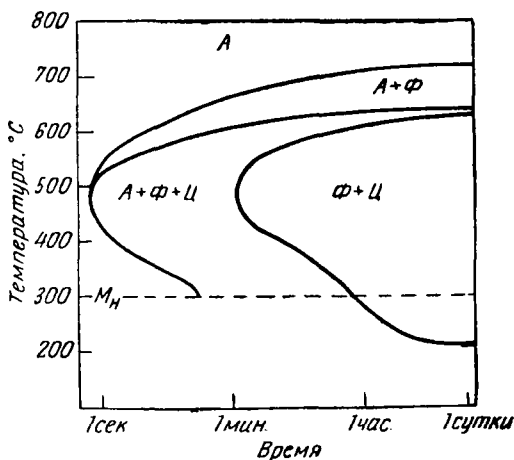


Рис. 368. С-образная кривая для доэвтектоидной стали с областью образования доэвтектоидного феррита

дость перлита показано на рис. 370. Свойства стали, состоящей из феррита и перлита, могут быть значительно изменены посредством холодной пластической деформации, которая вызывает наклеп феррита. Это широко используется при производстве мягкой стали, содержащей от 0,1 до 0,2% С, упрочняемой чаще всего путем холодной прокатки. Изменение прочности и пластичности с увеличением степени деформации холоднотянутой проволоки показано на рис. 371 для стали с различным содержанием углерода.

Металлография перлита. Если содержание углерода в аустените меньше 0,8% (доэвтектоидная сталь), то результатом медленного охлаждения будет прежде всего образование некоторого количества феррита, называемого первичным или доэвтектоидным. При этом аустенит достигает эвтектоидного состава, после чего он превращается в перлит. Такая структура состоит из феррита и перлита. Распределение феррита и перлита зависит от величины зерна аустенита, поскольку зарождение первичного феррита (или первичного цементита, когда сталь содержит более 0,8% С) происходит по границам зерен. Феррит образует сетку

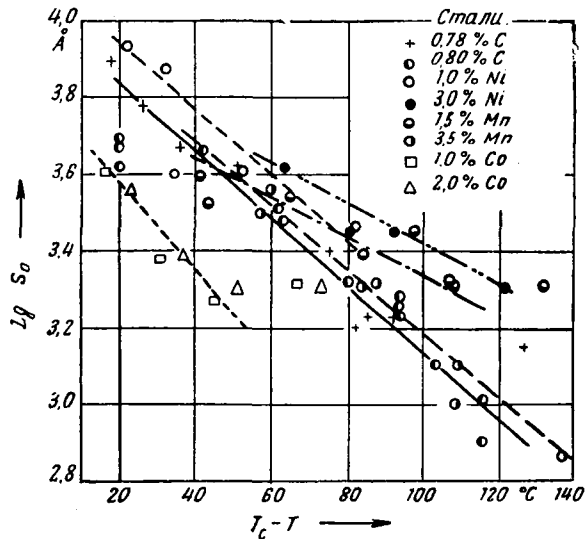


Рис. 369. Влияние температуры превращения на расстояние между пластинками цементита ($T_c - T$ — разность между температурой равновесия и температурой превращения; S_0 — расстояние между пластинками)

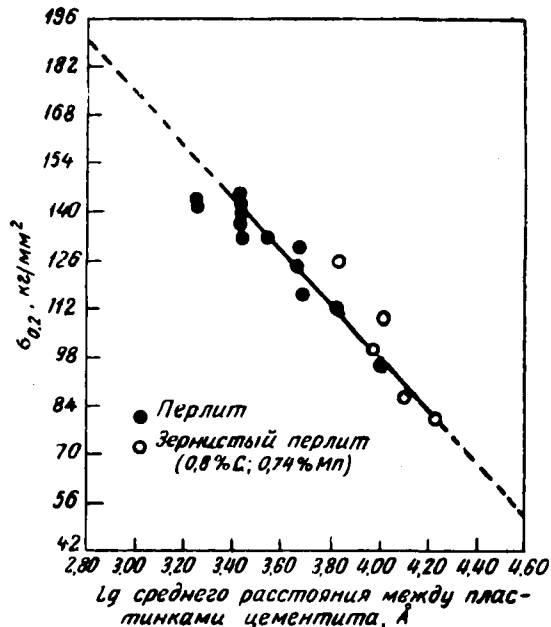


Рис. 370. Зависимость предела текучести ($\sigma_{0,2}$) от расстояния между пластинками цементита в перлите

по границам аустенитных зерен, а перлит возникает внутри них. Примеры таких структур показаны на рис. 372.

Если охлаждение идет достаточно быстро и температура начала перлитного превращения достигается до начала образования первичного феррита, то перлит может возникнуть даже при столь низком содержании углерода, как 0,4%. Это понятно

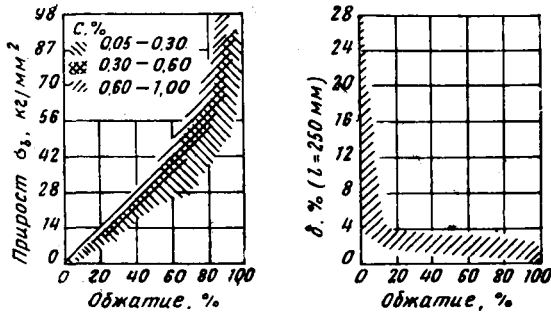


Рис. 371. Изменение прочности и пластичности стальной проволоки в зависимости от степени деформации при волочении

из рис. 373. Рассмотрим сталь с содержанием углерода, соответствующим составу S . Выше температуры T_A устойчивой фазой является аустенит. Между температурами T_A и T_B имеет место равновесие между аустенитом и ферритом. От T_B до T_C цементит менее устойчив, чем аустенит и поэтому в аустените не могут возникать зародыши цементита. Вследствие этого образование феррита будет продолжаться до тех пор, пока состав аустенита не пересечет линию ES' , которая определяет условия равновесия цементита с аустенитом. Если эта температура будет ниже точки T_C , то может зародиться цементит и поэтому будет возникать перлит. Перлит, образующийся таким образом, содержит больше феррита и меньше цементита, чем эвтектоидный, а поэтому он мягче.

Следует упомянуть о том, что, называя эту фазу перлитом без учета ее дисперсности, мы вступаем в некоторые противоречия с классической терминологией. Согласно последней, такую фазу следует называть трооститом, если ее пластинчатое строение не выявляется с помощью оптического микроскопа.

Толщина пластин в однородном образце стали, превращаемся изотермически, должна быть постоянной. Однако поскольку различные колонии пересекаются плоскостью шлифа под различными углами, эта толщина кажется неодинаковой.

Превращение в промежуточной области температур (бейнитное превращение). В случае, когда условия превращения очень

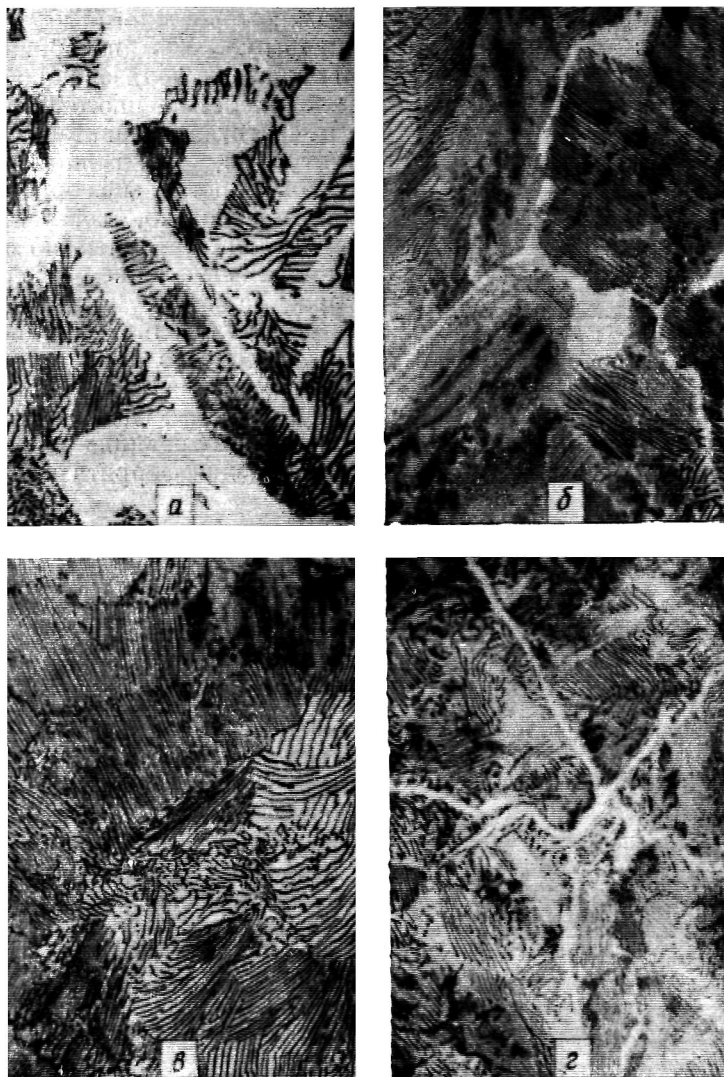


Рис. 372. Влияние содержания углерода на микроструктуру медленно охлажденной углеродистой стали:

а - 0,35% С. $\times 450$; б - 0,65% С. $\times 500$; в - 0,37% С. $\times 500$; г - 1,2% С. $\times 500$

далеки от равновесных и зарождение феррита происходит очень быстро, обсуждавшийся выше механизм превращения в перлит может быть вытеснен промежуточным, которое иногда называют бейнитным. Это превращение, приводящее к образованию кристаллов пересыщенного феррита и цементита, характеризуется структурами, показанными на рис. 374. Кристаллы феррита возникают, вероятно, когерентно с аустенитной матрицей, но образуются с выделением углерода, которое приводит к тому, что этот рост контролируется диффузией углерода по направлению к зародышу цементита. Цементит образуется там, где достигается

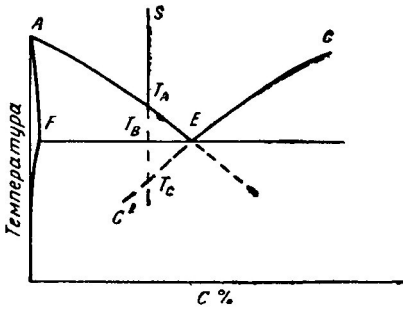


Рис. 373. Область образования перлита

достаточная концентрация углерода. Поэтому реакция образования бейнита зависит от скорости зарождения феррита и цементита.

достаточная концентрация углерода. Поэтому реакция образования бейнита зависит от скорости зарождения феррита и цементита.



Рис. 374. Продукты превращения аустенита в верхней (а) и в нижней (б) областях температур. $\times 2500$

тита. Вследствие этого она медленнее реакции образования перлита при высоких температурах. Однако поскольку первая реакция требует меньшей диффузии углерода, она происходит быстрее при низких температурах. Поэтому схематически можн

показать обе реакции на одной *C*-образной кривой (рис. 375), соответствующей превращениям простой углеродистой стали эвтектоидного состава. Легирующие элементы оказывают различное влияние на каждую из этих реакций, что будет рассмотрено в следующем разделе. В результате на *C*-образных кривых могут возникать два «выступа» (рис. 376).

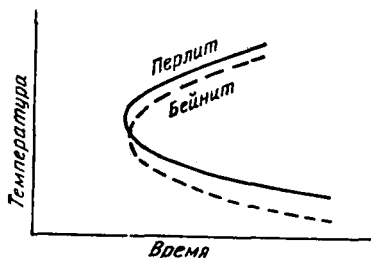


Рис. 375. *C*-образные кривые для перлитного и бейнитного превращения

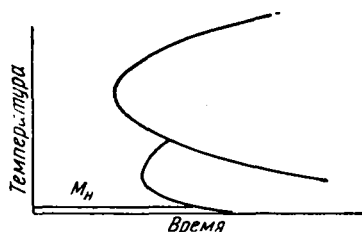


Рис. 376. *C*-образные кривые с двумя областями быстрого превращения

Влияние легирующих элементов на форму *C*-образных кривых.

Одна из главных целей введения легирующих элементов в сталь — замедление или подавление превращения аустенита в перлит или бейнит. Это обычно практикуют, если необходимо получить мартенситную структуру в условиях не очень быстрого охлаждения и в случае образцов большого сечения или если требуется стабилизация аустенитной структуры при температуре использования стального изделия.

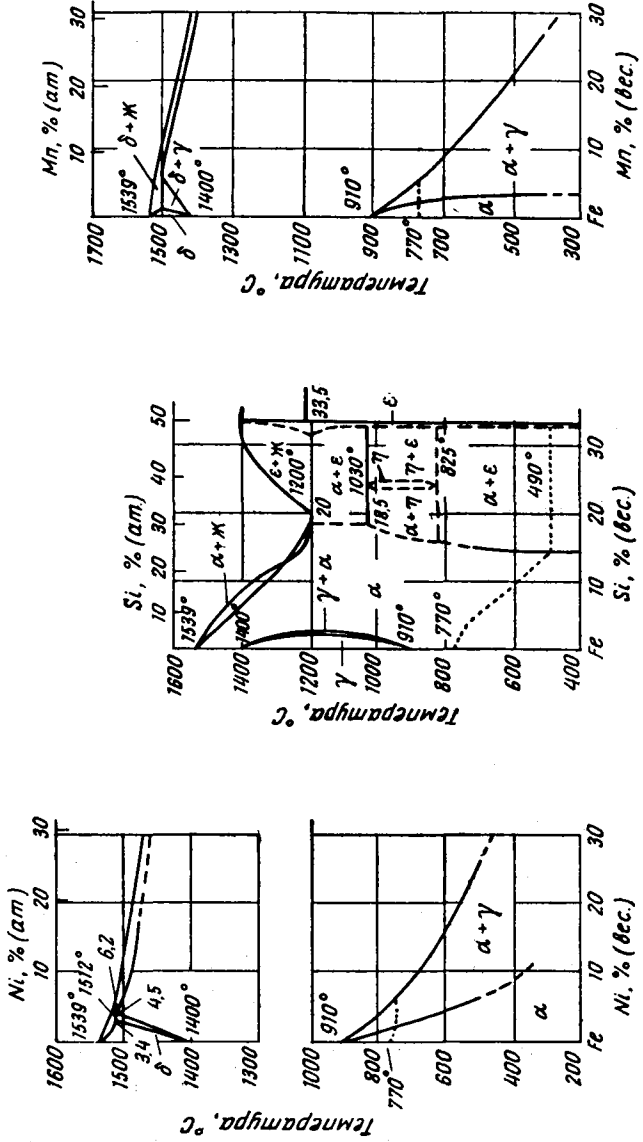
Обычные легирующие элементы могут:

- 1) изменять равновесные условия или
- 2) изменять кинетику превращения.

Влияние легирующих элементов на условия равновесия. Это влияние наиболее отчетливо можно видеть на соответствующих диаграммах состояния, показанных на рис. 377. Как видно, кроме углерода, большое влияние на понижение температуры превращения, оказывают никель и марганец. Хром, кремний и другие элементы образуют замкнутую γ -петлю, препятствуя образованию аустенита вне ограниченной концентрации легирующего элемента.

Влияние легирующих элементов на кинетику превращения.

Большинство легирующих элементов оказывает заметное влияние на кинетику превращения, замедляя его. Это объясняется тем, что легирующие элементы менее растворимы в феррите, чем в цементите, а также вследствие образования сложных карбидов вместо цементита. Такие карбиды, вероятно, не могут слу-



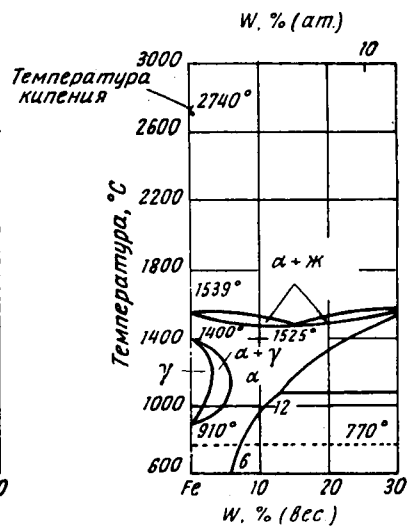
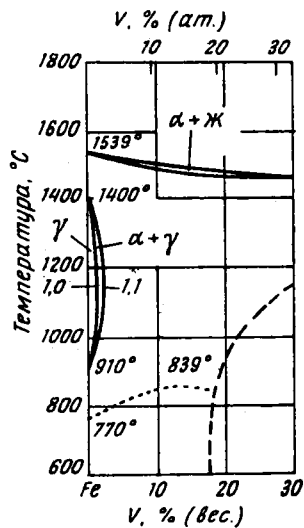
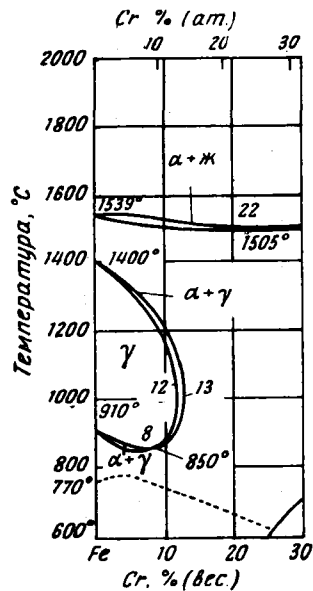


Рис. 377. Двойные диаграммы состояния железа с различными легирующими элементами

жить эффективными зародышами для образования перлита и таким образом, они обуславливают замедление процесса зарождения. Более медленная диффузия элементов, образующих твердые растворы замещения, по сравнению с углеродом может понижать скорость роста зародыша в процессе превращения. Некоторые типичные *C*-образные кривые, показывающие влияние легирующих элементов, приведены на рис. 378. Одним из результатов замедления превращений является то, что сталь, содержащая относительно небольшое количество легирующих элементов, испытывает перлитное превращение при более низкой температуре, чем простая углеродистая сталь с тем же самым содержанием углерода. Пример этого показан на рис. 379, где кривая охлаждения накладывается на *C*-образные кривые для простой углеродистой и низколегированной сталей. В сплаве, содержащем легируемый феррит, образуется меньше феррита, а перлит оказывается более твердым, так как его структура получается более дисперсной. Влияние легирующих элементов на твердость феррита показано на рис. 380.

Низколегированные конструкционные стали относятся к феррито-перлитному классу. Использование сталей этого типа, например стали с низким содержанием углерода (0,1%) в сочетании с небольшими количествами меди и хрома (0,5 и 1,0% соответственно), особенно целесообразно для сварных конструкций. Одним из результатов сварки стали с более высоким содержанием углерода является образование мартенсита при быстром охлаждении сварного шва примыкающим к нему холодным металлом. Поскольку такой мартенсит довольно трудно подвергнуть отпуску, сварной шов оказывается твердым и хрупким.

Кривые непрерывного охлаждения. *C*-образные кривые дают возможность определить время, которое необходимо при какой-либо выбранной температуре для начала и завершения превращения. Однако практически более важна проблема, будет ли данная сталь, охлаждаемая с определенной скоростью, состоять на 100% из мартенсита или при ее охлаждении образуется феррит, перлит или бейнит.

Поэтому необходимо рассмотреть соотношение между кривыми непрерывного охлаждения, встречающимися в практике, и *C*-образной кривой. Непрерывную кривую охлаждения можно связать с *C*-образной кривой следующим образом. На рис. 381 показаны *C*-образная кривая и кривая непрерывного охлаждения для одной и той же стали. Задача заключается в том, чтобы определить, образуется ли перлит в процессе такого непрерывного охлаждения. Рассмотрим температурный интервал ΔT . Время, которое проходит при понижении температуры на ΔT , равно Δt . Оно составляет часть $\Delta t / t'$ времени, которое необо-

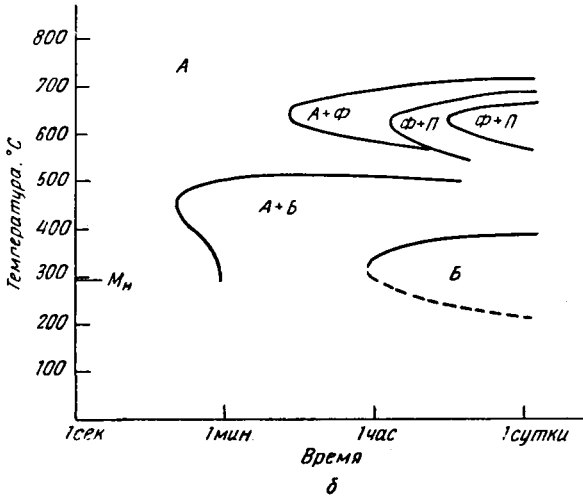
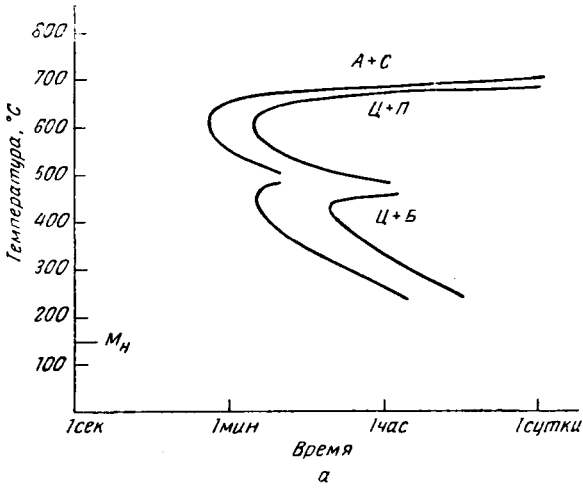
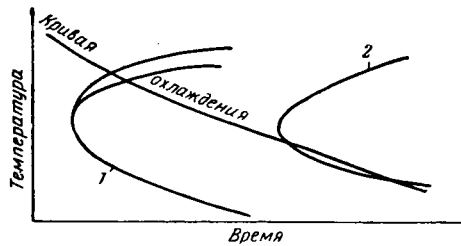


Рис. 378. С-образные кривые для сталей, содержащих:

а — 0,91% С, 0,65% Мп, 1,35% Ni, 0,60% Cr; б — 0,42% С, 0,78% Мп, 1,79% Ni, 0,80% Cr, 0,33% Мо

Рис. 379. Влияние легирующих элементов на температуру превращения:

1 — углеродистая сталь;
2 — низколегированная сталь



димо для начала превращения при температуре T' . Можно предположить, что превращение начинается, когда сумма всех интервалов $\Delta t/t'$ достигает единицы. Таким образом, при высоких температурах, когда превращение происходит медленно, а

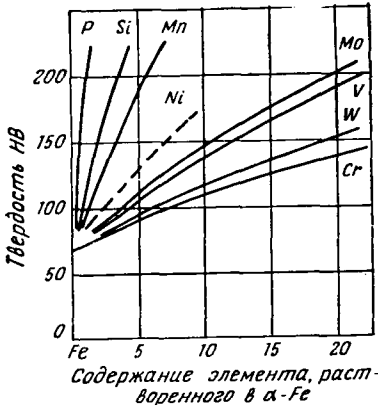


Рис. 380. Влияние легирующих элементов на твердость феррита

охлаждение идет быстро, «используется» небольшая часть времени t' . Однако когда температура падает и время превращения уменьшается, доля времени, используемая в каждом последующем интервале, становится больше. Новая кривая непрерывного охлаждения, показанная пунктирной линией PQ , может быть выведена из совокупной доли времени, предшествовавшего началу превращения. Образование перлита начинается тогда, когда эта пунктирная кривая PQ пересекает S -образную кривую.

Минимальная скорость охлаждения, которая исключает перлитное превращение, называется критической скоростью охлаждения. Она не является совершенно определенной, поскольку в значительной степени за-

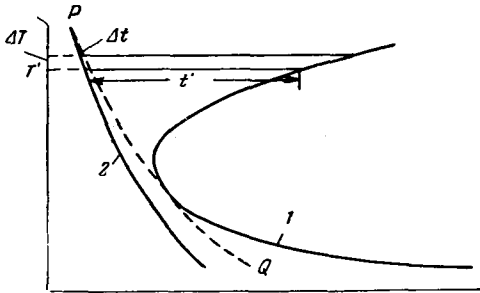


Рис. 381. Уточнение кривой непрерывного охлаждения посредством учёта доли времени, необходимого для начала превращения:

1 — изотермическое превращение; 2 — превращение при непрерывном охлаждении

висит от продолжительности пребывания стали в температурном интервале, лежащем выше S -образной кривой, и других факторов.

Закалка. Из предыдущего совершенно ясно, что любая сталь может приобрести полностью мартенситную структуру только

при охлаждении в критической области температур в течение времени, не достаточного для начала образования перлита или бейнита. Поэтому необходимо рассмотреть скорость охлаждения в зависимости от внешних условий.

Единственный способ охлаждения металла заключается в отводе тепла от его поверхности во внешнюю среду. Наиболее эффективно это достигается погружением металла в жидкость. Вода или водные растворы благодаря высокой скрытой теплоте испарения и теплоемкости для этой цели наиболее эффективны. Когда образец стали, нагретый, например, на 900° , охлаждается в холодной воде, можно различить по меньшей мере три стадии процесса охлаждения. Они показаны на кривой *температура — время* (рис. 382). На первой стадии (*A*) на поверхности стали возникает паровая рубашка и тепло передается через нее сравнительно медленно посредством теплопроводности и излучения. Когда паровая рубашка достигает критической толщины, она начинает разрушаться путем образования пузырьков и, поскольку сплошность рубашки нарушена, поверхность металла смачивается водой. Тепло при этом удаляется главным образом в виде скрытой теплоты испарения воды, которая кипит в месте соприкосновения с металлической поверхностью, охлаждающейся гораздо быстрее. Это соответствует стадии *B*. Конечная стадия процесса *C*, имеющая при закалке стали меньшее значение, отвечает периоду, когда вода уже не кипит, а тепло удаляется путем конвекции. Продолжительность стадии парообразования (*A*) важна для получения высокой скорости охлаждения в критической области. Установлено, что водные растворы хлористого натрия, едкого натра и хлористого лития увеличивают скорость охлаждения на ранних стадиях, уменьшая тем самым время существования сплошной паровой рубашки. Не совсем ясно, почему эти растворы способствуют более раннему смачиванию стали водой.

Это обсуждение относилось к скорости охлаждения поверхности металла. Действительная скорость охлаждения в любой точке образца определяется его размерами и расстоянием этой точки от поверхности.

На рис. 383 показано изменение температуры с течением времени от поверхности к центру стального цилиндра диаметром 50 мм, охлаждаемого в воде и в масле. Совершенно очевидно, что чем дальше от поверхности образца, тем скорость охлаждения ниже: поверхность может охлаждаться со скоростью выше критической, в то время как в середине образца скорость будет ниже критической.

Прокаливаемость. Термин *прокаливаемость* означает способность стали приобретать чисто мартенситную структуру в слое определенной глубины. Иначе говоря, прокаливаемость опреде-

ляется радиусом цилиндра, который может быть полностью закален насквозь при применении стандартной технологии закалки. Прокаливаемость не связана непосредственно с твердостью (которая при закалке сильно зависит от содержания углерода), а определяется глубиной, на которую может распространяться максимально достижимая твердость.

Обычно прокаливаемость определяют по изменению твердости при торцевой закалке образцов. Цилиндрический образец охлаждают с одного конца струей воды, а затем измеряют твердость на различных расстояниях от закаленного

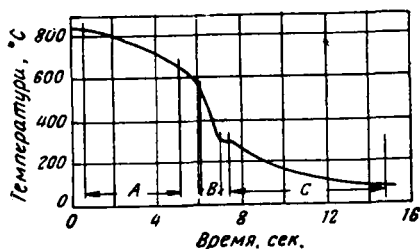


Рис. 382. Стадии охлаждения при закалке стали

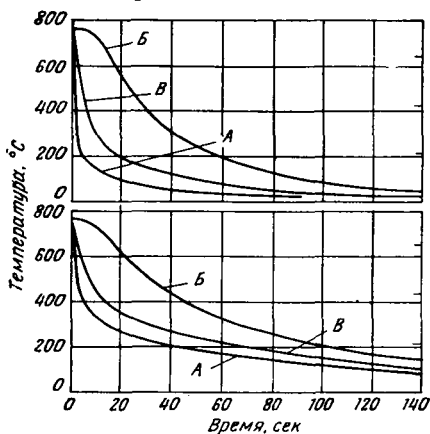


Рис. 383. Скорость охлаждения поверхности (А), центра (Б) и промежуточной точки (В) (4 мм от поверхности) при закалке в воде (вверху) и в масле (внизу)

го конца. Типичное распределение твердости вдоль прутка показано на рис. 384. Прокаливаемость соответствует расстоянию, на котором твердость падает до некоторого определенного значения.

Влияние величины аустенитного зерна. Влияние величины аустенитного зерна на прокаливаемость является результатом того факта, что перлит зарождается на границах зерен и растет от них внутрь кристаллов аустенита. Количество образующегося перлита определяется временем процесса и может быть выражено толщиной перлитного слоя. Это показано на рис. 385. Соответствующий этой толщине объем перлита зависит от площади поверхности границ зерен в единице объема стали. На рис. 386 приведены два случая. В первом случае (а) объемная доля превращенного аустенита значительно больше, чем во втором (б), хотя толщина перлитного слоя в обоих случаях одинакова. Это различие перестает быть справедливым при содержании перлита, близком к нулю, но оказывает заметное влияние, когда в качестве критерия превращения принимается 10- или 50%-ное превращение.

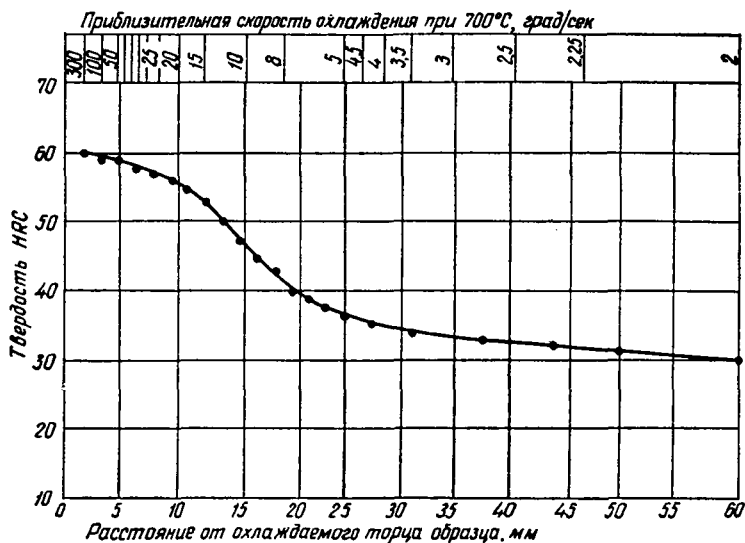


Рис. 384. Результаты испытания на прокаливаемость стали AISI 8650 (0,49% С, 0,98% Мп, 0,29% Si, 0,59% Ni, 0,47% Cr, 0,19% Мо); величина зерна — баллы 7—8, температура нормализации 855 °С, температура закалки 833 °С

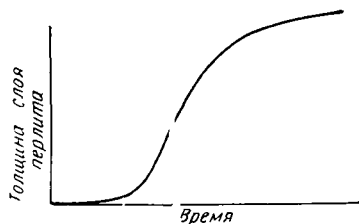
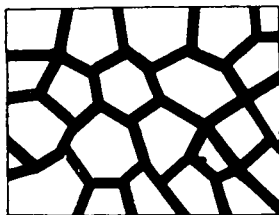
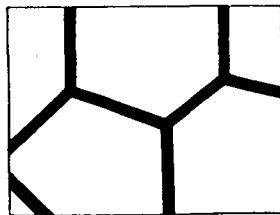


Рис. 385. Рост толщины перлитного слоя по границам зерен



а



б

Рис. 386. Влияние величины аустенитного зерна на прокаливаемость

Расчет прокаливаемости. Было высказано много предложений для оценки прокаливаемости стали. Наиболее удачное из них принадлежит Холомону и Яффе и основано на том, что прокаливаемость стали может быть ограничена образованием либо перлита, либо бейнита и что оба эти процесса различным образом связаны с природой легирующих элементов и величиной зерна. Поэтому необходимо определять прокаливаемость, связанную с образованием перлита и бейнита, отдельно, а затем использовать меньшую из них.

Несмотря на недостаточную теоретическую ясность, в большинстве случаев можно сравнительно точно рассчитать прокаливаемость как произведение ряда факторов, каждый из которых характеризует влияние легирующего элемента или величины зерна. При этом допускают, что каждый легирующий элемент влияет на прокаливаемость линейно по мере повышения его концентрации и независимо от других элементов. Множители или факторы, предложенные Холомоном и Яффе, приведены в табл. 45.

ТАБЛИЦА 45. Факторы прокаливаемости

Элемент	Фактор прокаливаемости для области перлитного превращения, мм	Фактор прокаливаемости для области бейнитного превращения, мм
Углерод	$8,5 \times \sqrt{\%C}$	$12,3 \times \sqrt{\%C}$
	$6,4 \times \sqrt{\%C}$	$6,8 \times \sqrt{\%C}$
Марганец	$1 + 4,10 \times \%Mn$	$1 + 4,10 \times \%Mn$
Фосфор	$1 + 2,83 \times \%P$	$1 + 2,83 \times \%P$
Сера	$1 - 0,62 \times \%S$	$1 - 0,62 \times \%S$
Кремний	$1 + 0,64 \times \%Si$	$1 + 0,64 \times \%Si$
Хром	$1 + 2,33 \times \%Cr$	$1 + 1,16 \times \%Cr$
Никель	$1 + 0,52 \times \%Ni$	$1 + 0,52 \times \%Ni$
Молибден	$1 + 3,14 \times \%Mo$	1
Медь	$1 + 0,27 \times \%Cu$	$1 + 0,27 \times \%Cu$

Преимущества высокой прокаливаемости. Существуют две основные причины использования сталей высокой прокаливаемости. Во-первых, при высокой прокаливаемости можно достигнуть полного превращения в мартенсит в изделиях большого сечения, что очень важно для многих случаев, когда требуется максимальная прочность. Во-вторых, можно полностью прокалить изделие средних размеров при менее резком охлаждении,

если прокаливаемость стали достаточно высока. Например, для закалки прутка диаметром 25 мм, имеющего прокаливаемость, равную 50 мм, вместо холодной воды можно использовать масло. Менее резкое охлаждение уменьшает опасность образования закалочных трещин, которые возникают в результате совместного действия фазовых напряжений (развивающихся в процессе превращения) и термических напряжений (возникающих при охлаждении различных частей изделия с различной скоростью). Менее резкое охлаждение снижает также коробление изделий из-за закалочных напряжений.

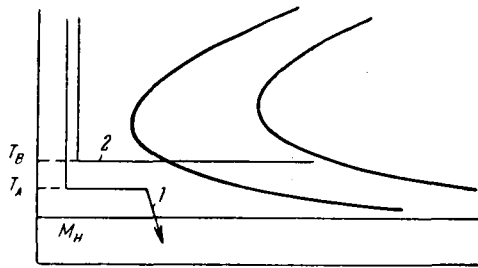


Рис. 387. Ступенчатая (1) и изотермическая (2) закалки

Стали, обладающие наиболее высокой прокаливаемостью, называют «воздушнозакаливающимися». Превращение в такой стали идет настолько медленно, что полная закалка достигается уже при медленном ее охлаждении на воздухе, если только сечение изделия не слишком велико. Торцовая проба, которая применяется для стали, закаливаемой в воде, непригодна для воздушнозакаливающихся сталей, и их «прокаливаемость» следует определять в условиях медленного охлаждения. Так, сталь с 0,5% С, 0,5% Мп, 0,7% Si, 7,4% Cr, 0,22% Ni, 7,8% W и 0,15% Mo способна закаливаться насквозь на воздухе, если диаметр прутка этой стали не превышает 50 мм.

Ступенчатая закалка. Чтобы предотвратить образование закалочных трещин, можно охладить изделие до температуры T_A (рис. 387), выдержать его при этой температуре до полного ее выравнивания по сечению, а затем уже охлаждать сравнительно медленно до комнатной температуры. При этом произойдет более однородное превращение по всему сечению изделия и значительно снизятся напряжения термического происхождения.

Такой способ носит название ступенчатой закалки. Она заключается в том, что при некоторой температуре T_A дается достаточное время для выравнивания температуры перед началом превращения.

Изотермическая закалка. Иногда используют другую разновидность термической обработки, которая заключается в изотермическом превращении аустенита в бейнит вместо обычного превращения его в мартенсит с последующим отпуском. Практически это выполняется путем охлаждения изделия до температуры T_B , как показано на рис. 387, и достаточно длительной выдержки при этой температуре с целью завершения бейнитного превращения. Изотермическая закалка дает возможность при твердости, соответствующей обычной закалке, получить значительно более высокую вязкость.

Аустенитные стали. Из рис. 377 видно, что стали, содержащие большие количества никеля или марганца, не испытывают превращения в перлит в обычном интервале температур. Понижение температуры превращения приводит к настолько значительному его замедлению, что оно полностью подавляется при достаточно быстром охлаждении.

Температура M_n оказывается ниже комнатной, однако температура M_d во многих случаях остается выше комнатной. Такие стали устойчивы в аустенитном состоянии, если только они не подвергаются пластической деформации. При достаточно высоком содержании углерода в деформированных областях наблюдается мартенситное превращение. Это приводит к исключительно высокой наклепываемости. Сталь, содержащая около 1,2% С и 12% Мп (марганцовистая сталь Гадфильда), обладает выдающейся износоустойчивостью, обусловленной локальным образованием мартенсита в областях, которые подвергаются повторным ударам или износу.¹

Стали, в которых превращение аустенита подавляется добавками никеля или никеля совместно с хромом, также характеризуются высокой способностью к наклепу вследствие образования мартенсита в процессе деформации. Хромоникелевые стали, содержащие не меньше 6% Ni и 16% Cr, обладают аустенитной структурой при комнатной температуре и отличаются исключительно высоким сопротивлением коррозии и окислению. Это — нержавеющие стали. В этих сталях температура перлитного превращения понижена добавкой никеля, а перлитное превращение подавлено вследствие совместного действия никеля и хрома. Все аустенитные стали немагнитны, так как аустенит, содержащий меньше 40% Ni, не обладает ферромагнитными свойствами. Для некоторых целей эти немагнитные аустенитные стали весьма полезны; отсутствие магнетизма используют также для идентификации стали.

Отжиг стали. При нагреве стали, состоящей из феррита и пер-

¹ В условиях ударных нагрузок. (Прим. пер.)

лита, происходит сфероидизация цементита. Она сопровождается понижением твердости стали, что можно ожидать в связи с укрупнением частиц. Если сталь была предварительно наклепана, то при достаточно низком содержании углерода наблюдается рекристаллизация при температурах, лежащих ниже температуры превращения. Снижение твердости более высокоуглеродистой стали возможно только при нагреве ее до аустенитного состояния. Свойства, которые достигаются при последующем охлаждении, зависят лишь от величины аустенитного зерна и от скорости охлаждения стали данного состава. Величина аустенит-

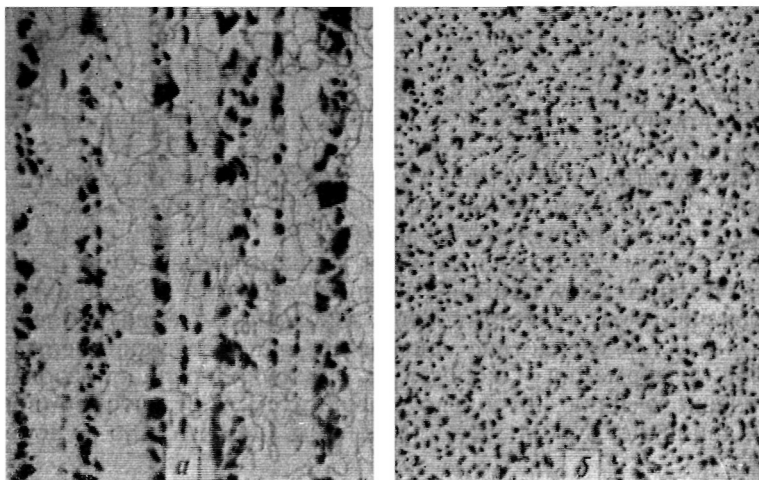


Рис. 388. Микроструктура отожженной (а) и нормализованной (б) мягкой стали

ного зерна определяется тем, насколько температура нагрева была выше температуры превращения, а также присутствием или отсутствием присадок, препятствующих росту зерна, таких, например, как алюминий. Если сталь охлаждается очень медленно, например вместе с печью, она приобретает грубую перлитную структуру и называется полностью отожженной. Если сталь охлаждается с умеренной скоростью, например на воздухе, ее называют нормализованной. Эти два метода термической обработки трудно строго разделить, но каждый из них соответствует определенному состоянию стали и имеет большое практическое значение.

Типичные структуры отожженной и нормализованной стали, содержащей 0,2% С, показаны на рис. 388.

8.6 Упорядочение и разупорядочение

Как было показано на стр. 59, существуют сплавы, в которых фаза (обычно твердый раствор), имеющая неупорядоченную структуру при температурах выше некоторой критической, приобретает упорядоченное расположение в равновесных условиях при более низких температурах.

Такое упорядочение происходит путем диффузии и поэтому может быть подавлено при достаточно быстром понижении температуры. Скорость реакции упорядочения определяется обычной *S*-образной кривой, характеризующейся подобно большинству превращений зарождением и последующим ростом упорядоченных областей. Обратный переход от упорядоченной к неупорядоченной структуре не может быть подавлен, поскольку он происходит при высоких температурах и при этом не существует проблемы образования зародышей. В случае роста неупорядоченных областей зародышами служат границы антифазных доменов.

Ниже критической температуры разупорядочение может быть вызвано облучением достаточно высокой энергии. Степень разупорядочения, которая вызывается облучением, слишком велика, чтобы ее можно было объяснить пиками смещения, и вызывается, по-видимому, термическими пиками (см. 7.2), проявляющимися частично вследствие локального повышения температуры, а частично вследствие сопровождающей это повышение частичной деформации. Скорость охлаждения после образования термического пика настолько высока (см. 7.2), что во время охлаждения не может уже произойти какого-либо упорядочения.

Влияние упорядочения на свойства. Можно ожидать, что свойства сплава в упорядоченном и неупорядоченном состояниях будут различными. Речь идет о плотности, а также механических, электрических и магнитных свойствах.

Плотность. Плотность сплава при его упорядочении возрастает. Это можно объяснить более геометрически плотной упаковкой атомов различного размера в упорядоченных структурах по сравнению с хаотичным распределением тех же атомов при разупорядочении. Увеличение плотности очень невелико и обычно не имеет практического значения.

Механические свойства. Влияние упорядочения на механические свойства проявляется в основном тогда, когда упорядоченная структура обладает более низкой симметрией, чем неупорядоченная (например, кубическая неупорядоченная и тетрагонально упорядоченная). Упорядоченная структура в таких сплавах состоит из доменов, которые обладают тремя различными тетрагональными осями, в результате чего на границах доменов

возникают значительные деформации. Такие области высокой деформации действуют, подобно деформациям вокруг подготавливаемых зон дисперсных выделений, и приводят к существенному увеличению предела текучести и твердости. Этот эффект зависит не только от степени упорядочения, но также от величины доменов, т. е. от характеристики, которая обычно не проявляется как параметр упорядочения.

Электрические свойства. Поскольку электрическое сопротивление зависит от рассеяния электронов при их движении сквозь кристалл, можно ожидать, что упорядоченный кристалл обла-

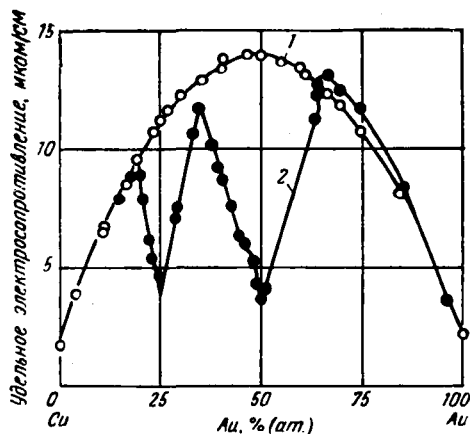


Рис. 389. Электросопротивление сплавов системы медь — золото:
1 — закалка; 2 — медленное охлаждение

дает более низким электросопротивлением, чем неупорядоченный. Хорошим примером являются сплавы золота с медью. Электросопротивление сплавов золота с медью при комнатной температуре показано на рис. 389. Неупорядоченным сплавам (в закаленном состоянии) соответствует кривая 1, а упорядоченным — кривая 2. Было установлено, что этот эффект очень велик и не зависит от тетрагональности, которая имеется только у сплава с 50% (ат.) Au (AuCu), но не у сплава, соответствующего AuCu_3 .

Магнитные свойства. Наиболее важное проявление упорядочения — изменение магнитных свойств. Эти изменения бывают двух видов. Прежде всего существуют системы, сплавы которых могут быть при определенной температуре ферромагнитными или неферромагнитными в зависимости от упорядоченного или неупорядоченного их состояния. Примером такого сплава может служить соединение Ni_3Mn , которое ферромагнитно в упорядо-

ченном состоянии и парамагнитно в неупорядоченном. Более подробно этот эффект здесь рассматриваться не будет.

Другим способом влияния упорядочения на магнитные свойства является возникновение или снятие напряжений, которое изменяет способность стенок ферромагнитных доменов перемещаться через кристалл. Примером повышения магнитной «твердости» при упорядочении может служить сплав железа с платиной, упорядочение которого происходит в условиях проявления тетрагональности. Наиболее высокая коэрцитивная сила достигается в результате образования доменов минимального размера при быстром охлаждении. При более медленном охлаждении домены оказываются крупнее, что приводит к меньшим внутренним деформациям и более низкой коэрцитивной силе.

Обратное явление наблюдалось у железоникелевых сплавов, содержащих 75—80% (ат.) Fe. Отжиг при 600° после закалки дает возможность получить материал с очень высокой проницаемостью, которая обусловлена, очевидно, тем, что неупорядоченная структура не препятствует перемещению стенок доменов. Это аналогично относительно легкому движению дислокаций сквозь кристалл, содержащий беспорядочно распределенные атомы растворенного вещества по сравнению с тем же кристаллом после того, как растворенное вещество образует упорядоченные зоны, предшествующие появлению зародышей второй фазы.

8.7. Реакции с окружающей средой

Окисление. *Термодинамика процесса.* Большая часть металлов встречается в земной коре в виде соединений, чаще всего окислов или сульфидов. Это объясняется тем, что соединение металлов с кислородом, серой и т. д. происходит с понижением свободной энергии или экзотермически. Разница свободных энергий смеси металла и кислорода и соединения металла и кислорода представляет важный термодинамический критерий стремления металла к окислению. Некоторые значения разностей свободных энергий и их изменение с температурой представлены на рис. 390, где положительным значениям $\Delta H_{обр}$ соответствует повышение свободной энергии при образовании окисла. Таким образом, любое положительное значение соответствует нестабильному окислу. Было установлено, что лишь немногие наиболее благородные металлы, такие, например, как золото, не образуют устойчивых окислов при комнатной температуре, поскольку при этом должна была бы возрасти свободная энергия. Серебро образует окисел при комнатной температуре, но не выше 300°.

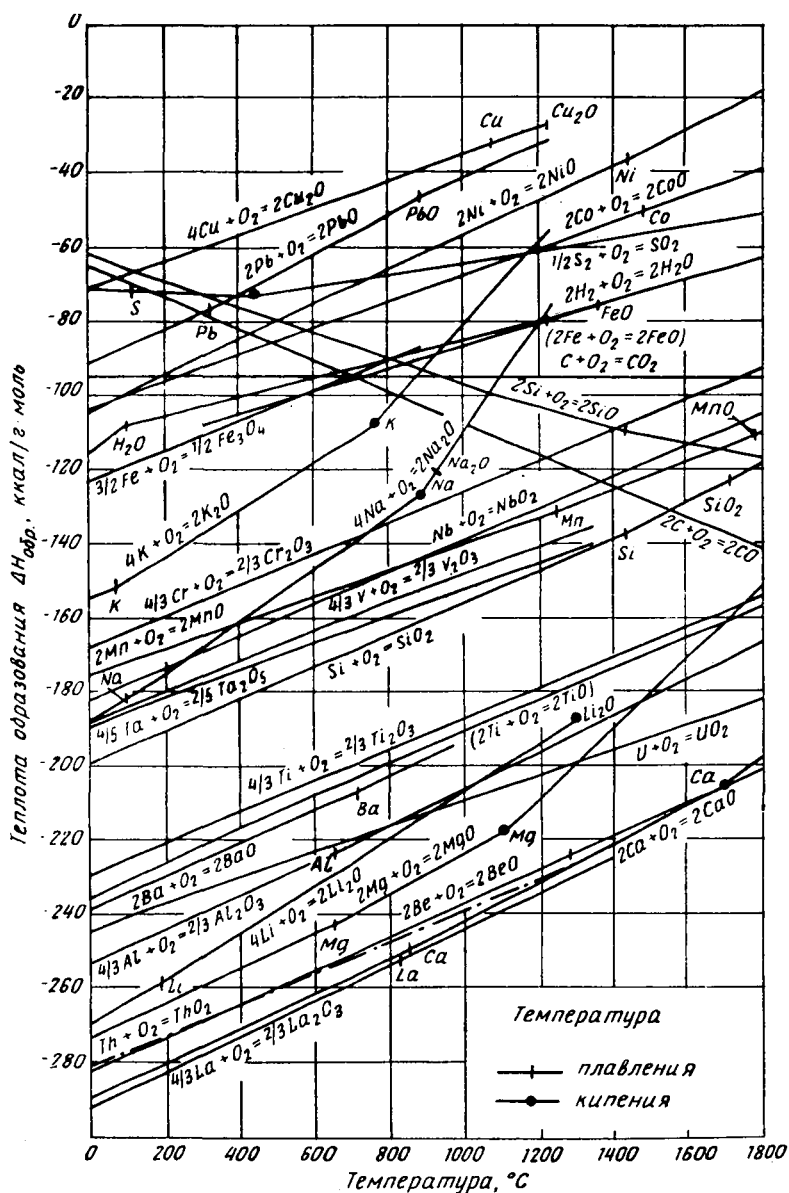


Рис. 390. Свободная энергия образования окислов

На рис. 390 видно также, что при взаимодействии металла с окислом другого металла кислород связывается с тем из металлов, который имеет большее отрицательное значение $\Delta H_{\text{обр}}$. Отсюда следует, например, что окись титана может быть восстановлена металлическим кальцием, а окись железа — при высоких температурах углеродом. В каждом из этих случаев образование окислов определяется законом действующих масс.

Горение металлов. В процессе окисления понижается свободная энергия, и освобождающаяся энергия выделяется в виде тепла. В ряде случаев она достаточна для повышения температуры до такой точки, при которой реакция происходит настолько быстро, что металл начинает гореть. Вероятность возникновения процесса горения зависит от:

- 1) количества тепла, выделяющегося на единицу образующегося окисла;
- 2) скорости реакции;
- 3) скорости потери тепла путем теплопроводности, излучения и конвекции.

Из этих трех факторов первый характеризует конкретную систему и, как правило, известен. Второй детально рассматривается в разделе «Скорость окисления», а третий зависит главным образом от геометрии системы. Влияние этих факторов можно показать на следующих примерах.

Золото. Поскольку золото не образует окислов ни при каких температурах, его горение невозможно.

Магний. Окись магния образуется со значительным выделением тепла. Она образует также тонкую пленку, которая настолько уменьшает скорость реакции, что в большинстве случаев температура пленки практически не превышает температуры среды. Однако если магний нагревается на воздухе до температуры плавления, то скорость реакции окисления сильно возрастает (по-видимому, вследствие того, что пленка окисла не может защитить жидкий металл), и если геометрия изделия благоприятна (т. е. если на единицу поверхности приходится относительно малый объем металла и тепло, образующееся при реакции, способно быстро повысить температуру тела), может произойти его воспламенение. Однако может загореться и большая масса магния, если его нагревать достаточно долго, чтобы температура изделия где-нибудь достигла температуры плавления. Обычно магний загорается из-за местного нагрева таких его частиц, как стружка, температура которой поднимается достаточно быстро для того, чтобы реакция в дальнейшем могла развиваться самопроизвольно.

Железо. Массивный кусок железа не загорается на воздухе даже при высоких температурах, так как приток кислоро-

до недостаточен для поддержания высокой температуры. Однако в сильно диспергированной форме, например в виде тонкого порошка, железо самопроизвольно загорается на воздухе даже без внешнего нагрева. Это происходит потому, что частицы малой величины нагреваются очень быстро, так как имеют малую теплоемкость по сравнению со своей поверхностью. Малая величина частиц обеспечивает достаточное поступление кислорода, для того чтобы скорость реакции определялась уже не содержанием кислорода, а уровнем температуры. Поэтому железо, как и многие другие металлические порошки, в диспергированном состоянии оказывается пиррофорным.

Скорость окисления. Скорость окисления металлической поверхности на воздухе зависит от скорости поступления атомов кислорода к металлу, а это в свою очередь определяется структурой окисной пленки. Как правило, процесс окисления происходит в три стадии.

Стадия 1. Непосредственный контакт металла и кислорода, приводящий к началу образования пленки. Структура этой пленки, по-видимому, определяется структурой металлической поверхности, а рост пленки контролируется скоростью диффузии через нее ионов. Скорость роста описывается параболическим законом $x^2 = at$, где x — толщина пленки; t — время; a — постоянная, зависящая от природы металла, парциального давления кислорода и температуры.

Стадия 2. Если пленка прочно связана с металлом и если в ней не образуется трещин или пор, то она будет вполне защитной в том смысле, что сохранится параболический закон окисления. При таких условиях рост пленки по существу останавливается, когда она еще настолько тонка, что оказывается прозрачной и металл практически не окисляется. Так ведет себя алюминий, который совершенно устойчив к окислению на воздухе при обычных температурах. Таким же образом ведут себя и некоторые другие металлы, такие как свинец, медь, никель, хром и олово.

Стадия 3. Существует, однако, ряд металлов (например, уран), которые уже при комнатных температурах не вполне защищены от окисления окисными пленками. Многие другие металлы не образуют защитных пленок при высоких температурах. Это связано с тем, что удельный объем окисла либо значительно меньше удельного объема металла, либо много больше его. Если отношение удельных объемов окисла и металла меньше 1, то окисел не покрывает полностью поверхности металла и пленка оказывается недостаточно сцепленной. Окисление при этом чаще всего происходит по линейному закону, т. е. с постоянной скоростью. Если это отношение намного больше 1, то окисел ока-

зывается слишком рыхлым и склонным к осыпанию, что также приводит к непрерывному окислению. В табл. 46 показано соотношение удельных объемов окисла и металла для некоторых металлов.

ТАБЛИЦА 46. Отношение удельных объемов окисел/металл для некоторых металлов

Окисел обладает защитными свойствами	Окисел не обладает защитными свойствами	Окисел обладает защитными свойствами	Окисел не обладает защитными свойствами
Be 1,59	Li 0,57	Fe 1,77	Mo 3,40
Cu 1,68	Na 0,57	Co 1,99	Nb 2,61
Al 1,28	K 0,45	Ni 1,52	Sb 2,35
Si 2,27	Ag 1,59	Pd 1,60	W 3,40
Cr 1,99	Cd 1,21	Pb 1,40	Ta 2,33
Mn 1,79	Ti 1,95	Ce 1,16	U 3,05
			V 3,18

Влияние температуры. Обычно скорость окисления увеличивается с повышением температуры. Это очевидно, поскольку скорость определяется диффузией металлических ионов через окисел или атомов кислорода по трещинам и другим дефектам этой пленки. Пример влияния температуры на скорость окисления показан на рис. 391. Другим примером влияния температуры является испарение окисла. Оно наблюдается, например, в случае молибдена, окисел которого настолько летуч, что не только не защищает металл, но улетучивается уже при умеренной температуре.

Окисление сплавов. При окислении сплавов возможны два основных случая: 1) когда окисляется металл матрицы, 2) когда этот металл не окисляется.

Легирование с целью защиты от окисления. В первом случае добавление сравнительно небольших количеств легирующего элемента, образующего защитную пленку, может обеспечить очень хорошую защиту сплава в целом. Примером такого рода служат нержавеющие стали, в которых 8% Cr способствуют образованию лучшей защитной пленки окиси хрома Cr_2O_3 . Крайне важно, чтобы хром в сплаве не был связан с углеродом в виде хромистых карбидов. Это может произойти при неправильной термической обработке или вблизи сварных швов. Хром, присутствуя в виде карбидов, не оказывает защитного действия против окисления. Эту трудность можно исключить введением в сталь малых количеств титана или ниобия, которые прочно связывают углерод и препятствуют образованию карбидов хрома. Такие нержавеющие стали называют стабилизирую-

ванными. Влияние содержания хрома на скорость окисления стали при различных температурах показано на рис. 392.

Было разработано много сплавов, отличающихся высоким сопротивлением окислению при повышенных температурах. Их жаростойкость определяется главным образом присутствием защитных пленок окислов хрома и алюминия. Однако важную роль играют при этом и другие компоненты сплава. Так, железоникельхромистые сплавы обладают гораздо более высоким

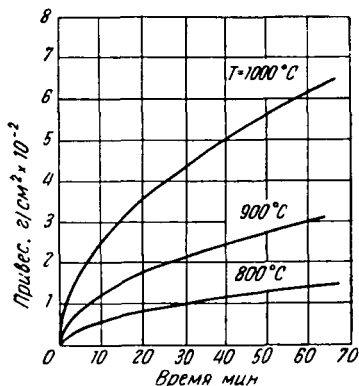


Рис. 391. Влияние температуры на скорость окисления железа в кислороде

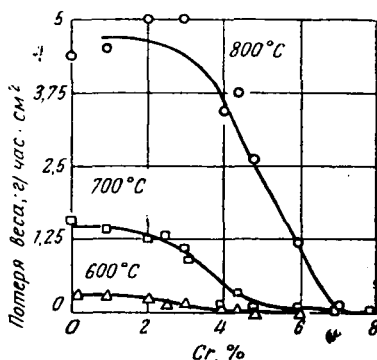


Рис. 392. Влияние содержания хрома на окисление стали

сопротивлением окислению, чем железохромистые. Было также установлено, что на скорость окисления значительное влияние могут оказывать небольшие количества загрязнений и малых добавок. Некоторые из них могут изменять диффузионные характеристики пленки окисла, однако их роль еще не вполне выяснена.

Внутреннее окисление. Внутренним окислением называют образование внутри матрицы одного металла частиц окислов второго металла, который первоначально находился в твердом растворе. Оно происходит только в том случае, если не образуется защитной пленки и является результатом диффузии кислорода от поверхности внутрь изделия, при этом глубина пленки возрастает как корень квадратный из времени выдержки (\sqrt{t}). Это доказывает, что для зарождения кристаллов окисла необходима определенная концентрация кислорода. В дальнейшем эти кристаллы растут посредством диффузии растворенных атомов к зародышам кристалла. Внутреннее окисление возможно, если окислы растворенного вещества более устойчивы, чем окислы металла-растворителя.

Установлено, что внутреннее окисление дает возможность значительно изменять свойства сплавов. Максимальное сопротивление деформации достигается при образовании очень большого числа чрезвычайно малых частиц. Это совершенно аналогично влиянию величины частиц дисперсной фазы при фазовом превращении (см. 5.2).

Цементация и обезуглероживание. Газовая среда может не только реагировать с металлом с образованием окисла, но и приводить к изменению состава сплава. Наиболее важный случай — изменение содержания углерода в стали вблизи поверхности путем взаимодействия стали с атмосферой, в которой она нагревается. Такое изменение может происходить в любом направлении.

Обезуглероживание. Если атмосфера не содержит углерода, но является окислительной или восстановительной, то углерод на поверхности стального изделия соединяется с кислородом или водородом, образуя окись углерода или углеводороды. Поскольку эти соединения представляют собой газы, они удаляются с поверхности стали. Углерод диффундирует к поверхности изделия вследствие стремления к уменьшению градиента концентрации, в результате чего образуется поверхностный слой с низким содержанием углерода. Такой слой с пониженным содержанием углерода менее тверд и менее прочен, чем исходная сталь, особенно после термической обработки, поэтому многие случаи разрушения стальных конструкций связаны с неблагоприятным влиянием обезуглероженного поверхностного слоя.

Цементация. Введение углерода в поверхностный слой стали широко используется для получения твердого поверхностного слоя в сочетании с вязкой «сердцевинной». Углерод поступает на поверхность изделия в результате распада углеродсодержащих соединений, чаще всего CO или CH₄. Наличие этих соединений способствует поддержанию необходимой концентрации атомарного углерода. Распределение углерода по сечению стального изделия определяется диффузией. Содержание углерода в поверхностном слое можно повысить до величины, достаточной, чтобы после термической обработки стали получить твердый мартенситный слой. Глубина этого слоя зависит от продолжительности выдержки и температуры цементации.

Влияние азота на сталь подобно влиянию углерода и поэтому азотирование и нитроцементация являются взаимодополняющими методами получения твердых поверхностных слоев.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. I. S. Bowles and C. S. Barrett. Crystallography of Transformation. Ch. 1 in Progress in Metal Physics 3. London, 1952.

2. M. Cohen and L. Kaufman. Martensitic Transformations, Ch. 3, in Progress in Metal Physics 7, London, 1958. Есть русский перевод: Л. Кауфман и М. Коэн. Успехи физики металлов, т. IV, Metallurgizdat, 1961, стр. 192.
 3. A. D. Le Claire. Diffusion of Metals in Metals. Ch. 7 in Progress in Metal Physics 1, London, 1949.
 4. A. D. Le Claire. Diffusion in Metals, Ch. 6 in Progress in Metal Physics 4, London, 1953. Есть русский перевод: А. Д. Ле Клер. Успехи физики металлов, т. I, Metallurgizdat, 1956, стр. 224.
 5. Karl Hauffe. The Mechanism of Oxidation of Metals and Alloys at High Temperatures, Ch. 2 in Progress in Metal 4, London, 1953. Есть русский перевод: Карл Гауффе. Успехи физики металлов, т. I, Metallurgizdat, 1956, стр. 82.
 6. D. W. Jost, Diffusion, New York, 1952.
 7. H. K. Hardy and T. I. Neal, Report on Precipitation, Ch. 4, in Progress in Metal Physics 5, London, 1954. Есть русский перевод: Г. К. Харди и Т. Дж. Хилл. Успехи физики металлов, т. II, Metallurgizdat, 1958, стр. 285.
 8. R. F. Mehl and W. C. Hagel. The Austenite: Pearlite Reaction, Ch. 3 in Progress in Metal Physics 6, London, 1956. Есть русский перевод: Р. Ф. Мейл и У. К. Хагель. Успехи физики металлов, т. III, Metallurgizdat, стр. 88.
 9. H. Lipson, Order — Disorder Changes in Alloys, Ch. 1 in Progress in Metal Physics 2, London, 1950.
 10. E. W. Elcock, Order — Disorder Phenomena, London, 1956.
-

Редактор издательства *Л. М. Гордон*
Технический редактор *О. Г. Беккер*.
Переплет художника *Е. В. Никитина*

Сдано в производство 30/III—1963 г.
Подписано в печать 27/VII—1963 г.
Бумага 60×90¹/₁₆—14,25 бум. л. = печ. л. 28,5
Уч.-изд. л. 26,77

Заказ 1362
Тираж 6250

Изд. № 3543
Цена 2 р. 07 к.

Металлургиздат
Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14
Типография Metallургиздата,
Москва, Цветной б., 30

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
51	Рис. 19	11,6 (P)	11,6 (E)	Пер.
81	7 св.	Mg_3As	Mg_3As_2	»
90	Табл. 15 графа 2,7 св.	19,	19,3	Тип.
185	10 св.	один	одного	Ред. изд.