

ПРИРОДА МЕЖКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОСЛОЕК¹

М. В. Классен-Неклюдова и Т. А. Конторова, Ленинград.

§ 16. Разрушение материала по межкристаллическим прослойкам

Хорошо известно, что добавление очень незначительных количеств некоторых примесей к расплаву металла оказывает весьма резкое влияние на механические свойства материала. Присутствие примесей в монокристаллах или в кристаллическом зерне обуславливает обычно повышение сопротивления сдвигу и возрастание прочности на разрыв. Выше было показано, однако, что в кристаллическом агрегате основным местонахождением примесей является межкристаллическая прослойка. Присутствие примеси в прослойке в целом ряде случаев резко понижает прочность поликристаллического материала, вызывая межкристаллическую хрупкость.

Еще в конце прошлого столетия Арнольд и Джефферсон⁵⁸, а также Осмонд и Роберто-Аустин⁵⁹ показали, что добавление 0,1% висмута к расплаву золота обуславливает межкристаллическую хрупкость последнего.

Таммманн отмечает, что в результате добавления алюминия наблюдается межкристаллический излом латунных изделий. Литые из β -латуни, содержащей свыше 3% алюминия, обнаруживает обычно склонность к хрупкому разрушению вдоль границ зерен. При медленном приложении нагрузки разрыв идет, однако, по зернам, и прочность латуни имеет нормальное значение.

Мы упоминали также о том, что образование Al_2O_3 вдоль границ зерен железа обуславливает межкристаллическую хрупкость последнего.

Хрупкость бериллия объясняется обычно присутствием в межкристаллической прослойке этого металла следов окислов, удалить которые не представляется возможным.

Из практики известно, сколь опасным является присутствие следов серы в различных сортах стали. Сернистое соединение FeS обволакивает при этом кристаллические зерна тонкой

¹) См. Успехи физич. наук., 22, 249, 1939.

пленкой, в целом ряде случаев обуславливая межкристаллическую хрупкость стальных изделий. В связи с этим всегда стремятся не допускать высокого содержания серы в стали (не выше 0,05%).

Общеизвестно, что фосфор оказывает вредное влияние на механические свойства железа и стали в случае содержания в последних большого количества углерода. Присутствие фосфора уже при обычных температурах вызывает хрупкость материала (хладноломкость по границам дендритов). Наличие фосфора оказывается при этом тем более опасным, чем больше содержание углерода в стали.

Столь же вредным оказывается и присутствие серы в расплаве меди. При большом содержании серы (порядка 0,3%) имеет место образование соединения Cu_2S (полусернистой меди), скопляющегося главным образом вдоль границ зерен.

Еще более опасным оказывается добавление к меди примесей висмута. Висмут, почти не растворяясь в кристаллических зернах меди, образует вокруг них хрупкие оболочки. Иногда такие оболочки столь тонки, что не могут быть замечены под микроскопом. Однако и в этих случаях их присутствие обуславливает межкристаллический излом материала как при обычных, так и при высоких температурах (хладноломкость и красноломкость).

Склонность к межкристаллическому разрушению меди, содержащей висмут, частично может быть устранена добавлением к ней некоторых других примесей (например, кислорода или мышьяка), повидимому, способных образовывать с висмутом менее хрупкие химические соединения. В связи с этим становится понятным то обстоятельство, что присутствие в меди примесей свинца оказывается менее опасным, нежели присутствие в ней висмута. Свинец, подобно висмуту, почти не растворяется в зернах меди; межкристаллические оболочки зерен, содержащие свинец, при обычных температурах не соощают, однако, материалу повышенной хрупкости.

В целом ряде случаев появление межкристаллической хрупкости металлических изделий обуславливается диффузией посторонних частиц вдоль границ зерен. Так, например, водород и некоторые его соединения, диффундируя по прослойкам, вызывают межкристаллическую хрупкость стальных изделий. Диффузия кислорода по границам зерен также обуславливает межкристаллическую хрупкость стали. Зерна металла окружаются при этом пленками окислов.

В предыдущем параграфе мы уже упоминали об опытах Деша, показавших, что проникновение ртути в β -латунь вызывает распад ее на отдельные зерна. В этом случае разрушение полдкристалла обусловлено, повидимому, растворением материала прослойки в ртути.

Из практики известно, что проникновение расплавленных

металлов, в частности припоев, приводит к разрушению материалов вдоль границ зерен.

Большой интерес представляет работа Миллера⁵⁶, посвященная изучению влияния расплавленного олова, свинца, припоя Sn—Pb и ртути на механические свойства различных сортов латуни.

Образцы отожженной латуни подвергались растяжению в сосуде, содержащем расплавленный металл. Определялись прочность на разрыв, удлинение и сужение поперечного сечения образца.

В табл. 7 приведены результаты испытания латуни, содержащей 70,53% меди, 29,43% цинка, 0,01% олова, 0,02% железа и 0,01% никеля.

ТАБЛИЦА 7

Среда	Температура опыта в °C	Время испытания в минутах	Прочность в кг/мм ²	Удлинение в %	Уменьшение поперечного сечения в %
Воздух .	260	—	34,0	27,5	62,5
Олово .	260	0	28,0	2,5	10,0
" .	260	21,5	24,5	2,5	8,5
Воздух .	220	—	34,1	28	62,7
" .	220	0	27,5	2,75	8,4
" .	220	26	24,4	2,0	10,2
Воздух .	350	0	33,0	14,5	24,7
Свинец .	350	0	19,0	0,5	2,3
" .	350	6,5	14,0	1,5	3,2
Воздух .	15	0	36,5	38,75	68,8
" .	15	0	27,0	21,5	43,5
" .	15	27	11,5	3,0	4,5

Из этой таблицы следует, что в нормальных условиях (на воздухе) разрыву предшествует значительное удлинение образца и резкое уменьшение размеров его поперечного сечения. В присутствии расплавленного металла прочность латуни резко снижается. Разрыв в этом случае носит хрупкий характер, о чем свидетельствует очень незначительное изменение размеров образца. Микрофотографическое исследование образцов, подвергавшихся разрыву, показывает, что во всех случаях местом разрыва являются границы зерен и что расплавленный металл проникает внутрь образца по межкристаллической прослойке. На рис. 20 приведена фотография (увеличение в 700 раз), иллюстрирующая проникновение свинца в латунь.

Наиболее резкое воздействие на механические свойства латуни оказывает проникновение в нее ртути. Степень пониже-

ния механических характеристик материала заметно зависит от длительности испытания образца. В нормальных условиях уменьшение скорости деформации приводит к увеличению степени удлинения и возрастанию поперечного сжатия образца. Из таблицы видно, что в данном случае увеличение длительности испытания вызывает обратный эффект. Это объясняется возрастанием глубины проникновения расплавленного металла в латунь с течением времени.

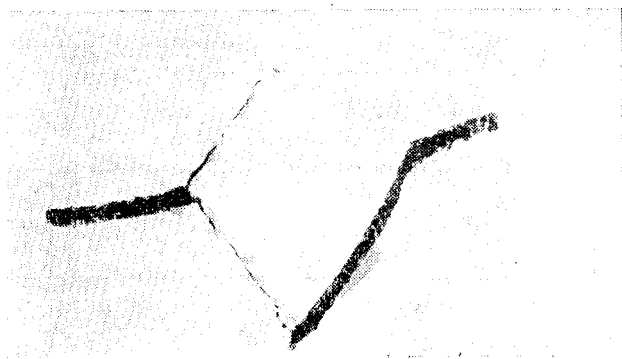


Рис. 20

В предшествующем параграфе мы уже отмечали, что проникновение посторонних частиц в межкристаллическую прослойку металла наиболее легко осуществляется в том случае, когда последний находится в напряженном состоянии.

Миллер поставил специальные опыты, наглядно иллюстрирующие влияние внутренних напряжений в латуни на скорость проникновения в нее расплавленных металлов. Латунные трубы, в которых заведомо имелись внутренние напряжения, погружались в ванны, содержащие 3% раствор азотно кислой ртути или расплавленный металл (Pb, Sn, Sn + Pb).

В табл. 8 приведены результаты испытаний четырех латунных труб; степень внутренних напряжений возрастает при этом от трубы № 1 к трубе № 4. Труба № 4 находилась в

ТАБЛИЦА 8

№ образца	Время, необходимое для растрескивания	
	в ртути	в расплавленном металле
1	Не растрескивается 15—20 мин. Меньше 1 мин. Несколько секунд	Не растрескивается
2		Не растрескивается
3		Не растрескивается
4		5—60 сек.

состоянии наибольшего напряжения. В этих опытах растрескивание, как и во всех предыдущих случаях, имело место по границам зерен.

Миллер отмечает, что для проникновения расплавленного металла в латунь необходимо наличие весьма значительных напряжений (внутренних или же внешних). При полном отсутствии напряжений разрушения латунных изделий при погружении их в расплавленный металл не наблюдалось.

Хартли⁶⁰, подобно Миллеру, изучал изменения механических свойств меди и латуни обусловленные проникновением в них расплавленных металлов (олова и некоторых припоев). Его работа интересна в том отношении, что им было исследовано влияние отжига на поведение прокатанной латуни при погружении ее в расплавленный металл. Оказалось, что отжиг при 300°C в течение 20 мин. полностью устраняет склонность латуни к растрескиванию при погружении ее в расплав олова. Проникновение олова в латунь при этом также места не имело.

В остальном результаты, полученные Хартли при испытании неотожженной латуни на разрыв, принципиально ничем не отличались от результатов, полученных Миллером.

Разрушение по межкристаллическим прослойкам наблюдается также и при проникновении латуни и меди вдоль границ зерен мягкой стали. Впервые это явление было изучено подробно Дунканом⁶¹, впоследствии — Жендерсом⁶².

В некоторых случаях разрушение металлических изделий имеет место без каких бы то ни было видимых к тому причин («с и з о н - к р е к и н г»). Так, например, как об этом уже было упомянуто выше, неотожженные латунные изделия при длительном пребывании их на воздухе зачастую подвергаются «самопроизвольному» растрескиванию. При этом трещины всегда строго следуют границам зерен.

«Самопроизвольное» образование межкристаллических трещин наблюдается также и в изделиях из стали, алюминия, свинца и меди.

Склонность материала к такому спонтанному межкристаллическому разрушению может быть, однако, полностью устранена путем предварительного отжига. Так, Хартли указывает, что после отжига прокатанной латуни в течение 20 мин. при 300°C растрескивания не наблюдалось.

Основным фактором, обуславливающим «самопроизвольное» растрескивание металлов по границам зерен, в настоящее время принято считать проникновение в межкристаллическую прослойку металла некоторых, содержащихся в окружающей среде (преимущественно газообразных) веществ, вызывающих коррозию материала вдоль границ зерен. Такими веществами могут, например, являться кислород или пары аммиака, принадлежащие, как известно, к числу наиболее активных корродирующих агентов.

Во всех этих случаях необходимой предпосылкой проникновения посторонних веществ в межкристаллическую прослойку является наличие в материале внутренних напряжений. Снятие последних путем предварительного отжига является широко применяемым на практике методом предохранения металлических изделий от «самопроизвольного» растрескивания.

Во всех упомянутых в этом параграфе случаях разрушение материала по межкристаллическим прослойкам является результатом введения в них некоторых примесей — либо добавленных к расплаву данного металла, либо проникших путем диффузии вдоль границ зерен, при этом имеет место изменение химического состава прослойки; оно сопровождается, повидимому, либо появлением новых химических соединений, либо образованием эвтектик, присутствие которых сообщает межкристаллической прослойке значительную хрупкость.

Работа Хартли дает возможность сделать некоторые заключения о характере химических соединений, образующихся в межкристаллической прослойке латуни при проникновении в нее расплавленного олова.

Хартли установил, что в результате длительного пребывания отожженных образцов $\alpha\beta$ -или β -латуни в расплавленном олове (при 300°C) на поверхности латуни образуется тонкая пленка хрупкого вещества. Анализ показал, что это вещество содержит около 43% меди, 45% цинка и 12% олова. Для того чтобы иметь возможность оценить механические свойства подобного вещества, Хартли изготовил ряд сплавов примерно такого же состава. Один из этих сплавов, содержащий 44,3% меди, 45,9% цинка и 9,8% олова, действительно отличался очень большой хрупкостью. Рентгенографическое исследование показало, что этот сплав обладает структурой, сходной со структурой γ -латуни и δ -олова. В связи с этим Хартли приходит к заключению, что на поверхности латуни имело место образование слоя твердого раствора двух интерметаллических соединений Cu_5Zn_8 и Cu_4Sn . Образование такого твердого раствора Хартли считает возможным также и вдоль границ зерен латуни при проникновении в нее олова. Последнее, как это уже было упомянуто выше, имеет место лишь в том случае, когда латунь находится в напряженном состоянии.

Разрушение материала вдоль границ зерен может быть вызвано введением в межкристаллическую прослойку примесей, т. е. изменением ее химического состава.

Межкристаллическая хрупкость материала может также возникнуть за счет различного влияния температуры на прочность зерна и прослойки. Впервые это явление было изучено подробно Бенгоу и Розенгайном (см. § 2 и § 3). Напомним, что последние показали, что в нормальных условиях прочность прослойки превышает прочность зерна. Повышение темпера-

туры приводит, однако, к относительно более быстрому убыванию прочности прослойки по сравнению с прочностью зерна.

Несколькими годами позднее Джеффрис ввел понятие «эквикохезивной температуры» как температуры, при которой прочность зерна становится равной прочности прослойки. При температурах, превышающих эквикохезивную, разрушение материала идет по границам зерен.

Попытки точного определения эквикохезивной температуры для различных металлов сталкиваются, однако, с целым рядом трудностей. Как это отмечали в свое время еще Розенгайн и Джеффрис (см. § 4), положение эквикохезивной температуры в сильной степени зависит от скорости деформации образца. На нее может также оказать значительное влияние рекристаллизация материала, могущая иметь место в процессе деформации при высоких температурах. Разупрочнение зерен, обусловленное рекристаллизацией, может существенным образом повлиять на соотношение между прочностью прослойки и прочностью зерна.

В книге Деша⁵⁷ (1932 г.) приведены следующие данные об эквикохезивной температуре некоторых металлов (табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

Металл	Эквикохезивная температура в °К	Температура плавления в °К
Алюминий	673	932
Медь	923	1356
Серебро	813	1234
Золото	833	1336
Железо	1118	1800
Платина	1093	2028
Вольфрам	1843	3643

Деш отмечает, что эквикохезивная температура составляет обычно 50—70% от температуры плавления металла. Эти цифры нельзя, однако, считать вполне достоверными, так как неизвестно, к какой скорости деформации они относятся.

§ 17. О характере пластической деформации зерна вблизи его границ

В § 16 нами были рассмотрены условия, при которых разрушение металлов идет по границам зерен.

В обычных условиях, как это было показано еще Розенгайном, местом разрыва поликристаллического материала является, однако, кристаллическое зерно. Разрушению зерна предшествует пластическая деформация, осуществляющаяся,

как известно, путем сдвигообразования. На рассмотрении механизма этого явления мы здесь останавливаться не будем — это не входит в задачу нашего обзора.

Как же сказывается присутствие межкристаллической прослойки на механических свойствах металлов?

В настоящее время можно считать твердо установленным, что прочность поликристаллического образца значительно превышает прочность монокристалла того же вещества, при этом, в обычных условиях, прочность поликристалла заметно возрастает по мере уменьшения размеров зерна.

Относительно более высокую прочность поликристаллического материала принято считать следствием того обстоятельства, что в поликристалле каждое из зерен, будучи окружено соседями, лишено, тем самым, возможности свободно менять свою форму.

Процесс сдвигообразования, идущий внутри зерна, должен тормозиться у его границ. Этот эффект принято называть «блокировкой» сдвигов.

Карпентер и Элам⁶³, изучая деформацию образцов алюминия, состоящих из нескольких очень крупных зерен, одними из первых пришли к заключению, что середина зерна деформируется нормальным образом, тогда как вдоль границ зерен образования сдвигов не наблюдается. В областях стыков зерен друг с другом сужение поперечных размеров образца при этом значительно меньше, нежели в участках образца, не содержащих границ зерен.

Гоу¹⁴ описывает следующий опыт.

Образец алюминия, состоящий из трех крупных зерен, подвергался кручению. Микроскопическое исследование показало, что в участках зерен, удаленных от границы, следы скольжения ничем не отличаются от следов скольжения, наблюдаемых в монокристаллах.

Если ориентации соседних зерен мало отличаются друг от друга, то следы скольжения доходят до самой границы, что указывает на отсутствие блокировки сдвигов (в этом случае выявление границ зерен травлением оказывается затруднительным).

В том случае, когда ориентации двух соседних зерен резко различны, большая часть следов скольжения до границы зерна не доходит, застревая на некотором расстоянии от нее; те же немногие следы скольжения, которые достигают границы, меняют при этом свое направление.

Астон⁶⁴ (1927 г.) подвергал растяжению образцы алюминия, состоявшие из трех больших кристаллов. Основной задачей при этом являлось изучение характера деформации как внутри зерен, так и в области их границ. Изменения, имевшие место при деформации, регистрировались тремя способами:

1) снимались рентгенограммы с различных участков образца (как до растяжения, так и по его окончании);

2) на поверхность образца наносился ряд параллельных легких царапин, служивших линиями отсчета. До и после деформации производилось измерение расстояний между ними;

3) на основании данных рентгенографического анализа изучалось смещение оси образца относительно кристаллографических осей.

Наблюдения производились при комнатной температуре на двух стадиях деформации — при растяжении на 10 и 20%. В полном согласии с опытами Карпентера и Элам, а также опытами Гоу, они показали, что области кристалла, удаленные от границ, деформируются обычным образом. В местах стыка зерен друг с другом деформация затруднена: сужение поперечного сечения образца оказывается в этой области наименьшим; направление линий отсчета вблизи границы зерна несколько изменяется, однако в значительно меньшей степени, чем в центре зерен.

Линии отсчета, пересекающие границы зерен, даже в случае очень больших деформаций не претерпевают разрыва при переходе от одного зерна к соседнему (рис. 21). Это указывает на отсутствие скольжения зерен по отношению друг к другу.

Аналогичные результаты были получены на основании изучения характера смещения оси образца в различных его участках. Это смещение имеет наименьшее значение на границах зерен. Астон считает, что деформация в области границ зерен не превышает 50% деформации в центре зерна.

Непосредственное изучение рентгенограмм образца, снятых с различных его участков, не привело, однако, к каким-либо определенным результатам. Можно было предполагать, что в области границ зерен вследствие относительно меньшей степени деформации пятна на рентгенограмме будут очерчены более резко. Оказалось, однако, что в непосредственной близости к границе зерна рентгенограмма приобретает более диффузный характер. Астон объясняет этот эффект тем обстоятельством, что пучок рентгеновых лучей (диаметр пучка 0,4 мм) захватывает при этом область, в которой имеет место изменение ориентации.

В работе Астона имеется также указание на то, что присутствие границ зерен не только уменьшает степень деформации материала, но также обуславливает возникновение в зернах сдвигов в кристаллографических направлениях, отличных от нормальных.

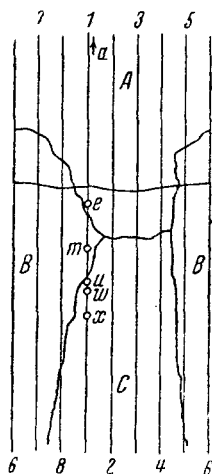


Рис. 21

Об этом можно судить по некоторым аномалиям смещений оси образца относительно кристаллографических осей.

Зеймель⁶⁵ (1936 г.) отмечает, что в образцах крупнокристаллического алюминия деформация вблизи границ зерен ничем не отличается от деформации в монокристаллах, уменьшается лишь ее степень. В связи с этим он приходит к заключению, что: «деформация вблизи границ зерен не прекращается, но лишь затруднена».

К этим выводам он пришел на основании подробного изучения топологии поверхности деформированных образцов. Вместо обычной сетки, состоящей из тонких царапин, на различные участки поверхности образца при помощи специального приспособления наносились маленькие кружочки (диаметром 1,5 мм), производились измерения их размеров и расстояний между ними на различных стадиях деформации.

В этой же работе изучалось распределение следов скольжения в деформированных образцах. Было установлено, что по мере приближения к границе зерна плотность следов скольжения уменьшается.

Все эти работы свидетельствуют о том, что процесс пластической деформации, идущий в зернах поликристалла, тормозится в области их границ. Как уже было отмечено большинство авторов относит эти эффекты за счет уменьшения степени деформации каждого из зерен в окружении соседей.

Действительно, известно, что в случае монокристалла, а следовательно и в случае кристаллического зерна, степень удлинения при пластической деформации в резкой степени зависит от ориентации системы плоскостей скольжения в образце по отношению к направлению действия внешней силы.

В поликристаллическом агрегате встречаются зерна всевозможных ориентаций; при данном направлении внешней силы некоторые зерна окажутся в результате особенно «пластичными», другие же будут оказывать большее сопротивление деформированию. Менее пластичные зерна должны препятствовать изменению формы окружающих их зерен — «блокировать» сдвигообразование в них.

Поляни и Шмид⁶⁶ описывают следующий опыт.

Две проволоочки монокристаллического олова были приведены в соприкосновение и сварены друг с другом путем расплавления на некотором участке их длины. Исходные монокристаллы обладали различной ориентацией. Полученный таким образом бикристалл подвергался растяжению при комнатной температуре. Оказалось, что участок образца, содержащий сросшиеся монокристаллы, почти совершенно не деформируется, в то время как несросшиеся части проволок растягиваются обычным образом.

Помимо блокирующего влияния различно ориентированных зерен, причиной торможения деформации в поликристаллическом агрегате могло бы явиться также и наличие в нем меж-

кристаллической прослойки как таковой. На основании описанных выше опытов дифференцировать эти два фактора не представляется, однако, возможным.

С этой точки зрения очень интересна работа Чалмерса⁶⁷, пытавшегося установить непосредственно, какова роль межкристаллической прослойки при распространении пластической деформации в поликристалле.

Объектом изучения служили специально выращенные «бикристаллы» β -олова. По сравнению с кристаллами многих других металлов кристаллы олова обладают в данном случае тем преимуществом, что скольжение может осуществляться в них вдоль значительно большего числа кристаллографических элементов.

Решетка β -олова принадлежит к тетрагональной системе; при комнатной температуре скольжение наблюдается в ней по четырем различным типам плоскостей: (110), (100), (101) и (121); по каждой из плоскостей оно может идти при этом в одном или даже нескольких направлениях.

Чалмерс предполагает, что при любой ориентации монокристалла олова по отношению к направлению действия внешней силы в нем всегда будет иметься плоскость, расположенная благоприятно для скольжения. Благодаря этому в поликристаллическом олове степень деформации каждого из зерен практически не должна зависеть от его ориентации, а также от ориентаций соседних с ним зерен. Чалмерс считает, что если бы степень пластической деформации бикристаллов олова оказалась, тем не менее, зависящей от относительной ориентации зерен, образующих бикристалл, то этот эффект мог бы быть целиком отнесен за счет присутствия в нем межкристаллической прослойки.

Бикристаллические образцы изготовлялись следующим образом: в оттянутый конец стеклянной трубки помещалась затравка, состоящая из двух сложенных друг с другом монокристалликов олова разной ориентации. Трубка заполнялась кусочками олова, расплавлявшимися затем таким образом, что затравка оставалась при этом в твердом состоянии. При последующем охлаждении трубки в ней вырастал бикристалл, плоскость раздела между составляющими его двумя кристаллами была параллельной оси трубки. Кристаллики затравки были ориентированы при этом так, что ось 001 обоих компонентов образца всегда располагалась перпендикулярно, а ось 101 — под углом 45° по отношению к оси образца (границе зерен), от образца к образцу менялся лишь угол φ между осями 001 компонентов бикристалла.

Образцы подвергались деформации растяжением, определялась нагрузка, отвечающая появлению малых остаточных деформаций наперед заданной величины. Численное значение этой нагрузки p оказалось зависящим от величины угла φ , измерения показали, что p почти прямо пропорционально φ .

Чем больше различие ориентаций зерен бикристалла, тем меньше, таким образом, степень деформации образца в целом.

Согласно Чалмерсу, зависимость механических свойств бикристаллов олова от взаимной ориентации их компонентов обусловлена различием структуры межкристаллических прослоек, заключенных между зернами разной ориентации. Наличие подобной зависимости Чалмерс рассматривает как непосредственное экспериментальное доказательство неаморфной природы межкристаллической прослойки.

§ 18 О деформации по межкристаллической прослойке

В предыдущем параграфе было показано, что процесс сдвигообразования, идущий в зернах, тормозится у их границ. С другой стороны, разрушение поликристаллических материалов по прослойкам, как мы видели, обычно не сопровождается заметным изменением формы образца. Представляется интересным выяснение вопроса о том, возможна ли вообще остаточная деформация по границам зерен. Некоторые указания на наличие деформации в межкристаллической прослойке, а также некоторые сведения о характере такой деформации могут быть получены на основании экспериментальных данных о ползучести, или так называемом «крипе» металлов.

Ползучестью принято называть одну из разновидностей пластической деформации материалов, характерной особенностью которой является то обстоятельство, что она протекает при напряжениях, лежащих значительно ниже предела текучести материала, с чрезвычайно малой скоростью. Относительные удлинения материала при крипе не превышают обычно $0-4\%$ в час, т. е. 10^0 в год.

Это явление было обнаружено впервые в теплосиловых установках, работающих на перегретом паре ($450-500^\circ\text{C}$) в условиях высоких давлений ($130-230$ ат). У стали ползучесть впервые была обнаружена при температурах порядка $500-600^\circ\text{C}$; в данное время имеются указания на крип стали также и при более низких температурах (400°C и ниже). В случае свинца и олова явно выраженную ползучесть можно наблюдать уже при комнатных температурах. В настоящее время можно считать, что возможность обнаружения крипа всецело определяется точностью методики измерения малых деформаций.

Помимо малых скоростей деформации, явление ползучести характеризуется целым рядом особенностей, существенным образом отличающих эту разновидность пластической деформации от остаточной деформации, протекающей при обычных условиях опыта.

Так, например:

1. Обычные механические характеристики (временное сопротивление и предел текучести) не являются критерием кри-

поустойчивости материала. Материалы, являющиеся относительно более прочными при нормальных температурах и нормальных скоростях испытания, в целом ряде случаев обнаруживают повышенную склонность к крипу.

2. Предшествующая механическая обработка повышает, как известно, прочность, предел упругости и предел текучести материала (так называемое явление упрочнения). В широкой практике котлотурбостроения известно, однако, что наклепанные (деформированные в холодном состоянии) материалы оказывают пониженное сопротивление ползучести.

3. Не все примеси, вызывающие в обычных условиях повышение механических характеристик материала, повышают одновременно сопротивление материала ползучести. Так, например, присутствие углерода и никеля, повышающее прочность стали, не повышает ее крипоустойчивости. Устойчивость стали по отношению к крипу возрастает, тем не менее, при легировании стали молибденом, ванадием, хромом и вольфрамом.

4. Хорошо известно, что уменьшение крупности зерна приводит обычно к повышению прочности материала. Мелкозернистый материал обладает, однако, меньшей крипоустойчивостью, нежели материал крупнозернистый.

5. Горячая обработка металлов, в обычных условиях понижающая их механические свойства, повышает крипоустойчивость материала. Этот эффект может быть отнесен за счет укрупнения зерен вследствие рекристаллизации при прогреве. Эти опытные факты противоречат нашим представлениям о протекании пластической деформации в кристаллических зернах (монокристаллах). Они не согласуются также с поведением поликристаллов при нормальных температурах и обычных скоростях испытания. При нормальных условиях опыта разрушению поликристаллических материалов, как об этом уже неоднократно упоминалось, предшествует заметное изменение формы образца и размеров его поперечного сечения; пластическая деформация идет при этом путем сдвигообразования в кристаллических зернах.

Существенно иное поведение материалов при ползучести заставляет нас предполагать, что в этом случае весьма значительная роль принадлежит межкристаллической прослойке.

Не ставя своей целью дать здесь исчерпывающий обзор явления ползучести металлов, мы остановимся лишь на рассмотрении нескольких отдельных работ, свидетельствующих о том, что целый ряд специфических особенностей этого явления может быть полностью отнесен за счет процессов, протекающих в прослойке.

Хансон и Виллер³² (1931 г.) одними из первых поставили систематические опыты по изучению характера деформации металлов под очень длительным действием (до 575 дней) малых нагрузок. Исследовалось изменение микроструктуры полированных поверхностей образцов, подвергавшихся растяже-

нию под действием периодически повышавшейся нагрузки. Опыты проводились при комнатной температуре и при температуре 250°C . В качестве объекта исследования был выбран алюминий, обладающий тем преимуществом, что поверхность его сохраняет полировку также и при высоких температурах.

Хансон и Виллер различают три стадии деформации при крипе.

На начальной стадии растяжения имеет место пластическое течение материала путем образования сдвигов внутри зерен. При испытаниях кристаллических агрегатов при 250°C сдвиги внутри зерен столь тонки, что остаются невидимыми под микроскопом. Одновременно имеет место «небольшое смещение на границах зерен». Степень удлинения на этой стадии деформации очень невелика (порядка 3—4%). Растяжение сопровождается упрочнением и незначительным понижением плотности материала. На первичной стадии деформации скорость течения постепенно уменьшается вследствие упрочнения материала.

На второй стадии деформации скорость течения чрезвычайно мала. Если испытание проводится при 250°C , то наблюдается заметное уменьшение плотности материала (см. § 14). Металлографическое исследование свидетельствует о постепенном образовании трещин, наблюдаемых вдоль границ зерен или же вблизи них. При комнатной температуре вторая стадия деформации протекает несколько иначе, полностью осуществляясь путем скольжения внутри зерен, при этом нет никаких указаний на разрушение материала по границам зерен; заметных изменений плотности также не наблюдается.

Третий период растяжения во всех случаях характеризуется резким возрастанием степени удлинения и скорости деформации вплоть до разрушения материала. При 250°C деформация сопровождается появлением большого числа трещин вдоль границ зерен, разрушение носит межкристаллический характер. При комнатной температуре деформация идет, однако, путем сдвигообразования в зернах, разрыву материала предшествует образование шейки.

Мы имеем здесь, таким образом, определенное указание на наличие деформации (правда, весьма незначительной) по границам зерен.

На существенное участие прослойки в явлении крипа указывает также образование трещин вдоль границ зерен и понижение плотности материала, не наблюдающееся, как мы уже знаем, при деформации монокристаллов.

Ханфштеггель и Ганеман⁶⁸ (1938 г.) поставили очень тщательные исследования, целью которых являлось изучение природы крипа на примере чистого свинца.

В отличие от стали и многих других металлов, в случае свинца явно выраженную ползучесть можно наблюдать уже при комнатной температуре.

Ползучесть образцов свинца изучалась при деформации их растяжением под длительным действием подвешенного груза. Особое внимание было уделено точному измерению относительных удлинений образцов; последнее осуществлялось с точностью $10^{-1}\%$ в час, т. е. 10% в год. Удлинение определялось специально сконструированным зеркальным прибором типа Мартенса.

Опыт показал, что температурные колебания окружающей среды оказывают очень резкое влияние на скорость течения материала при ползучести. В связи с этим все опыты проводились в термостате при температуре 25°C ; колебания температуры не превышали при этом $\pm 0,3^{\circ}$.

Первая серия опытов относилась к изучению скорости крипа при различных значениях нагрузки и температуры у образцов свинца с различной крупностью зерна.

На рис. 22 приведены кривые зависимости скорости крипа от величины приложенного напряжения для крупнозернистого и мелкозернистого свинца (при постоянной температуре опыта). Они свидетельствуют о том, что при малых значениях напряжений скорость течения очень мала; при этом у мелкозернистого материала ползучесть выражена резче, чем у материала крупнозернистого.

При некотором значении напряжения кривые пересекаются, одновременно резко меняется наклон кривых — скорость течения начинает заметно возрастать с увеличением нагрузки. В этой области поведение крупно- и мелкозернистых образцов оказывается обратным: мелкозернистый материал ползет медленнее, нежели материал крупнозернистый. Аналогичный ход кривых наблюдался Зауервальдом у стали⁶⁹ (1933 г.).

Ханфштенгель и Ганеман предполагают, что точка перегиба кривых отвечает существенному изменению самого механизма ползучести.

При малых значениях напряжения «ползучесть сосредоточена, главным образом, по границам зерен». Повышенная склонность мелкозернистого материала к ползучести обусловлена в этом случае большей суммарной протяженностью межкристаллической прослойки по сравнению с крупнозернистым материалом.

Авторы цитируемой работы различают два основных типа деформации поликристаллического материала:

1. Деформация путем «Platzwechsel» — пересадки, обмена местами атомов. Под этим подразумеваются, повидимому, явления, в основе которых лежат процессы диффузионного типа.

По мнению авторов, путем «Platzwechsel» осуществляется: 1) отдых материала, 2) рекристаллизация, 3) описанная выше ползучесть материала по границам зерен.

В последнем случае благодаря наличию внешней силы диффузия должна приобрести направленный характер; вообще го-

вора, к деформации этого типа можно применить термин вязкого течения.

2. Ханфштенгель и Ганеман отмечают, что «Platzwechsel» — пластичность — существенно отличается от второго возможного типа деформации, идущего в кристаллических зернах путем скольжения вдоль определенных кристаллографических плоскостей.

Точка перегиба на кривых рис. 22 отвечает, по их мнению, переходу от деформации путем обмена атомов местами в межкристаллической прослойке к деформации путем сдвигообразования в кристаллических зернах.

С этой точки зрения становится понятным отмеченное выше изменение характера зависимости скорости течения от размеров зерна.

В том случае, когда пластическая деформация идет по зернам (выше точки перегиба, см. рис. 22), в мелкозернистом ма-

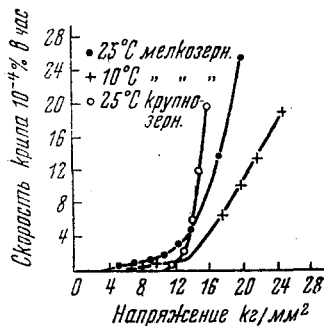


Рис. 22

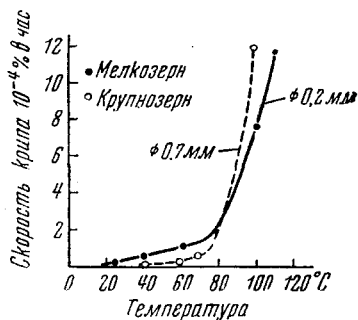


Рис. 23

териале сдвигообразование затруднено в большей степени (коэффициент упрочнения выше), чем в крупнозернистом материале. Соответственно, мелкозернистый свинец обладает пониженной, по сравнению с крупнозернистым, ползучестью.

В данной работе приводятся также кривые зависимости скорости течения крупно- и мелкозернистого свинца от температуры опыта (при постоянной нагрузке). Как это следует из рис. 23, они имеют точно такой же характер, как и в предыдущем случае.

На первый взгляд может создаться впечатление, что в области низких температур доминирующую роль играет деформация по границам зерен, при высоких же температурах — деформация внутри зерна, что противоречит всем предшествующим соображениям.

При рассмотрении этих кривых не следует, однако, забывать, что по оси ординат отложена переменная скорость деформации. В области низких температур и малых скоростей доминирующую роль действительно должна играть деформация по границам зерен (т. е. деформация мелкозернистого ма-

териала). При высоких температурах и больших скоростях деформации ползучесть осуществляется путем скольжения внутри зерен (крупнозернистый материал становится в результате менее крипоустойчивым).

Для доказательства высказанных выше соображений о различии механизма ползучести выше и ниже точки перегиба, Ханфштенгель и Ганеман анализируют поведение крупно- и мелкозернистого свинца при разгрузке образцов и сопровождающем ее отдыхе материала.

С этой целью образец нагружался постоянным грузом, выдерживался под нагрузкой вплоть до установления постоянной скорости ползучести (в течение нескольких дней), затем разгружался и по прошествии определенного периода времени нагружался вновь. При нагрузках, лежащих ниже точки перегиба, разгрузка не сопровождалась отдыхом — пребывание в разгруженном состоянии в течение 24 час. не приводило к разупрочнению материала. Мгновенное изменение длины образца при разгрузке и повторной нагрузке оказывалось в этом случае одинаковым.

Авторы цитируемой работы рассматривают этот результат как лишнее доказательство того, что «при этих нагрузках ползучесть осуществляется не за счет трансляции. Она может быть только результатом диффузионного процесса на границах зерен».

Анализ кривых зависимости удлинения образца от времени показывает, однако, что и при этих условиях имеет место (хотя и очень незначительная) пластическая деформация путем сдвигообразования.

При нагрузках, лежащих выше точки перегиба, деформация материала сопровождается упрочнением, снимающимся при отдыхе после разгрузки.

На рис. 24 приведены кривые зависимости удлинения образца от времени при первичной и повторных нагрузках, снятые после различных времен отдыха.

Мерой степени разупрочнения при этом может служить начальное удлинение образца в момент приложения груза. Чем больше длительность от-

дыха, тем выше начальное удлинение при повторной нагрузке; первичное удлинение, однако, не достигается даже при отдыхе в течение 800 час.

Эти опыты подтверждают представления Ханфштенгеля и Ганемана о наличии деформации в зернах в области высоких напряжений.

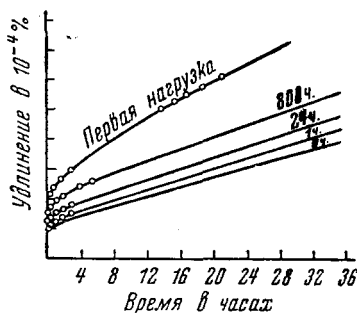


Рис. 24

С точки зрения выяснения механизма ползучести значительный интерес представляет также проведенное в данной работе изучение влияния предварительной холодной обработки материала (наклепа) на крип крупно- и мелкозернистого свинца при различных температурах.

Образцы прокатывались и тотчас же подвергались действию нагрузки. Ниже порога рекристаллизации при напряжениях, лежащих ниже точки перегиба, в случае мелкозернистого свинца предварительный наклеп повышает скорость ползучести (см. рис. 25). Деформация скольжения при этих нагрузках

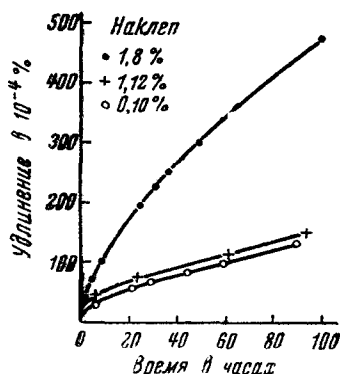


Рис. 25

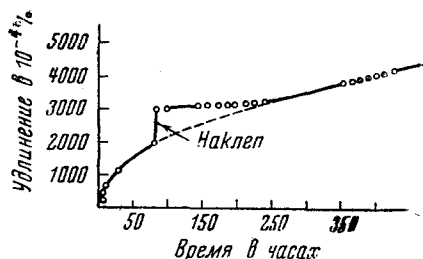


Рис. 26

места не имеет; авторы относят это повышение скорости крипа за счет снятия упрочнения, вызванного наклепом. Крип предварительно наклепанных материалов, как правило, сопровождается дополнительным удлинением образцов за счет процесса отдыха.

При этих же условиях опыта (порог рекристаллизации не достигнут, нагрузка лежит ниже точки перегиба, образцы предварительно наклепаны) у крупнозернистого свинца ползучесть выражена очень слабо: нагрузка оказывается недостаточной для того, чтобы вызвать скольжение в зернах. Небольшое наблюдаемое удлинение образцов в этом случае полностью обусловлено процессом отдыха материала от наклепа.

При нагрузках, лежащих выше точки перегиба, наклеп по-прежнему вызывает повышение скорости ползучести мелкозернистого свинца. Этот результат может показаться парадоксальным, так как при высоких нагрузках ползучесть идет путем сдвигообразования в зернах и должна сопровождаться упрочнением. Повышение ползучести авторы цитируемой работы объясняют также удлинением материала вследствие отдыха от наклепа.

Предварительный наклеп вызывает понижение скорости крипа лишь в единственном случае — при испытании крупно-

зернистого свинца при нагрузках, лежащих выше точки перегиба на кривой рис. 26. Ханфштенгель и Ганеман объясняют такое поведение крупнозернистого свинца тем, что ползучесть материала идет в этом случае почти полностью за счет трансляции в зернах и сопровождается упрочнением, затрудняющим дальнейшее течение. Процесс же отдыха, способный привести к удлинению материала, в этом случае существенной роли не играет, благодаря относительной малости упрочнения при наклепе крупнозернистого свинца.

Если условия опыта таковы, что имеет место рекристаллизация материала под нагрузкой, то скорость ползучести заметно возрастает за счет разупрочнения зерен в процессе рекристаллизации.

Возвращаясь к основной теме нашего обзора, можно сказать, что все эти опытные факты о ползучести металлов, несомненно, свидетельствуют о возможности пластической деформации по межкуристаллической прослойке.

Крип представляет собой, повидимому, комплексное явление, протекающее как путем деформации по межкуристаллической прослойке, так и путем скольжения внутри зерен. На процесс скольжения в кристаллических зернах при этом налагается явление разупрочнения вследствие отдыха и рекристаллизации.

При некоторых условиях опыта доминирующую роль играет деформация по зернам, при других — деформация по межкуристаллическим прослойкам. Что же касается механизма деформации по прослойкам, то представления Ханфштенгеля и Ганемана о его диффузионной природе вполне, как нам кажется, отвечают действительности (см. заключение).

§ 19. Изучение межкуристаллической прослойки методом электронной дифракции

Выделение межкуристаллической прослойки в форме тонкой пленки делает возможным изучение ее структуры с помощью метода электронной дифракции. Первая попытка электронографического анализа межкуристаллической пленки была предпринята, однако, лишь сравнительно недавно (в 1937 г.) группой американских физиков — Морганом, Штеклером и Миллером⁷⁰. Основной целью их исследования являлось выяснение вопроса о присутствии в разделяющей зерна прослойке каких-либо соединений, обладающих кристаллической структурой, а также выяснение химического состава последних.

Объектом изучения явилось трансформаторное и электролитическое железо. Выделение прослойки осуществлялось по методу Таммманна. Поверхности пластинок железа (размером $4 \times 6 \times 0,2$ мм) тщательно очищались, полировались и обезжиривались. Пластины погружались в 12% раствор надсерни-

слово аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, в котором оставались вплоть до полного растворения металлических зерен (около 16 час.). Для предотвращения быстрого выделения пузырьков газа тигель с раствором охлаждался снаружи льдом.

а) Опыты с трансформаторным железом.

Первая серия опытов относилась к трансформаторному железу с высоким содержанием кремния.

В результате растворения образцов оставалась коричневая пленка. Микроскопическое исследование показало, что эта пленка очень неоднородна, в ней содержатся крупные включения черной окраски. Вследствие непригодности такой неоднородной пленки для электронографического анализа авторы в дальнейшем подвергали исходный материал рекристаллизации. В результате получалась значительно более однородная пленка, содержащая меньшее количество черных включений. По окончании процесса растворения пленка промывалась дистиллированной водой и высушивались. В процессе сушки пленка, однако, крайне набухала, становилась очень толстой и рассыпчатой, а также изменяла свою окраску (серела). Электронограммы с таких пленок снять не удавалось, наблюдалось лишь общее почернение фотографической пластинки.

Электронограммы снимались в проходящем пучке; авторы считают, что причиной неудачных результатов этих опытов явилась чересчур большая толщина пленки прослойки. Получить межкристаллическую пленку меньшей толщины в случае трансформаторного железа, однако, не удавалось.

б) Опыты с электролитическим железом.

Все дальнейшие опыты производились с электролитическим железом. Химический состав последнего, а также, для сравнения, и химический состав трансформаторного железа приведены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Примесь	Процентное содержание в электролитическом железе	Процентное содержание в трансформаторном железе
Кремний	0,003	4,373
Медь	0,013	0,036
Углерод	0,015	0,018
Сера	0,005	0,030
Марганец	Отсутствует	0,078
Фосфор	"	0,008
Азот	"	0,0014
Шлаки и окислы	0,700	Следы

При растворении электролитического железа остается коричневая сотообразная пленка, более однородная и значитель-

но более тонкая, нежели в случае трансформаторного железа. Пленка эта чрезвычайно хрупка, для промывания ее приходится применять особые предосторожности и сушку ее производить в парах спирта. В сухом состоянии она также распухает и приобретает серую окраску, как и в случае трансформаторного железа. Вследствие крайней ее хрупкости она не может быть укреплена обычным способом у щели диффракционной камеры: ее помещали на специальную прокладку (Resoglaz).

При этом удавалось получить четкие электронограммы, состоящие из большого количества резких колец. Авторы отмечают, что в большинстве случаев на электронограмму налагаются три широкие полосы, обусловленные подкладкой, что затрудняет расшифровку снимков.

Характер полученных электронограмм указывает на присутствие в пленке веществ, находящихся в кристаллическом состоянии. С целью определения их химической природы авторы произвели сопоставление полученных ими электронографических данных с данными для ряда известных кристаллических веществ, присутствие которых можно было бы предполагать в межкристаллической прослойке железа. К сожалению, в статье не приведен перечень веществ, присутствие которых они пытались установить, авторы отмечают лишь, что определено «опознать» можно два соединения: карбид железа (Fe_3C) и гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$); при этом все электронографические данные могут быть приписаны как карбиду, так и гетиту, так как электронограммы этих двух соединений весьма близки друг другу. Остается, однако, неясным, присутствует ли в прослойке лишь одно из этих веществ или же оба одновременно. Авторы отмечают, что присутствие в прослойке карбида железа можно было предполагать заранее, так как карбид нерастворим в надсерноуксильной аммонии, а в результате предшествовавшей термической обработки образцов железа он должен был скопиться на границах зерен. Что же касается $\alpha\text{-FeOOH}$, то остается неясным, действительно ли это соединение содержалось в прослойке исходного материала, или же оно образовалось в результате какой-либо химической реакции, сопровождающей растворение железа в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Образование $\alpha\text{-FeOOH}$ могло, например явиться следствием реакции растворяемого железа с растворителем или же результатом соединения окиси железа с растворителем, кислородом и водой.

Одновременно было также проведено исследование процесса растворения образцов монокристаллического железа в том же растворителе. В отличие от описанных выше опытов с поликристаллическим железом, в этом случае по окончании процесса растворения никакой пленки не оставалось. Лишь на дне тигля выделялся осадок, состоящий из черных частичек,

сходных с черными включениями, наблюдавшимися в прослойке поликристаллического материала.

Вплоть до настоящего времени эта работа остается единственной попыткой изучения структуры межкристаллической прослойки методом электронной дифракции.

С помощью этого метода можно было бы дать совершенно однозначный ответ на вопрос о том, обладает ли межкристаллическая прослойка реальных поликристаллов чисто кристаллической или же чисто аморфной структурой. Если же прослойка содержит одновременно как аморфные, так и кристаллические вещества, то разобраться в ее строении по электронографическим данным оказывается весьма затруднительно.

Цитируемая работа определенно свидетельствует о том, что в пленке, оставшейся после растворения зерен железа, присутствуют некоторые кристаллические соединения. Вопрос об одновременном наличии в ней аморфных веществ остается, однако, открытым. Можно лишь предполагать, что если последние и присутствуют, то в значительно меньшем количестве, чем кристаллические вещества, так как полученные электронограммы, как об этом уже упоминалось выше, состоят из резко очерченных колец.

В заключение мы считаем нужным отметить весьма существенные недостатки тамманновской методики выделения межкристаллической прослойки.

Пленка, остающаяся в результате растворения зерен металла, не может быть полностью отождествлена с межкристаллической прослойкой исходного материала. Действительно, часть веществ, содержащихся в прослойке первоначально, могла бесследно исчезнуть в процессе растворения; напротив, в результате химических реакций между содержащимися в прослойке веществами и растворителем в ней могли появиться новые, дотоле не присутствовавшие химические соединения. Так, например, в описанных выше опытах нельзя было бы обнаружить присутствие примесей меди, так как последние, наряду с железом, растворяются в надсернистой аммонии.

Работы Тамманна представляют собой, тем не менее, чрезвычайно существенный и ценный вклад в наши представления о структуре поликристаллического состояния и дают возможность разобраться в целом ряде явлений, так или иначе связанных с межкристаллической прослойкой.

Можно надеяться, что сопоставление результатов растворения одних и тех же металлов в различных растворителях в соединении с электронографическим, а также рентгенографическим изучением остающихся при этом пленок даст в дальнейшем возможность создать более четкие представления о структуре межкристаллической прослойки.

§ 20. Попытки расчета пространственной протяженности межкристаллической прослойки

Граница зерен является не фиктивной поверхностью раздела между соседними зернами, но некоторой областью, обладающей пространственной протяженностью. Ни в одной из существующих теорий не содержится, однако, каких-либо количественных данных о размерах этой области.

Первая попытка расчета межкристаллической прослойки принадлежит Кайзеру⁷¹ (1938 г.).

Кайзер считает, что даже в случае чистейших металлов межкристаллической прослойке могут быть приписаны определенные поверхность и объем, являющиеся одними из основных ее характеристик.

Расчет Кайзера основывается на представлениях Федорова о квазигеометрической структуре поликристаллического агрегата. Согласно Федорову⁷², поликристалл может быть рассматриваем приближенно, как система равносторонних полиэдров, плотно упакованных в пространстве.

В табл. 11 приведены данные об объеме v_0 и поверхности S_0 четырех основных типов полиэдров — куба, гексагональной призмы, ромбического додекаэдра и кубического октаэдра, из которых, как это доказал в свое время Федоров, могут быть получены путем деформации любые геометрические модели кристаллических зерен (d — диаметр зерна).

ТАБЛИЦА 11

Модель кристаллического зерна	Объем зерна v_0	Поверхность зерна S_0	$\gamma = \beta \alpha - \frac{2}{3}$
I. Куб	d^3	$3d^2$	3,000
II. Гексагональная призма	$0,6495d^2h$	$0,64d^2 + 15dh$	2,866
III. Ромбический додекаэдр	$0,7071d^3$	$2,1213d^2$	2,673
IV. Кубический октаэдр Кельвина	$1,414d^3$	$3,350d^2$	2,659

Весьма существенный интерес представляет выяснение вопроса о том, какой именно тип полиэдра ближе всего отвечает реальным зернам? Для решения этого вопроса Кайзер определяет поверхность прослойки, отвечающей каждому из этих типов моделей зерен.

Поверхность прослойки на 1 см^3 :

$$S = NS_0, \quad (1)$$

где N — число зерен в единице объема, S_0 — поверхность одного зерна. Из таблицы следует, что во всех четырех слу-

чаях (для гексагональной призмы при условии $d = h$) объем и поверхность зерна могут быть записаны, как:

$$\left. \begin{aligned} v_o &= ad^3 \\ S_o &= \beta d^2 \end{aligned} \right\}. \quad (2)$$

С другой стороны, объем зерна — величина обратная числу зерен в единице объема:

$$v_o = \frac{1}{N}, \quad (3)$$

С помощью уравнений (2) и (1) мы можем определить поверхность прослойки S как функцию одного лишь числа зерен N . Действительно.

$$S = \gamma \sqrt[3]{N}, \quad (4)$$

где $\gamma = \beta \alpha^{-\frac{2}{3}}$

Численные значения коэффициента γ приведены в последней графе табл. 11. Они свидетельствуют о том, что (при данном числе зерен N) кубической модели зерна отвечает максимальная протяженность межкристаллической прослойки, кубическому октаэдру — минимальная.

В действительности, зерна не только не имеют правильной полиэдрической формы, но обладают криволинейными поверхностями; в качестве моделей реальных зерен Кайзер выбирает промежуточные типы полиэдров — гексагональную призму и ромбический додекаэдр. Он отмечает при этом, что относительная погрешность при вычислении поверхности прослойки для зерен типа I по отношению к зернам типа IV составляет 12,8%, типа II по отношению к типу IV — 7,8% и типа III к типу IV — 0,53%.

Для вычисления поверхности прослойки S должно быть известным число зерен N в единице объема. Кайзер предполагает, что минимальный размер зерна — того же порядка, что и размеры блоков мозаичной структуры, т. е. порядка 10^{-14} см^3 . Отсюда $N = 10^{14}$, и максимально возможная протяженность прослойки — 10^5 см^2 на 1 см^3 металла (10 м^2).

Объем межкристаллической прослойки Кайзер вычисляет для двух случаев: а) в предположении, что толщина прослойки δ — одного порядка с диаметром зерна d , и 2) для того случая, когда δ значительно меньше d .

Во второй графе табл. 12 записаны объемы межкристаллической прослойки (на 1 см^3) для различных типов кристаллических зерен, вычисленные как разности между полным объемом и объемом, занятым зерном:

ТАБЛИЦА 12

Модель кристаллического зерна	Объем прослойки на 1 см ³ при условии $\delta \ll d$	Объем прослойки на 1 см ³ при условии $\delta \ll d$
I. Куб	$1 - Nd^3$	$\frac{3\delta}{d}$
II. Гексагональная призма . .	$1 - 0,6495 Nd^2h$	$\left(\frac{1}{h} + \frac{4}{\sqrt{3} \cdot d}\right) \delta$
III. Ромбический додекаэдр . .	$1 - 0,7071 Nd^3$	$\frac{3\delta}{d}$
IV. Кубический октаэдр Кельвина }	$1 - 1,414 Nd^3$	$\frac{2,37\delta}{d}$

$$v = 1 - Nv_o. \quad (5)$$

В том случае, когда толщина прослойки очень мала, т. е. когда прослойка очень тонким слоем обволакивает зерна, Кайзер определяет ее объем как произведение толщины прослойки δ на поверхность N зерен, содержащихся в единице объема. Вычисленные таким образом объемы прослоек для различных типов зерен:

$$v = N \cdot \delta \cdot S_o \quad (6)$$

приведены в последней графе табл. 12.

Соотношения (5) и (6) Кайзер использует для вычисления относительной доли примесей, содержащихся в межкуристаллической прослойке. При этом он считает, что прослойка целиком состоит из примеси.

Относительное количество нерастворимой в зернах, т. е. образующей прослойку примеси f :

$$f = \frac{\rho v}{\rho_o}, \quad (7)$$

где ρ_o — плотность металла, ρ^o — плотность материала прослойки, v — объем прослойки на 1 см³.

Для случая достаточно тонкой прослойки:

$$f = \frac{\rho}{\rho_o} S_o N \delta = \frac{\rho}{\rho_o} S_o \frac{\delta}{v_o}. \quad (8)$$

С помощью этого соотношения Кайзер вычисляет концентрацию примеси, которая необходима для того, чтобы при данном размере зерен каждое из них было окружено сплошной мономолекулярной пленкой прослойки. Для упрощения расчета он пользуется при этом кубической моделью зерна, для которого:

$$f = \frac{3\rho}{\rho_0} \frac{\delta}{d}$$

(d — диаметр зерна).

На рис. 27. приведены кривые зависимости процентного содержания примеси f , отвечающей образованию замкнутой оболочки от диаметра зерна d для некоторых окислов, а именно: CoO в кобальте, FeO в железе, CuO в меди и Al_2O_3

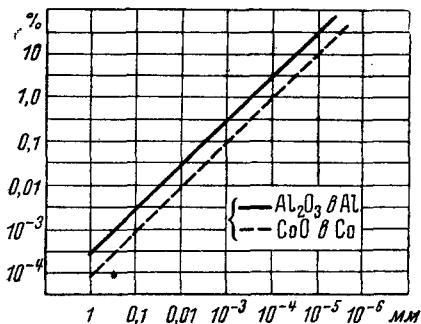


Рис. 27

в алюминии. Из этих кривых следует, что в случае зерна, диаметр которого порядка 0,1 мм, для образования сплошной межкуристаллической пленки достаточно присутствия 0,001% примеси.

Кайзер полагает, что в реальных поликристаллах толщина межкуристаллической прослойки порядка 10—100 атомных расстояний, соответственно при $d=0,1$ мм количество не-

растворимых окислов должно быть повышено до 0,01—0,1%.

Чем меньше размеры зерна, тем большее количество примесей должно присутствовать в металле для того, чтобы могло иметь место образование «оболочки» вокруг каждого из зерен. Так, например, в случае мономолекулярной пленки:

при $d = 1$ мм	0,1 мм	0,01 мм	0,001 мм;
$f = 0,0001$	0,001	0,01	0,1

(Общее количество примесей в материале в некоторых случаях должно быть, конечно, несколько выше, так как примесь может частично растворяться в зернах).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Попытаемся теперь подвести некоторые итоги.

Опыты Тамманна доказали непосредственно, что в реальных поликристаллах существует вполне реальная межкуристаллическая прослойка, представляющая собой не двухатомный слой (как это предполагали Дин и Григ), но слой, по крайней мере, в несколько тысяч атомов толщиной.

Эти опыты показали одновременно, что межкуристаллическая прослойка является местом преимущественной концентрации посторонних включений. О присутствии примесей в прослойке свидетельствует также явление разрушения поликристаллических материалов по границам зерен в результате добав-

ления некоторых примесей к расплаву соответствующего металла.

Экспериментальные данные, приведенные в предыдущей главе, свидетельствуют о том, что физические свойства межкристаллической прослойки отличны от физических свойств правильной кристаллической решетки.

Прежде всего, межкристаллическая прослойка обладает пониженной по сравнению с зерном плотностью. Этот факт опровергает теорию более плотной « ω — фазы» Майера. Пониженная плотность межкристаллической прослойки свидетельствует о том, что атомы располагаются в ней менее правильным образом, нежели в кристаллическом зерне.

Правильному расположению атомов нормальной кристаллической решетки отвечает, как известно, минимальное значение энергии системы, менее упорядоченной структуре отвечает повышенное значение энергии, при этом энергия системы тем выше, чем больше степень «беспорядка» в ней.

Отсюда можно сделать естественный вывод о том, что атомы прослойки обладают повышенной по сравнению с атомами зерна энергией.

Эти заключения прекрасно подтверждаются экспериментальным материалом, а именно:

1. Коль скоро собственная энергия атомов прослойки повышена, для срыва их из положения равновесия им должна быть сообщена меньшая дополнительная энергия (так называемая энергия активации), нежели в случае правильной кристаллической решетки.

Действительно, как мы уже видели, травимость (растворимость), а также испаряемость прослойки выше травимости и испаряемости кристаллического зерна¹⁾.

2. Следствием пониженной энергии активации должно явиться повышенное значение коэффициента диффузии, который может быть определен в этом случае обычным образом, как:

$$D = D_0 e^{\frac{U}{kT}}, \quad (1)$$

где U — энергия активации (высота потенциального горба, разделяющего два соседних положения равновесия). Это заключение, как мы знаем (см. § 15), также подтверждается на опыте.

3. Межкристаллическая прослойка, как менее упорядоченная зона, должна обладать повышенным по сравнению с зерном сопротивлением сдвигу.

Действительно, присутствие прослоек в поликристаллическом агрегате обуславливает торможение («блокировку») сдвигов на границах кристаллических зерен. Вследствие неупоря-

¹⁾ Эти свойства в значительной степени обусловлены конечно также и иным химическим составом прослойки.

доченности междукристаллической прослойки сдвигообразование в ней вообще, повидимому, невозможно.

4. При наличии внешних сил диффузия атомов междукристаллической прослойки может приобрести направленный характер, т. е. в ней может возникнуть вязкое течение.

Для характеристики способности прослойки к вязкому течению ей может быть приписан определенный коэффициент вязкости:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{U}{kT}} \quad (2)$$

где U имеет тот же смысл, что и в соотношении (1).

Некоторые указания на возможность вязкого течения вдоль границ зерен мы получили при рассмотрении данных о «крипе» поликристаллических материалов.

Соотношение между скоростью деформации образца под действием извне приложенных усилий и скоростью всякого течения по междукристаллической прослойке определяет, повидимому, и положение «эквикохезивной» температуры данного металла.

Вся совокупность этих данных свидетельствует о неупорядоченном расположении атомов междукристаллической прослойки.

Вопрос о том, располагаются ли в ней атомы совершенно произвольным образом (аморфная фаза) или же положение равновесия каждого из них однозначным образом определяется взаимной ориентацией окружающих зерен («переходная» зона), на основании этого экспериментального материала решен, однако, быть не может.

Цитированная в § 17 работа Чалмерса⁶⁷ была поставлена им со специальной целью выяснения вопроса о характере структуры междукристаллической прослойки.

Чалмерс отмечает, что если бы междукристаллическая прослойка была аморфной, то ее свойства совершенно не должны были бы зависеть от взаимной ориентации зерен материала. Физические же свойства «переходной» зоны полностью должны были бы определяться взаимной ориентацией кристаллографических осей соседних зерен.

Обнаруженное на опыте наличие зависимости предела упругости «бикристаллов» олова от взаимной ориентации зерен образца Чалмерс считает непосредственным доказательством существования переходной по отношению к двум соседним зернам зоны.

Заклучения Чалмерса основаны, однако, как мы знаем, на представлениях о том, что в поликристаллическом олове объемный эффект «блокировки» сдвигов с зернами разной ориентации отсутствует и за торможение процесса сдвигообразования на границах зерен ответственна лишь междукристаллическая прослойка, как таковая. Возможность полного

исключения эффекта объемной блокировки представляется нам, однако, сомнительной.

Попытки решения вопроса о структуре межкусталлической прослойки методом электронной дифракции, как мы уже видели, также, к сожалению, не увенчались успехом.

Рассмотрим, однако, вкратце условия образования межкусталлической прослойки при кристаллизации металла из расплава.

Центры кристаллизации возникают в отдельных точках расплава совершенно независимо друг от друга. В дальнейшем рост каждого из зерен также осуществляется независимо от роста остальных зерен. В некоторый момент два соседних растущих друг другу навстречу зерна сблизятся на такое расстояние, что заключенный между ними расплав окажется под одновременным воздействием атомов, уже принадлежащих каждому из этих зерен. Взаимная ориентация решеток двух соседних зерен может при этом оказаться самой разнообразной.

В областях расплава, прилегающих к зернам, атомы расплава будут стремиться занять положения, являющиеся равновесными для кристаллической решетки данного зерна.

При таких условиях трудно представить себе возможность образования совершенно бесструктурной («аморфной») межкусталлической прослойки.

Образование прослойки имеет место в результате застывания расплава между двумя ориентирующими «подкладками».

Процесс кристаллизации металла, идущий на одной такой кристаллической подкладке, в настоящее время хорошо изучен.

Можно было бы привести много примеров, свидетельствующих о том, что при конденсации паров металлов, а также при электролитическом осаждении металлических пленок на металлической поверхности-подкладке ориентация кристаллов подкладки целиком и полностью определяет ориентацию частиц в осаждаемом на ней слое. В некоторых случаях влияние подкладки настолько велико, что осаждаемые кристаллы принимают совершенно необычные для них ориентации. Так, например, согласно опытам Томсона⁷³, слой серебра, полученный путем электроосаждения на травленной поверхности меди принимает ориентацию, свойственную медной подкладке.

Финч, Кварелл и Уиллман⁷⁴ (1935 г.) изучали ориентацию кристаллов золота, получаемых на различных подкладках путем катодного распыления. При осаждении золота на поверхности стекла кристаллы золота располагались произвольным образом; при осаждении на платине ориентации (III) золото принимало, однако, ориентацию платины.

Особый интерес представляет работа Финча и Зона⁷⁵ (1936 г.), изучавших методом электронной дифракции структуру и ориентации тонких металлических пленок Cu, Ni, Au, Ag,

Fe, Co, Sn, As, Sb, Bi, Pt и α -латуни, получаемых на различных металлических подкладках путем электролитического осаждения.

Были поставлены предварительные опыты с тем, чтобы выяснить, какова нормальная ориентация кристалла в различных металлических пленках, образующихся в условиях электроосаждения. С этой целью в качестве подкладки применялись полированные поверхности металлов в предположении, что слой Бейльби, покрывающий такие поверхности, не способен оказывать ориентирующего влияния на осаждаемые на нем кристаллы.

ТАБЛИЦА 13

Материал подкладки	Осаждаемый металл	Ориентация в тонком слое	Ориентация в толстом слое
Полированная поверхность меди	Cu	Произвольная	(110)
" " "	Au	"	(111)
" " "	Ni	"	(110)
" " "	Fe	(111)	(111)
" " "	α -латунь	Произвольная	(111) и (311)
" " "	Pt	"	(111)
" " "	Sn	"	(231)
Полированный никель	Ni	"	(110)
" " " " " " " " " " "	Au	"	(111)
Полированное золото	Au	"	(111)

Полученные при этом результаты приведены в табл. 13. В двух последних графах таблицы указаны кристаллографические индексы плоскостей, ориентирующихся параллельно поверхности подкладки.

Если пленка осаждаемого металла достаточно тонка, то ориентация ее кристаллов оказывается совершенно произвольной. При утолщении осаждаемого слоя кристаллы начинают, однако, ориентироваться строго определенным образом.

В табл. 14 содержатся результаты, полученные при осаждении металлических пленок на неполированные металлические подкладки. Последние, в свою очередь, были получены путем электролитического осаждения на соответствующих металлах. В этом случае ориентация кристаллов в тонком осаждаемом слое уже не произвольна, но почти во всех случаях совпадает с ориентацией кристаллов подкладки.

ТАБЛИЦА 14

Материал подкладки	Ориентация кристаллов подкладки	Осаждаемый металл	Ориентация в тонком слое	Ориентация в толстом слое
Электролитическая медь	(110)	Au	(110)	(111)
То же	(110)	Ni	(110)	(110)
То же	(110)	α — латунь	(110)	(111) и (113)
То же	(110)	Fe	(100)	(111)
Электролитический никель	(110)	Cu	(110)	(110)
То же	(110)	Au	(110)	(111)
То же	(110)	Fe	(100)	(111)
Электролитическое золото	(111)	Cu	(111) и (100)	(110)
То же	(111)	Pt	(111)	(111)
То же	(111)	Fe	(110)	(111)
То же	(111)	Sn	(110)	(231)

Когда осаждаемая пленка становится достаточно толстой, то ориентирующее влияние подкладки перестает сказываться и кристаллы приобретают свою обычную ориентацию, свойственную им при осаждении на неполированные поверхности.

Мы видим, таким образом, что структура «кристаллической подкладки» полностью определяет характер расположения адсорбирующихся ею атомов.

Ввиду наличия двустороннего ориентирующего действия кристаллических зерен атомы межкристаллической прослойки не будут, однако, располагаться строго правильным образом. Они должны образовывать некоторую «переходную» зону, структура которой при данной температуре целиком и полностью будет определяться взаимной ориентацией окружающих ее зерен.

Эта «переходная» зона в отличие от кристаллической решетки зерна не может быть охарактеризована некоторой одинаковой для всех ее участков постоянной решеткой. Расстояние между атомами в такой зоне должно меняться непрерывным образом от постоянной решетки, отвечающей элементам поверхности ограничения одного из зерен до постоянной решетки, характеризующей второе зерно.

Можно предполагать, что чем больше различие ориентаций соседних зерен, тем большую область будет охватывать «переходная» зона.

Следует отметить, что в области между зернами могут также застрять мелкие зародыши кристаллических зерен, содержащиеся в расплаве и не успевшие присоединиться к агрегату зерен.

Набросанная здесь схематическая картина относится к случаю абсолютно чистого металла.

Даже чистейший расплав реального металла содержит, однако, различные примеси. Как мы уже видели, эти примеси концентрируются у границ зерен, являясь основой составляющей межкристаллической прослойки реальных поликристаллов.

Присутствие разнообразных примесей как металлических, так и неметаллических должно в еще большей степени нарушить правильность расположения атомов в «переходной» зоне. Можно, однако, думать, что и в этом случае ей будут присущи некоторые элементы порядка, обусловленного ориентирующим влиянием окружающих зерен.

ЛИТЕРАТУРА¹⁾

58. Arnold and Jefferson, Engineering, 61, 176, 1896.
59. Osmond and Roberts-Asten, Trans. Roy. Soc., London, 187, 417, 1896.
60. Hartley, J. Inst. Metals, 37, 193, 1927.
61. Duncan, Met. Ind. (London), 24, 53, 1924.
62. Genders, J. Inst. Metals, 37, 215, 1927.
63. Carpenter and Elam, Proc. Roy. Soc., 100, 329, 1921; I. Iron. a. Steel Inst., 175, 1913.
64. Aston, Proc. Cambr. Phil. Soc., 23, 549, 1927.
65. Seumel, Z. Kristallographie, 93, 249, 1936.
66. Polanyi u. Schmid, Z. techn. Phys., 5, 580, 1924.
67. Chalmers, Proc. Roy. Soc., 162, 120, 1937; J. Inst. Metals, 61, 103, 1937.
68. Hanffstangel u. Hanemann, Z. Metallkunde, 112, 41, 1938.
69. Sauerwald, Z. Physik, 83, 483, 1933.
70. Morgan, Steckler and Miller, J. Chem. Phys. 5, 953, 1937.
71. Kaiser, Metals alloys, 9, 23, 1938.
72. Fedoroff, Z. Kristallographie, 38, 321, 1904.
73. Thompson, Proc. Roy. Soc., 133, 1, 1931.
74. Finch, Quorell and Wolman, Frans. Farad. Soc., 31, 1051, 1935.
75. Finch and Son, Frans. Farad. Soc., 32, 852, 1936.

¹⁾ Литературу с № 1—57 см. Успехи физич. наук, 22, 292, 1939.