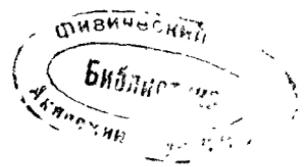


УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физ 101



ПРИРОДА МЕЖКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОСЛОЕК

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

Введение

п. 1216 3.

- I. Теории «аморфной» прослойки
 1. Гипотеза Бейльби. 2. Первые теории «аморфной» прослойки.
 3. Работы Розенгайна. 4. Опыты Джеффриса. 5. Постепенный отказ от теории «аморфного цемента».
- II. Теории «переходной» зоны
 6. Представления Гоу. 7. Гипотеза «псевдо-молекул». 8. Соображения Хунта. 9. «Переходная зона» Харгревса и Хилла. 10. Теория «фазы». 11. Представления Тамманна.
- III. Экспериментальные данные о некоторых свойствах межкристаллических прослоек
 12. Выделение межкристаллической прослойки. 13. Выявление границ зерен путем травления. 14. Данные о плотности межкристаллической прослойки. 15. Диффузия посторонних веществ по прослойкам. 16. Разрушение материала по межкристаллическим прослойкам. 17. О характере пластической деформации по межкристаллической прослойке. 19. Изучение межкристаллической прослойки методом электронной дифракции. 20. Попытка расчета пространственной протяженности межкристаллической прослойки.

Заключение

Введение

Металлы, с которыми приходится иметь дело в повседневной практике, представляют собой, как известно, агрегат различно ориентированных кристаллических зерен.

При нормальных условиях разрушение поликристаллического материала, как правило, осуществляется путем его разрыва по кристаллическим зернам.

Из практики известно, однако, что при некоторых специальных условиях картина меняется — разрушение приобретает «межкристаллический» характер, идя уже не по зернам, а между ними.

Так например, причиной межкристаллического разрушения технических металлов в целом ряде случаев является присутствие в них некоторых примесей (явления хладноломкости и красноломкости). Разрушение материала по границам зерен сплошь и рядом вызывается проникновением в металл кислорода, аммиака и некоторых других газов. Оно наблюдается также под действием морской воды

и при соприкосновении некоторых металлов со ртутью. Хорошо известно опасное влияние, оказываемое припоями на многие металлы и сплавы, в частности на сталь и латунь; разрушение в этом случае также идет по границам зерен. Аналогичный характер разрушения наблюдается при самопроизвольном растрескивании латунных изделий — при так называемом «сизон-крекинге». Межкристаллическое разрушение часто имеет место также при работе металлических деталей при высоких температурах. Имеется, далее, ряд указаний на то, что процессы, разыгрывающиеся на границах зерен, играют весьма существенную роль при так называемом «крипе» — ползучести металлов, наблюдающейся в деталях тепломощных установок, работающих при высоких давлениях и высоких температурах.

В связи со всеми этими явлениями, приводящими к преждевременному разрушению металлов, представляется чрезвычайно интересным изучение структуры и физических свойств областей соприкосновения зерен друг с другом. В дальнейшем мы будем называть эти области межкристаллическими прослойками.

Несмотря на весьма большое количество экспериментальных работ, посвященных изучению поликристаллического состояния, вопрос о строении и свойствах межкристаллической прослойки еще и в настоящее время далек от своего окончательного разрешения.

Первые представления о состоянии металла в области границ зерен относятся к концу XIX в. В работах Квинке¹ (1868 г.), Бриллюэна² (1898 г.), а также Осмонда³ (1889 г.) и Сирса⁴ (1908 г.) впервые встречается утверждение о том, что свойства межкристаллической прослойки отличны от свойств кристаллического зерна.

Развитие представлений о структуре межкристаллических прослоек можно разбить на два этапа.

1. Ранние теории предполагают, что связь между кристаллическими зернами осуществляется через посредство некоторого цементирующего слоя, принадлежащего к новой фазе. Большинство авторов считает этот слой аморфным.

2. В дальнейшем, наряду с развитием представлений о прослойке, как о существенно новой фазе, возникают представления о наличии между зернами некоторой промежуточной («переходной») зоны, структура которой находится в полной зависимости от ориентаций окружающих ее зерен.

В первой и второй главе настоящей статьи мы излагаем в исторической последовательности основные точки зрения на строение межкристаллических прослоек.

Третья глава посвящена рассмотрению экспериментальных данных, позволяющих сделать некоторые заключения о физических свойствах прослоек.

ГЛАВА I. ТЕОРИИ «АМОРФНОЙ» ПРОСЛОЙКИ

§ 1. Гипотеза Бейльби

Гипотеза о возможности «аморфного» состояния металлов впервые была сформулирована Бейльби⁵ (1911 г.) в результате изуче-

ния структуры полированных поверхностей металлов. Согласно Бейльби, в процессе полировки металла на его поверхности образуется пленка в несколько сот молекул толщиной, обладающая «подвижностью жидкого состояния». По окончании процесса полировки эта пленка застывает в «аморфном» «стеклообразном» состоянии.

Терминам «аморфный» и «стеклообразный» Бейльби дает следующее толкование. «Аморфный означает не кристаллический в полном смысле этого слова; в этом состоянии порядок и ориентация, характерные для кристаллов, отсутствуют». Термин «стеклообразный» Бейльби добавляет для того, чтобы отметить отличие рассматриваемого состояния от коллоидального и подчеркнуть его сходство со стеклообразной формой силикатов, принимаемой ими при затвердевании из расплава.

Образование аналогичных аморфных слоев, по мнению Бейльби, имеет место также и внутри металла вдоль следов скольжения, возникающих в процессе деформации материала. «Эти слои — пишет Бейльби — сохраняют свою подвижность лишь в течении очень короткого периода, затем затвердевают..., образуя цементирующий материал вдоль всех поверхностей скольжения».

§ 2. Первые теории «аморфной» прослойки

Термин «аморфный» в отношении межкристаллической прослойки впервые был применен Осмондом (1896 г.). Согласно гипотезе последнего: «Между двумя зернами существует аморфная оболочка, средняя толщина которой — того же порядка, что и размеры «кристаллических молекул», путем образования которых осуществляется кристаллизация металлов из расплава»... В работах самого Осмонда эта гипотеза не получила, однако, дальнейшего развития.

Представления о некристаллической структуре прослойки содержатся также еще у Сирса⁴ (1908 г.). В его работе, посвященной изучению упругого последействия в металлах, содержится утверждение о том, что в пространстве между зернами частицы распределяются с относительно малой плотностью; они не принадлежат при этом ни к одному из зерен («болтаются» между ними). Эти частицы находятся «в жидких или полужидких условиях», в связи с чем прослойка должна обладать большой вязкостью.

Бенгоу⁶ (1912 г.) одним из первых использует гипотезу Бейльби о возможности существования «аморфных» металлов при рассмотрении вопроса о природе межкристаллической прослойки. Обсуждая возможный тип структуры прослойки, Бенгоу основывается на незадолго перед тем обнаруженном рядом других исследователей опытным факте, что при комнатных температурах разрыв металлов и сплавов «стремится пройти по металлическим зернам скорее, нежели между ними».

Это обстоятельство, указывающее на высокую прочность прослойки по сравнению с зерном, а также более легкая травимость прослойки приводят Бенгоу к гипотезе о том, что отдельные зерна поликристалла соединены друг с другом «некоторым веществом,

прочность которого больше прочности самих зерен». При этом Бенгоу безоговорочно переносит на межкристаллическую прослойку изложенные выше представления Бейльби, развитые самим Бейльби только для полированных поверхностей металлов и следов скольжения в деформированном материале: «Вещество прослойки — не что иное, как аморфное вещество Бейльби, расположенное в тонком, более или менее непрерывном слое вокруг кристаллов. Его присутствие до сих пор было ясно установлено только в сильно деформированных металлах...»

Присутствие этого аморфного вещества на границе зерен, согласно Бенгоу, может быть обусловлено несколькими причинами. Прежде всего, его образование может явиться следствием противоположного воздействия, оказываемого растущими навстречу друг другу зернами на частицы жидкого расплава, заключенного между ними; благодаря этому воздействию частицы расплава не могут присоединиться к решетке какого-либо из зерен. Во-вторых, его образование, по мнению Бенгоу, может быть вызвано наличием в металле сжимающих усилий. В-третьих, повышенная концентрация примесей, остающихся между зернами в жидкой фазе, препятствует процессу кристаллизации, способствуя тем самым образованию аморфного материала.

Дальнейшие представления Бенгоу о свойствах межкристаллической прослойки основаны на изучении зависимости механических свойств ряда металлов и сплавов от температуры. При этом Бенгоу впервые определяет прочность и удлинение как некоторых чистых металлов (меди и алюминия), так и ряда сплавов (Cu — Ni, различные типы латуни, Муниц-металл) в интервале температур от комнатной вплоть до точек плавления. В аналогичных работах предыдущих исследователей температура опыта обычно не превышала 350°; Розенгайном соответствующие измерения были проведены до температур порядка 450—500°.

Анализируя кривые зависимости прочности материала от температуры, Бенгоу приходит к заключению, что для каждого из металлов при некоторой определенной температуре наблюдается резкий излом кривой. Температуру, отвечающую точке перегиба, Бенгоу называет «температурой рекуперации». Она замечательна тем, что при температурах, лежащих выше нее, падение прочности образца с повышением температуры протекает медленнее, чем при температурах, лежащих ниже нее. Соответствующая кривая зависимости прочности меди от температуры приведена на рис. 1. Аналогичная кривая была получена для алюминия. Для меди температура рекуперации равна 650°, для алюминия — 395°.

Как отмечает и сам автор, эту кривую следовало бы изобразить иначе — так, чтобы имел место плавный переход от одной части кривой к другой. Бенгоу, однако, сознательно экстраполирует оба участка кривой вплоть до точки их пересечения для того, чтобы оттенить различную, по его мнению, природу процессов, имеющих место в исследуемом металле ниже и выше «точки рекуперации». Он отмечает при этом, что температура рекуперации представляет

собой «механическую» критическую точку, не имеющую ничего общего с критическими точками фазовых превращений.

Пытаясь объяснить изменение хода кривой при температуре рекуперации, Бенгоу приходит к гипотезе о том, что выше этой температуры «аморфный материал, цементующий кристаллические поверхности, уже не способен существовать даже мгновенно. Начиная с этой температуры, разрыв будет, таким образом, носить межкристаллический характер». Никаких более подробных объяснений наличия прямолинейного участка кривой Бенгоу, однако, не дает; становится совершенно непонятным, почему в таком случае при отсутствии межкристаллической прослойки поликристалл не разваливается на отдельные зерна самопроизвольно, без воздействия внешних усилий.

Определяя температуру рекуперации как температуру, выше которой металл не может находиться в аморфном состоянии, Бенгоу приходит к заключению, что при высоких температурах аморфный металл, образующийся в результате деформации в отдельных зернах вдоль плоскостей скольжения, должен мгновенно подвергаться рекристаллизации. Благодаря этому «горячая обработка» металлов не сопровождается упрочнением.

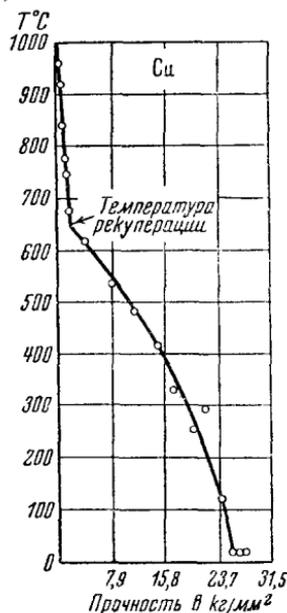


Рис. 1

«Холодная обработка», — по определению Бенгоу, — «обработка материала при температурах, лежащих ниже температуры рекуперации, она приводит к образованию значительного количества аморфного вещества». Бенгоу отмечает, что полученные им численные данные для температуры рекуперации различных металлов относятся к совершенно определенным условиям опыта, на самом же деле положение точки рекуперации зависит от скорости деформации образца.

В заключение он пишет: «нестойкий стеклообразный аморфный материал Бейльби играет значительно более существенную роль при определении механических свойств металлов и сплавов, чем это до сих пор можно было бы подозревать... Без него все металлы были бы мягкими, пластичными, вязкими телами, сходными со смолой или быть-может с оловом...»

Независимо от справедливости изложенных выше представлений Бенгоу о природе межкристаллической прослойки, его работа представляет значительный интерес в связи с тем, что в ней впервые было проведено систематическое изучение механических свойств металла при высоких температурах, а также установлено наличие некоторой критической температуры («температуры рекуперации»), при которой имеет место изменение характера разрушения поликристаллов.

Абсолютные значения этой температуры при этом, однако, фактически не определены, так как они зависят от скорости деформации, последняя же в опытах Бенгоу не оставалась постоянной.

§ 3. Работы Розенгайна

До работ Розенгайна принято было считать, что силы сцепления между зернами поликристалла меньше, нежели силы сцепления внутри самих зерен; межкристаллические границы рассматривались соответственно как «поверхности слабины».

Розенгайн с сотрудниками в результате систематического изучения характера разрыва поликристаллов при различных условиях опыта показали, однако, что при нормальных обстоятельствах разрыв, как правило, идет не по межкристаллической прослойке, а по зерну. Разрыв осуществляется по прослойке лишь при некоторых специальных условиях. Так, например, в классических опытах Арнольда (1896 г.) разрушение поликристаллов золота по границам зерен вызывалось добавлением к золоту 0,1% висмута.

Основываясь на этих данных, Розенгайн⁷ приходит к заключению, что «межкристаллические границы нормальных чистых металлов являются не поверхностями слабины, но поверхностями особой прочности. При этом механические свойства межкристаллических границ существенно отличаются от свойств кристаллического зерна...»

По мнению Розенгайна, взаимное сцепление самих зерен не может обеспечить высокой прочности межкристаллической границы, необходимо предположить наличие особой «цементирующей среды, существующей между соседними кристаллами».

Исходя из (совершенно неправильных, как это будет показано в дальнейшем) представлений о равномерном характере распределения примесей по всей массе поликристалла, Розенгайн утверждает, что с точки зрения своего химического состава межкристаллический «цемент» состоит из того же материала, что и зерно, отличаясь, однако, от последнего расположением в нем молекул (т. е. находясь в ином физическом состоянии).

Ссылаясь на работы Бейльби, предполагающего возможность существования металлов в аморфном состоянии, Розенгайн, подобно Бенгоу, считает межкристаллический цемент «аморфным». Согласно Розенгайну, такой «аморфный» цемент должен, однако, присутствовать в поликристалле при любых значениях температуры.

В одной из ранних своих работ⁷ (1912 г.), прецедзируя понятие «аморфного цемента», Розенгайн пишет: «термин «аморфный» указывает на противопоставление кристаллическому». «Аморфный» означает, следовательно, отсутствие правильного расположения частиц.

В следующей своей работе⁸ (1913 г.) Розенгайн добавляет: «Зерна чистого металла окружены аморфной прослойкой, свойства которой отвечают жидкому переохлажденному металлу. Эта аморфная фаза соответствует аморфной прослойке Бейльби... Спротив-

ление цемента есть сопротивление вязкой жидкости, свойства которой подобны свойствам стекла или смолы».

В отличие от Бейльби, Розенгайн считает возможным образование аморфной прослойки в отсутствии внешних напряжений. Подобно Осмонду, Розенгайн предполагает, что кристаллизация металла из расплава идет путем образования молекулярных комплексов («кристаллических молекул» или «кирпичиков»), размеры которых велики по сравнению с размерами обычных молекул жидкого расплава. Каждое из кристаллических зерен состоит из таких правильно расположенных и плотно упакованных «кирпичиков». Когда два зерна в процессе роста встречаются друг с другом, то в остающихся между ними зазорах образование «кирпичиков» зачастую оказывается невозможным; частицы жидкости, очутившиеся в этих зазорах, «остаются в результате в аморфных условиях».

Большой интерес представляет содержащаяся в одной из цитируемых работ первая попытка установить возможные физические свойства «аморфного цемента».

Исходя из представлений о том, что свойства аморфного цемента тождественны свойствам переохлажденной жидкости, а давление пара жидкой фазы больше давления пара фазы кристаллической, Розенгайн приходит к заключению, что при данных условиях опыта аморфный цемент должен обладать повышенной по сравнению с зерном испаряемостью. Сравнительное изучение скоростей испарения крупно- и мелкозернистых образцов одного и того же материала могло бы привести к непосредственному доказательству существования аморфного цемента, если бы при этом оказалось, что материал мелкозернистый, характеризующийся относительно большим содержанием аморфного цемента, испаряется быстрее, нежели крупнозернистый.

Опытные исследования показали, что при прогреве в вакууме крупнозернистые образцы меди, серебра и цинка действительно испытывают меньшую потерю в весе, нежели мелкозернистые образцы этих металлов. Так, например, мелкозернистые образцы цинка, при прочих равных условиях опыта, теряют в весе в среднем в два с лишним раза больше, нежели крупнозернистые образцы (табл. 1).

Таблица 1

Металл	Температура прогрева в °С	Отношение потерь в весе мелко- и крупнозернистых образцов
Цинк	335	2,25—2,37
Серебро	870	1,16—1,27
Медь	1015	1,31—1,56

Розенгайн отмечает, далее, что если испаряемость аморфного цемента действительно больше испаряемости зерна, то нагревание образца в вакууме, приводящее к уменьшению количества цементующей прослойки, должно вызвать уменьшение сцепления между зернами — «тепловую хрупкость» материала. Действительно, после длительного нагревания образцов серебра в вакууме Розенгайну удавалось наблюдать хрупкое разрушение металла по прослойкам.

Следствием высокой испаряемости аморфной прослойки, согласно Розенгайну, является также образование глубоких каналов вдоль границ зерен, наблюдающихся при изучении микроструктуры некоторых металлов (в особенности серебра), подвергавшихся длительному прогреву в вакууме.

Аморфная прослойка, по мнению Розенгайна, должна также обладать повышенной химической активностью по сравнению с кристаллическим зерном. В качестве подтверждения Розенгайн ссылается на опыты Гумфри, показавшего, что термическая обработка стали в вакууме в присутствии очень малых количеств кислорода приводит к разрушению материала по границам зерен. Это явление Розенгайн считает следствием процесса окисления межкристаллического цемента, приводящего к его расслаблению.

В одной из основных работ Розенгайна⁹ (1913 г.), посвященной изучению механических свойств стали при высоких температурах, его представления о физических свойствах аморфного цемента получают дальнейшее развитие.

В этой работе приведены весьма интересные данные о прочности, степени деформации и характере излома мягких сортов стали в интервале температур от 756—1080°. Опыты производились в вакууме при постоянной скорости деформации. На рис. 2 приве-

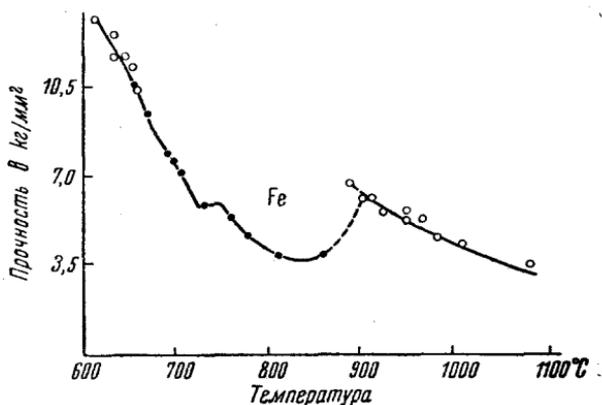


Рис. 2

дена полученная Розенгайном кривая зависимости прочности стали от температуры. Точки излома, наблюдающиеся на кривой, отвечают аллотропическим превращениям железа. При 830° имеет место минимум прочности.

Одновременное изучение механических характеристик, микро-

структуры и характера излома образцов при различных температурах приводят Розенгайна к заключению о том, что поведение материала в области γ -фазы (при температурах, лежащих выше 900°) существенным образом отличается от поведения его в области более низких температур ($500—900^{\circ}$).

В последнем случае, так же как и при комнатных температурах, деформация идет путем образования следов скольжения и сопровождается заметным удлинением образца. Разрыву образца предшествует образование шейки, местом разрыва является кристаллическое зерно.

При более высоких температурах в области γ -фазы характер деформации резко меняется; в этой области наблюдается смещение зерен друг относительно друга столь резкое, что между ними образуются каналы, ясно видимые под микроскопом. Разрыв в этом случае идет по межкристаллической прослойке, причем место разрыва, по данным Розенгайна, совпадает с границами зерен. Сами зерна деформируются при этом очень слабо, поперечные размеры образца в месте разрыва не подвергаются заметным изменениям.

Различие характера излома образца при низких и высоких температурах становится еще более разительным при очень малых скоростях деформации. В этом случае следы скольжения внутри зерен почти не наблюдаются. Розенгайн отмечает, однако, что их исчезновение не следует рассматривать, как доказательство отсутствия пластической деформации внутри зерна; по мнению Розенгайна оно является следствием испарения части металла с поверхности шлифа при высоких температурах в вакууме.

По мере увеличения скорости деформации различие между видом излома образцов при низких и высоких температурах постепенно исчезает; при больших скоростях деформации разрыв по зерну удается получить также и в области γ -фазы. Эти опыты свидетельствуют о резком влиянии температуры и скорости деформации на характер разрыва образцов.

Согласно Розенгайну, все эти данные могут получить удовлетворительное объяснение с точки зрения выдвинутой им гипотезы о существовании в поликристалле «аморфного цемента».

При рассмотрении механических характеристик поликристаллического состояния Розенгайн основывается на предполагаемой им полной аналогии свойств аморфного цемента со свойствами переохлажденной жидкости. При этом он ссылается на поведение стекол при различных условиях опыта (разных температурах и различных скоростях деформации). О последних он пишет:

«Такие вещества являются значительно более твердыми и более хрупкими, но также и более прочными, чем эти же вещества в кристаллическом состоянии... Вязкость их при обычной температуре очень велика, с другой стороны, они обладают способностью к текучести... С повышением температуры вязкость их уменьшается, вначале медленно, затем все быстрее и быстрее...»

В соответствии с этим, Розенгайн полагает, что при обычных температурах аморфный цемент должен обладать большей твердостью.

и прочностью, нежели материал кристаллического зерна, повышение же температуры должно приводить к постепенному его размягчению. С другой стороны, — отмечает Розенгайн, — сопротивление сдвигу внутри кристаллического зерна при повышении температуры не должно подвергаться очень быстрым изменениям.

На основании этих соображений он приходит к заключению, что «вплоть до некоторой температуры мы должны ожидать наличия закономерности, отвечающей уменьшению внутреннего трения в твердых телах; затем размягчение цементирующей «жидкости» будет доминировать над размягчением кристаллов, и, начиная с этой температуры, кривая зависимости прочности материала от температуры будет следовать закону уменьшения вязкости жидкости с возрастанием температуры».

В качестве иллюстрации Розенгайн приводит изображенную на рис. 3 кривую зависимости прочности от температуры. Пунктирные

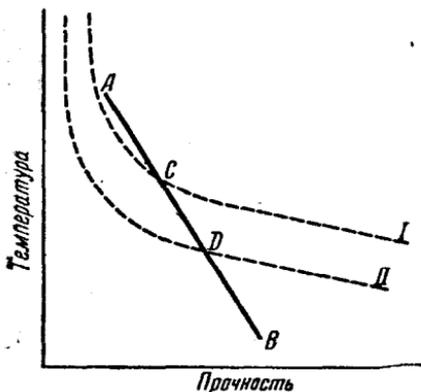


Рис. 3

кривые I и II характеризуют поведение переохлажденной жидкости при двух различных скоростях деформации. Прямая АВ описывает изменение прочности отдельного кристаллического зерна (Розенгайн отмечает при этом, что зависимость p от T выбрана прямолинейной лишь для простоты. Она, конечно, не отвечает действительности). При температурах, лежащих ниже точки С (или же — при большей скорости деформации — ниже точки D), аморфный цемент прочнее, деформация идет по зерну. Выше точки С

(или D) цементирующая прослойка мягче зерна, деформация идет преимущественно в прослойке, излом постепенно приобретает межкристаллический характер. Точки С и D на кривых Розенгайна отвечают, по видимому, температуре «рекуперации» Бенгоу, положение их определяется скоростью деформации образца. Следует, однако, отметить, что приводимые Розенгайном кривые не соответствуют ни экспериментальным кривым, полученным Бенгоу для алюминия и меди, ни экспериментальной кривой самого Розенгайна для железа.

Розенгайн полагает, что если разрыв материала производится при температурах, лежащих значительно выше температуры, отвечающей точке D (при данной скорости деформации), то можно ожидать, что разрыв, носящий при этих условиях межкристаллический характер, не будет сопровождаться сколько-нибудь заметной деформацией самих зерен даже в том случае, когда они принадлежат чрезвычайно пластичному металлу.

С целью проверки этих предположений, Розенгайн исследовал вид разрыва ряда низкоплавких металлов — свинца, олова, алюминия

и висмута при температурах, близких к температурам их плавления. Испытываемый образец нагревался до температуры, лежащей на 50° ниже точки плавления соответствующего материала, к нижнему концу образца подвешивался затем небольшой постоянный груз и температура медленно (со скоростью 3° в 1 мин.) повышалась вплоть до наступления разрыва образца. Нагрузка при этом специально подбиралась так, чтобы разрыв «не сопровождался деформацией кристаллов».

Так же, как и в случае мягкой стали, при высокой температуре разрыв образцов не сопровождается их удлинением и изменением поперечного сечения. Изучение микрофотографий свидетельствует о том, что разрыв при этих условиях «точно следует границам зерна».

Температура, отвечающая наступлению «хрупкого межкристаллического разрыва», определялась с помощью термопары, укрепленной внутри образца (точность измерений — $3-4^{\circ}$). Полученные при этом результаты приведены в табл. 2. В последнем столбце таблицы для сравнения указаны температуры плавления соответствующих металлов.

Таблица 2

Металл	Температура хрупкого межкристаллического разрыва в $^{\circ}\text{C}$	Температура плавления в $^{\circ}\text{C}$
Олово	223	232
Висмут	261	268
Свинец	323	327
Алюминий	637	657

Розенгайн отмечает, что все эти данные свидетельствуют о том, что теория «аморфного цемента» правильно предсказала поведение металлов при высоких температурах.

Несмотря на то что температура хрупкого разрыва во всех случаях лежит очень близко к температуре плавления, Розенгайн считает, что плавление металла при этом все же места не имеет, так как в противном случае излом не обладал бы столь резко очерченными контурами.

Упомянутая выше работа Розенгайна интересна также с точки зрения изучения фазовых превращений в железе. Розенгайн определенно устанавливает образование γ -фазы при температуре порядка 900° , ставя, однако, под сомнение наличие перехода от β -железа к α -железу.

На кривой, характеризующей зависимость прочности железа от температуры, в области γ -превращения наблюдается резкий скачок. В отличие от Бенгоу, Розенгайн утверждает, что фазовые превращения в металлах всегда должны сопровождаться резким изменением механических свойств материала. Последнее, по мнению Розенгайна,

обусловлено изменением относительной роли зерна и прослойки при переходе через точку превращения, причем «если рассматривать аморфный цемент, как переохлажденную жидкость, то он не должен затрагиваться аллотропическими превращениями... Аллотропическая модификация влияет только на кристаллическое зерно, не меняя свойств аморфного цемента...»

По мнению Розенгайна, в результате аллотропического превращения зерна металла становятся более твердыми и более прочными. Цементирующий же материал оказывается при этом относительно более мягким, нежели зерно. По этой причине для железа или мягкой стали переход от одного типа деформации и разрыва к другому (при имевших в данном исследовании место скоростях деформации) очень резок при температурах порядка 900°.

В дальнейшем¹⁰ (1919 г.) Розенгайн отмечает, что физические свойства тонких аморфных пленок, обволакивающих кристаллические зерна, ответственны за механические свойства поликристалла не только в описанном выше случае межкристаллического разрушения при высоких температурах, но также и при целом ряде других обстоятельств.

При обычных температурах причиной межкристаллической хрупкости может, например, явиться добавление к металлу небольших количеств некоторых примесей. Согласно Розенгайну, этот факт легко объяснить в предположении, что аморфная прослойка, подобно жидкостям, обладает преимущественной по сравнению с кристаллической решеткой зерна способностью растворять посторонние примеси.

Тем самым он отказывается от своего первоначального и, как об этом свидетельствует огромный опытный материал, ложного представления о равномерном распределении примесей между прослойкой и зерном. В упомянутых случаях присутствие примеси в прослойке, по мнению Розенгайна, вызывает понижение его прочности.

С этой же точки зрения прослойка должна являться местонахождением всех растворяющихся в металле газов. В качестве подтверждения Розенгайн ссылается на опыты Андрию и Хольта, посвященные изучению поглощения водорода палладием.

Эти опыты показали, что деформированный, т. е. содержащий, согласно Розенгайну, относительно большее количество «аморфного металла», палладий растворяет значительно большее количество водорода, нежели отожженный материал.

Межкристаллическую прослойку Розенгайн¹¹ считает ответственной также и за явление «самопроизвольного растрескивания» — так называемое «сизон крекинг» некоторых металлических, главным образом латунных, изделий, наблюдающееся при обычных температурах, а также и за разрушение материалов в результате очень длительного воздействия на них малых извне приложенных усилий (последнее явление в настоящее время принято называть ползучестью металла, или «крипом»).

При этом Розенгайн оперирует со следующими опытными фактами.

1. Латунные изделия, подвергавшиеся в процессе их изготовления деформации, по прошествии некоторого промежутка времени, достоящего иногда до нескольких лет, подвергаются спонтанному растрескиванию.

2. В свинцовых покрытиях электрических кабелей после многих лет службы обнаруживаются трещины.

3. Детали котлов из мягкой стали после некоторого времени их эксплуатации внезапно разрушаются.

Сравнительное изучение микрофотографий разрушенных деталей, произведенное Розенгайном, показало, что во всех этих случаях разрыв явно следует границам кристаллических зерен (рис. 4).



Рис. 4

Розенгайн отмечает, что внутренние напряжения в материале неизбежно должны иметь место в первом из упомянутых выше случаев, в остальных же случаях вязкое течение прослойки возникает в результате воздействия на материал внешних условий.

Для того чтобы объяснить то обстоятельство, что подобное межкристаллическое разрушение металлов не наблюдается систематически, Розенгайн предполагает, что в обычных условиях вязкому течению аморфной прослойки препятствует неправильность очертаний границ кристаллических зерен. Все эти явления могут, по его мнению, иметь место лишь тогда, когда в результате предшествующей деформации границы зерен приобрели более или менее правильные, плавные очертания.

Розенгайн одним из первых отмечает как самую возможность наступления межкристаллического разрушения металлов при обычных температурах, так и особую его опасность.

Природа «сизон крекинга» и «крипа», как это мы увидим в дальнейшем, однако, совершенно различна. В настоящее время под явлением «сизон крекинг» обычно подразумевают хрупкое самопроизвольное разрушение материала, являющееся следствием одновременного воздействия внутренних напряжений и корродирующих факторов. Роль последних Розенгайном не отмечена.

§ 4. Опыты Джеффриса

Гипотеза «аморфного цемента» получила широкое распространение среди металлургов, преимущественно английской школы.

К числу сторонников ее следует отнести Джеффриса, Арчера, Деша, Хумфри и многих других. Взгляды их, по существу, ничем не отличаются от представлений, развитых Розенгайном.

Работы Джеффриса¹² (1917—1919 гг.) представляют, однако, некоторый интерес с точки зрения содержащегося в них нового экспериментального материала. В частности, в них приведены результаты изучения механических свойств меди, вольфрама и Армко-железа в интервале температур от температуры жидкого воздуха вплоть до 900—1000°, т. е. захвачена область значительно более низких температур, нежели в опытах Бенгоу и Розенгайна.

На рис. 5 и 6 мы приводим для примера полученные Джеффрисом кривые зависимости прочности отожженных Армко-железа и меди от температуры.

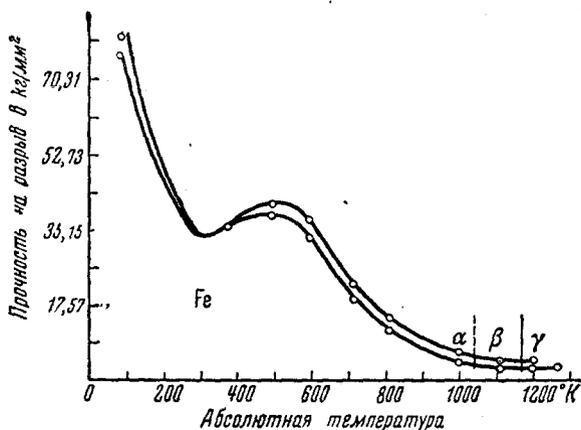


Рис. 5

Подобно Розенгайну, температуру, отвечающую наступлению межкристаллического излома, Джеффрис интерпретирует как температуру, при которой прочность аморфного цемента равна прочности зерна, вводя в применение к ней термин «эквикохезивной» температуры. В настоящее время этот термин является общепринятым.

При анализе полученных им результатов Джеффрис пользуется схематическим изображением относительного поведения прочности аморфной и кристаллической фаз при различных температурах (рис. 7).

В работах Джеффриса особое внимание уделено изучению влияния величины зерна на механические свойства материала.

Путем сопоставления данных о прочности мелко- и крупнозернистых образцов, Джеффрис показал, что при низких температурах мелкозернистый материал является более прочным, при высоких же температурах — менее прочным, нежели материал крупнозернистый.

Эти результаты Джеффрис объясняет относительно большим содержанием аморфной фазы в мелкозернистом материале.

Он отмечает, однако, что для каждого металла существует некоторая определенная температура, при которой изменение раз-

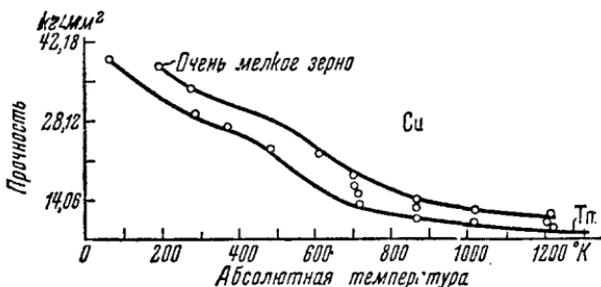


Рис. 6

меров зерна не оказывает влияния на прочность материала. Это может иметь место только в том случае, когда прочность зерна и прослойки одинакова.

Эту температуру Джеффрис отождествляет соответственно с упомянутой выше «эквикохезивной» температурой.

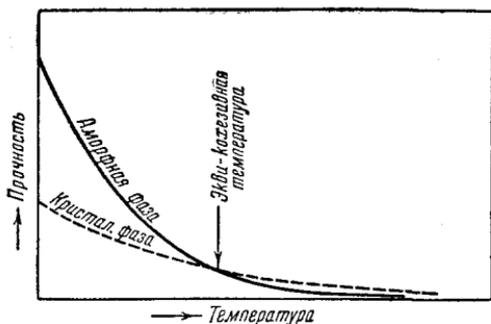


Рис. 7

Значительный интерес представляет также наблюдаемое Джеффрисом явление межкристаллического излома Армко-железа в области температуры жидкого воздуха. Разрушение материала по межкристаллическим прослойкам при низких температурах Джеффрис относит за счет различия коэффициентов сжатия аморфной и кристаллической фаз при разных температурах.

§ 5. Постепенный отказ от теории «аморфного цемента»

Представления Розенгайна о природе межкристаллической прослойки, сформулированные им впервые в 1912 г., насколько об этом

можно судить по следующим его работам, вплоть до 1925 г. не подверглись сколько-нибудь существенным изменениям. В дальнейшем, в результате накопления опытных данных о механических свойствах монокристаллов, Розенгайн несколько модифицирует прежнее понятие «аморфного цемента».

Ссылаясь на рентгенографическое исследование деформированных монокристаллов, показавшее, что при деформации элементарные ячейки кристаллической решетки подвергаются лишь очень незначительным упругим изменениям, Розенгайн¹³ утверждает, что в поликристалле переход от зерна к зерну должен осуществляться посредством «слоя неправильно расположенных атомов». В отличие от аморфного цемента такой слой должен обладать некоторой определенной структурой.

Переход от зерна одной ориентации к зерну другой ориентации, по мнению Розенгайна, мог бы осуществиться лишь одним из двух следующих способов: 1) либо путем постепенного изгиба кристаллической решетки; 2) либо через промежуточный слой неправильно или «аморфно» распределенных атомов.

В первом случае в промежуточной зоне при переходе от одной ячейки решетки к другой должно иметь место постепенное их искажение.

Данные рентгенографического анализа исключают, однако, возможность наличия резких остаточных изменений параметра решетки. Радиус кривизны такой «изогнутой решетки» должен был бы быть весьма большим, т. е. сама переходная зона в случае некоторых взаимных ориентаций зерен — очень широкой.

Розенгайн отмечает, что в случае мелкозернистых металлов, даже при наличии максимально-возможных упругих искажений ячеек, ширина прослойки была бы того же порядка, что и размеры самих зерен.

Опытные данные свидетельствуют, однако, о том, что толщина прослойки обычно очень мала даже по сравнению с наиболее мелкими зернами, что заставляет Розенгайна отказаться от первой модели переходной зоны, основанной на представлении о постепенном искажении решетки.

Принимая вторую возможную модель переходной зоны, он предполагает, что отличие ее от правильной кристаллической решетки заключается в том, что «в слое неправильно расположенных атомов последние будут находиться на самых разнообразных расстояниях друг от друга, вплоть до таких, при которых они практически перестают быть связанными друг с другом. Такая структура весьма сходна со структурой, приписываемой стеклу, хотя происхождение ее совсем иное».

Розенгайн отмечает, далее, что при низких температурах такой слой будет обнаруживать как вязкие, так и упругие свойства, при высоких же температурах он будет вести себя, как вязкая среда, подобная стеклу.

ГЛАВА II. ТЕОРИИ «ПЕРЕХОДНОЙ» ЗОНЫ

§ 6. Представления Гоу

Представления Гоу¹⁴ о структуре межкристаллической прослойки основаны на том соображении, что переход от ориентации какого-либо зерна к ориентациям соседних с ним зерен не может осуществляться путем постепенного изменения постоянной решетки в промежуточной между зернами зоне, так как последняя, повидимому, очень узка.

Принимая во внимание резкое различие ориентаций смежных зерен, Гоу предполагает, что в этой узкой зоне должны иметься искажения, превышающие предельно-допустимые в нормальной кристаллической решетке.

Согласно Гоу, межкристаллическая зона занята большим числом очень маленьких кристаллитов (кристаллических обломков), причем ориентации соседних кристаллитов лишь незначительно отличаются друг от друга. Распределение их в этой зоне таково, что требуемое изменение ориентации при переходе от зерна к зерну достигается «путем суммирования этих малых изменений».

Прослойка, обладающая такой структурой, по мнению Гоу, при обычных температурах должна быть более прочной, нежели кристаллическое зерно. Вследствие наличия искажений решетки между двумя соседними кристаллитами, прослойка должна быть, однако, особенно резко подвержена воздействию температуры. Гоу отмечает, например, что процесс рекристаллизации должен начинаться именно на границах зерен. В качестве подтверждения он ссылается на опытные данные Карпентера.

§ 7. Гипотеза «псевдо-молекул»

Следующий шаг на пути отказа от теории аморфного цемента в ее первоначальной форме принадлежит Дину¹⁵ (1927 и 1936 г.).

В одной из ранних своих работ, озаглавленной «Свойства так называемого аморфного металла», он обсуждает возможность образования аморфного слоя вдоль следов скольжения в деформированном металле. Сопоставляя физические свойства деформированных металлов с соответствующими свойствами металлов в недеформированном состоянии, он приходит к заключению, что представление об аморфном слое, как о переохлажденной жидкости, приводит к ряду противоречий с опытными данными.

Так например, согласно Хиллу¹⁶, деформированный металл обладает повышенной теплоемкостью. Известно, однако, отмечает Дин, что теплоемкость металлов в жидком состоянии меньше теплоемкости твердых металлов. Далее, деформированный металл обладает отрицательной термоэлектродвижущей силой по отношению к недеформированному металлу, в то время как известно, что в случае всех металлов (за исключением висмута) термоэлектродвижущая сила одна и та же как для жидкого, так и для твердого состояния.

Эти факты заставляют Дина утверждать, что «аморфный слой», если он и присутствует, не должен обладать свойствами переохлажденной жидкости. Свойства такого «аморфного» слоя, образующегося на границе следов скольжения в процессе пластической деформации, по мнению Дина, более удовлетворительным образом могут быть объяснены на основе следующих представлений.

При относительном смещении двух частей монокристалла на границе следов скольжения возникают специальные условия: расстояния между соседними атомами превышают нормальное значение постоянной решетки.

Рассматривая возможное поведение электронов при этих условиях, Дин¹⁷ отмечает, что для твердого металла характерно наличие свободных электронов, принадлежащих всему металлу в целом, в то время как в газовой фазе каждый из электронов принадлежит совершенно определенному атому. Если же расстояние между атомами больше постоянной решетки, но меньше нормальных междуатомных расстояний в газе, то: «у отдельных атомов будет наблюдаться тенденция к присваиванию электронов... в результате будет иметь место вынужденное образование молекул (или электрических диполей, согласно последующей терминологии Дина)...»

Наблюдаемые изменения физических свойств металлов при пластической деформации — как-то: упрочнение, повышение теплоемкости и возникновение отрицательной термоэлектродвижущей силы — Дин объясняет наличием таких «псевдо-молекул» вдоль следов скольжения. Увеличение числа псевдо-молекул или диполей в процессе пластической деформации вызывает возрастание сопротивления сдвигу; далее, так как оно связано с уменьшением числа свободных электронов, оно должно сопровождаться понижением электропроводности и появлением отрицательной термоэлектродвижущей силы.

Дин предполагает, что аналогичные условия имеют место также и на границе раздела двух кристаллических зерен, и здесь соседние атомы удалены друг от друга на расстояние, превышающее нормальную постоянную решетки.

Они также образуют при этом «псевдо-молекулы, существованию которых межкристаллическая прослойка обязана своими особыми свойствами».

В одной из дальнейших работ Дин¹⁸ пытается дать непосредственное экспериментальное доказательство существования подобных «псевдо-молекул» на поверхности металла. С этой целью он использует экспериментальные данные о зависимости электрического сопротивления металлических порошков от частоты.

Установлено, что электрическое сопротивление порошкообразной сурьмы имеет резко выраженный минимум при частоте в 50 кц. Дин отмечает, что эта частота может быть интерпретирована, как находящаяся в резонансе с собственной частотой колебаний электрических диполей, длина которых — порядка междуатомных расстояний.

Согласно Дину, поверхность металла покрыта электрическими диполями, закрепленными с одного конца и способными колебаться под действием теплового движения.

Внутри металла (например, вдоль плоскостей скольжения) подобные диполи или псевдо-молекулы должны быть закрепленными с обоих концов.

§ 8. Соображения Хунта

Хунт¹⁹ (1932 г.) пытается построить теорию структуры межкристаллических прослоек, исходя из представлений о процессах, имеющих место при получении металлов путем электролитического осаждения. Основываясь на том факте, что полученный таким способом поликристалл при определенных условиях опыта практически ничем не отличается от поликристалла того же материала, полученного охлаждением расплава, Хунт высказывает следующее утверждение: «нет никаких оснований считать, что прослойки электролитических металлов отличаются от прослоек металла, образовавшегося при затвердевании расплава».

При этом он ссылается на опыты Хунтингтона (1905 г.) и Блюма и Равдона (1923 г.), показавших, что если поверхность катода предварительно тщательно протравлена (с целью удаления с нее следов полировки), то в осаждаемом на ней электролитическим путем слое того же металла зерна представляют собой непосредственное продолжение уже существующих зерен материала катода.

В этом случае процесс осаждения металла из электролита не сопровождается возникновением новых центров кристаллизации, имеет место лишь дальнейший рост зерен подкладки. По утверждению Хунта, между двумя частями получаемого таким способом агрегата кристаллов не обнаруживается никакого различия. Это дает ему повод считать, что характер распределения частиц в межкристаллической прослойке литых и электролитических металлов должен быть, в основном, одним и тем же.

Обсуждая гипотезу «аморфного цемента» Бенгоу и Розенгайна, Хунт приходит к заключению о ее несостоятельности в применении к межкристаллической прослойке поликристаллов, полученных путем электролитического осаждения.

«Трудно представить себе, — пишет он, — создание аморфного материала при медленном и упорядоченном процессе электроосаждения, когда осаждающиеся ионы имеют достаточное количество времени, чтобы занять равновесные положения».

Хунт предлагает следующий механизм образования электролитических металлов. Металлические ионы диффундируют через электролит к катоду и осаждаются на его поверхности. В качестве предварительной стадии образования решетки на поверхности катода создается адсорбированный слой металлических ионов. Рост кристалла, согласно Хунту, осуществляется прерывным путем, он идет слоями или двухмерными решетками. Потеря ионами своих зарядок происходит одновременно с процессом образования кристаллической решетки.

Примеси, присутствующие в электролите, — посторонние катионы, молекулы и коллоидные частицы — будут оказывать влияние на процесс кристаллизации, входя в адсорбированный на поверхности катода слой. Они не будут внедряться в кристаллическую решетку. Хунт рассматривает их, как «остающиеся в адсорбированном состоянии или в виде молекул, колеблющихся между положениями минимума потенциальной энергии в двух соседних решетках».

Межкристаллическая прослойка обязательно должна, таким образом, содержать различного рода посторонние включения. В этом отношении взгляды Хунта близки к представлениям Тамманна, согласно которому прослойка в литых металлах состоит исключительно из примесей.

Свои представления о механизме электролитического осаждения металлов Хунт иллюстрирует наглядной схемой, приведенной на рис. 8.

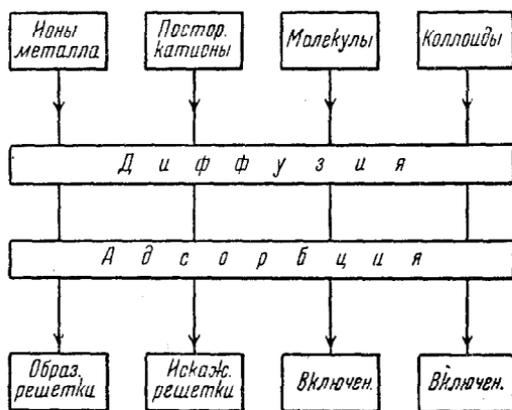


Рис. 8

В случае химически чистых металлов межкристаллическая прослойка должна была бы представлять собой: «слой ориентированных металлических ионов, напоминающий во всех отношениях адсорбированный слой, связывающий две различно ориентированных решетки».

Переходя к рассмотрению структуры металлов, получаемых обычным путем кристаллизации из расплава, Хунт, на основании соображений, изложенных в самом начале настоящего параграфа, предполагает, что и в этом случае межкристаллическая прослойка состоит из ориентированного слоя ионов, колеблющихся между положениями равновесия, отвечающими двум соседним решеткам.

Хунт отмечает, однако, следующее (здесь с нашей точки зрения существенное) различие в поведении литых и электролитических металлов: в случае металлов, полученных из расплава, рекристаллизация наблюдается только при нагревании предварительно проде-

формированного материала, электролитические же металлы подвергаются рекристаллизации при нагревании также и без предшествующего наклёна.

Гипотеза Хунта заслуживает некоторого внимания в связи с тем, что она является единственной попыткой построения теории структуры межкристаллической прослойки на основе представлений о механизме процессов, сопровождающих электролитическое осаждение металлов.

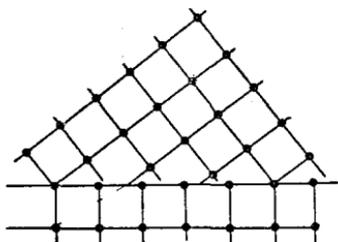


Рис. 9

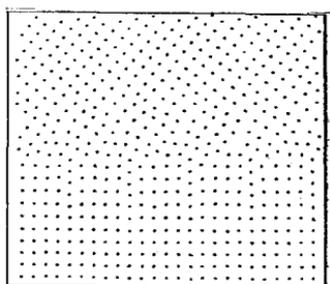


Рис. 10

§ 9. «Переходная зона» Харгривса и Хилла

В отличие от авторов теорий «аморфного цемента» Харгривс и Хилл²⁰ считают, что межкристаллическая прослойка обладает совершенно определенной структурой. Они предполагают, что в пространстве между кристаллическими зёрнами атомы расположены вполне определенным образом, каждый из них занимает при этом некоторое равновесное положение. Данной относительной ориентации двух зёрен и данному положению границы отвечает некоторый однозначный способ распределения атомов, характеризующийся наименьшим возможным при этих условиях значением потенциальной энергии. Межкристаллическую прослойку такой структуры Харгривс и Хилл называют «переходной зоной».

В качестве возможной модели образования такой зоны они рассматривают тот случай, когда друг с другом граничат две решетки простой кубической системы, причем границей одной из них является грань куба. При этом они исследуют такие взаимные ориентации двух кубических решеток, при которых некоторые атомы принадлежали бы обеим решеткам одновременно. Одна из таких возможностей — тот случай, когда общим является каждый пятый атом границы. Угол между кристаллическими зёрнами, как это следует из рис. 9, составляет в этом случае $36^{\circ}50'$.

Харгривс и Хилл полагают, что в реальной межкристаллической прослойке атомы, отвечающие точкам совпадения решеток двух соседних зёрен, должны быть не слишком удалены от своих нормальных равновесных положений. Промежуточные же атомы не

могут остаться в исходных положениях равновесия, они должны перегруппироваться, при этом установится новое распределение, повторяющееся через каждые 5 атомов.

В качестве иллюстрации Харгрэвс и Хилл дают схему окончательного распределения атомов в переходной зоне, приведенную на рис. 10.

Углы взаимной ориентации двух соседних зерен, при которых они обладают общими атомами, определяются формулой:

$$\theta^0 = \arccos \frac{2n}{n^2 + 1}, \quad (1)$$

где n — любое нечетное число.

Харгрэвс и Хилл полагают, что при промежуточных взаимных ориентациях зерен распределение атомов в прослойке будет являться промежуточным по отношению к распределениям, отвечающим двум соседним значениям углов, определяемых формулой (1).

Эти представления о структуре переходной зоны Харгрэвс и Хилл считают справедливыми также и в случае других типов решетки, а также и тогда, когда постоянные решетки двух соседних зерен отличны друг от друга (эвтектики). Они отмечают, что в последнем случае переходная зона должна располагаться преимущественно в решетке более мягкого металла.

Коль скоро межкристаллической прослойке присуща определенная структура, она должна обладать также и определенным пределом упругости.

Харгрэвс и Хилл полагают, что как только последний превзойден, то в результате пластического течения середина прослойки переходит в аморфное состояние. Толщина аморфной части прослойки при этом тем больше, чем больше степень пластической деформации материала. Самую возможность существования аморфной фазы металла, а также представления Бейльби о возникновении такой фазы в процессе деформации металлов они ставят вне всякого сомнения.

Свойства такой аморфной среды Харгрэвс и Хилл полностью отождествляют со свойствами «аморфного цемента» Розенгайна, считая ее подобной вязкой переохлажденной жидкости.

По обеим сторонам аморфного слоя сохраняются, однако, переходные зоны описанной выше структуры, внедряющиеся постепенно в соответствующее кристаллическое зерно. Вследствие их наличия межкристаллическая прослойка Харгрэвса и Хилла должна обладать свойствами, отличными от свойств чисто аморфной прослойки Бенгоу и Розенгайна.

Авторы отмечают, что: 1) так как переходная зона обладает определенной структурой, она должна захватываться аллотропическими превращениями; 2) в процессе отжига переходные зоны, находящиеся по обе стороны аморфного слоя, могут срастаться друг с другом за счет этого слоя, что должно привести к постепенному восстановлению «нормальной» переходной зоны, отвечающей не дефор-

мированному состоянию. Коль скоро такое восстановление осуществилось, «наличие остаточных напряжений в зернах будет приводить к миграции границы. Рост зерна будет идти путем переползания переходной зоны». Граница должна перемещаться в направлении роста; при этом за счет напряженной решетки будет образовываться решетка ненапряженная.

Харгревс и Хилл предполагают, что, помимо того, в самом аморфном слое может идти рекристаллизация путем образования в нем новых зерен. Первый механизм рекристаллизации — путем миграции границы — они считают наиболее вероятным, ссылаясь при этом на опыты Карпентера и Элам.

Одним из основных преимуществ своей теории по сравнению с теориями Розенгайна и Гоу Харгревс и Хилл считают то обстоятельство, что она дает механизм перемещения границ зерен, в то время как с точки зрения последних он остается открытым.

Сами они отмечают при этом, однако, что все их рассуждения о природе рекристаллизации в поликристаллах основаны на представлении о том, что при механической обработке материала решетка зерна остается более или менее нетронутой.

Это, как мы знаем, не отвечает действительности.

§ 10. Теория « ω -фазы»

Одна из современных теорий строения межкристаллической прослойки, принадлежащая Майеру²¹, основывается на опытных данных об изменении параметра кристаллической решетки в результате механической обработки материала.

Изучая рентгенограммы прокатной меди, Вуд²² путем сравнительного фотометрирования дебаевских линий установил, что механическая обработка приводит к искажению, а именно — к увеличению постоянной решетки материала. Вуд считает, что это искажение распределяется неравномерно по объему кристаллической решетки: для $\frac{15}{16}$ материала отношение изменения постоянной решетки к ее исходному значению

$$\frac{\delta d}{d} = 2,8 \cdot 10^{-4},$$

для остальной же части материала

$$\frac{\delta d}{d} = 16,7 \cdot 10^{-4}.$$

Основываясь на этих данных, свидетельствующих о физической неоднородности деформированных металлов, Майер считает, что последняя может быть объяснена наиболее простым способом, если мы предположим, что в результате деформации часть металла вдоль плоскостей скольжения переходит в новую фазу.

Этой фазе он дает специальное название « ω -фазы».

Обсуждая возможные свойства ω -фазы, Майер отмечает, что если бы атомы, принадлежащие к этой фазе, находились на больших расстояниях друг от друга, нежели в нормальной решетке (как это предполагает Дин), то она обладала бы пониженной по сравнению с обычным материалом плотностью. Образование менее плотной фазы — ω -фазы — в деформированном материале должно было бы, однако, вызвать упругое сжатие основной, незатронутой деформацией, части решетки.

Согласно данным Вуда, кристаллическая решетка в результате деформации оказывается, однако, растянутой, а не сжатой.

Майер приходит, в связи с этим, к заключению, что «атомы в ω -фазе упакованы плотнее, нежели в нормальной решетке».

Появление более плотной ω -фазы компенсируется растяжением основной массы металла, которое и констатируется рентгенографически; именно оно обуславливает понижение плотности материала в целом, сопровождающее обычно механическую обработку изделий.

Эти представления о структуре следов скольжения в деформированном металле Майер переносит безоговорочно также и на межкристаллическую прослойку поликристаллов.

По Майеру: «поликристаллический агрегат состоит из двух фаз, одна из них — решетка, искажения которой не превышают предела упругости, вторая — межкристаллическая фаза с более плотной упаковкой атомов».

Майер отмечает, что его взгляды существенно отличаются от взглядов Бейльби и других сторонников теории «аморфного цемента»: «аморфный цемент» должен был бы обладать пониженной по сравнению с нормальной кристаллической решеткой плотностью.

Рассматривая возможные причины возникновения ω -фазы на границах зерен, а также вдоль плоскостей скольжения, Майер вводит гипотезу «идемсорбции». Под «идемсорбцией» он подразумевает «адсорбцию на кристаллической поверхности слоя атомов или молекул того же сорта, что и решетка. Этот слой обладает меньшей степенью кристаллографической симметрии, нежели нормальная решетка».

ω -фазу Майер представляет себе, таким образом, как адсорбированный слой, обладающий повышенной плотностью. Он отмечает, однако, что только часть ω -фазы может находиться в адсорбированном состоянии, так как «способность данного агрегата кристаллов к адсорбции должна быть определенным образом ограниченной».

Теория Майера, как это и сам он отмечает, ближе всего к изложенным выше представлениям Дина.

§ 11. Представления Тамманна

Нарушая историческую последовательность изложения, мы остановимся теперь на представлениях Тамманна²³ о природе межкристаллической прослойки. Они стоят несколько особняком от остальных гипотез в том отношении, что автор их совершенно не зани-

мается рассмотрением общего вопроса о характере распределения частиц на границе двух зерен. Взгляды его основаны, тем не менее, на значительно более последовательном анализе весьма обширного экспериментального материала о свойствах поликристаллического состояния, нежели взгляды большинства остальных исследователей.

Образование в металлах новой фазы вообще и, в частности, аморфной фазы Тамманн считает весьма мало вероятным, являясь, таким образом, противником теории «аморфного цемента».

На основании опытных данных он приходит, однако, к заключению, что в технических металлах зерна разделены «промежуточным веществом» («Zwischensubstanz»), присутствующим в виде «очень тонкой неметаллической пленки». Эту пленку ему удавалось выделить непосредственно из поликристаллических образцов некоторых металлов (Cd, Zn, Fe, Wo, Cu, Pb) путем растворения их в специально подобранных химических реагентах. На подробном рассмотрении этих опытов мы остановимся в следующей главе. Здесь мы отметим лишь, что при этом растворялись зерна металла, после чего оставался межкристаллический скелет, форма ячеек которого точно отвечала форме растворившихся зерен.

Оставшаяся после растворения пленка, в свою очередь, как показал Тамманн, может быть растворена некоторыми другими реагентами (так например, в случае кадмия — частично соляной кислотой, частично плавиковой кислотой). Это свидетельствует о том, что межкристаллическая пленка состоит из неметаллических примесей: растворимость ее в соляной кислоте указывает на присутствие в ней окислов, растворимость в плавиковой кислоте — на присутствие силикатов.

При кристаллизации металла примеси, неизбежно присутствующие в расплаве, распределяются следующим образом: часть примесей, преимущественно металлических, растворяется внутри зерна, такие же примеси, как например: окислы, силикаты, сульфиды, фосфиды, карбиды и нитриды, слабо растворяющиеся в кристаллическом зерне, согласно представлениям Тамманна, оттесняются к границам зерен, образуя вышеупомянутое «межкристаллическое вещество».

Пленки, получавшиеся Тамманном, были прозрачными. Отсюда он делает заключение, что для исследованных им металлов, верхний предел толщины пленки — 1 000 атомных слоев.

Межкристаллическая пленка разобцает зерна и препятствует их росту; в технических металлах вследствие ее присутствия одно лишь повышение температуры без предшествующей деформации не может привести к рекристаллизации материала. Согласно Тамманну, рекристаллизация металла может иметь место лишь в том случае, когда в результате частичных разрывов пленки примесей, зерна приходят в непосредственный контакт друг с другом. Последний может быть осуществлен практически путем деформации металла прокаткой, вальцовкой и т. д.

«При деформации разрывается оболочка межкристаллического вещества, окружающая кристаллиты; последние приходят в непо-

средственное соприкосновение. В местах их соприкосновения начинается смещение границ или возникают новые зерна. Чем меньше таких мест кристаллизации, тем крупнее будет зерно».

Эти представления Тамманна подтвердились в результате детального изучения пленок, остающихся после растворения деформированных и недоформированных металлов.

Межкристаллический скелет, выделенный из поликристаллов, полученных путем охлаждения расплава или же подвергавшегося кристаллизации агрегата, представляет собой, как это уже было отмечено выше, сплошную сетку. Межкристаллическая пленка, полученная Тамманом в результате растворения пластинки прокаленного металла, уже не обладает, однако, исходной ячеистой структурой. Вся прослойка разорвана и кусочки ее ориентированы в направлении вальцовки.

Итак, согласно Тамману, два кристаллических зерна, приведенные в непосредственное соприкосновение друг с другом, не могут находиться в равновесии, они поедают друг друга, объединяясь в одно зерно.

Отсюда следует, что чем чище расплав, тем крупнее должны быть зерна получаемого из него металла, что подтверждается экспериментально. «Если бы можно было полностью удалить примеси, — пишет Тамман, — то возможно было бы получение монокристаллов металла любых размеров».

Отсюда можно сделать естественный вывод, что абсолютно чистые металлы вообще не могли бы существовать в виде поликристаллов. На практике все, даже так называемые «химически чистые» металлы, содержат, однако, некоторое количество примесей. Доля последних обычно не ниже 10^{-6} . Тамман предполагает, что одноатомная прослойка примесей уже способна предотвратить поедание зерен друг другом.

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ МЕЖКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОСЛОЕК

§ 12. Выделение межкристаллической прослойки

На протяжении последних десятилетий рядом исследователей предпринимались попытки непосредственного экспериментального доказательства существования межкристаллической прослойки путем выделения ее из поликристаллического агрегата методом растворения зерен. Успешные систематические исследования в этом направлении, как было уже упомянуто выше, принадлежат Тамману.

Особенность методики последнего заключается в применении прозрачных растворителей, что дает возможность наблюдать за всеми изменениями, имеющими место в процессе растворения, а также в подборе таких растворителей, воздействие которых, по возможности, не сопровождалось бы выделением пузырьков газа, способных разрушить тонкую межкристаллическую пленку. Для уменьшения скорости образования пузырьков газа тигель с раствором погружается в лед.

В одной из первых работ Тамманна²⁴ описаны следующие опыты. Пластинка кадмия (Кальбаум) толщиной 0,1—0,2 мм растворялась в 50% растворе азотнокислого аммония (NH_4NO_3). В процессе растворения под микроскопом можно было наблюдать непосредственно постепенное разьедание зерен. По прошествии нескольких секунд от начала растворения на дне стеклянной чашечки оставалась лишь тончайшая пленка; тщательные исследования показали, что она обладает ясно выраженной ячеистой структурой.

При растворении пластины кадмия в более слабом растворе NH_4NO_3 (25%) удавалось совершенно избежать образования пузырьков газа; оставшаяся при этом пленка плотно приставала ко дну тигля, что давало возможность слить с нее раствор и промыть ее водой. Воздействуя на оставшуюся пленку различными реагентами, можно было получить некоторые сведения о ее химическом составе.

Оказалось, что большая часть пленки растворяется в соляной кислоте, остаток ее растворим в плавиковой кислоте. Как уже было отмечено выше (§ 11), это указывает на присутствие в пленке окислов и силикатов.

Если подвергнуть кадмий очистке путем перегонки в вакууме, то остающаяся после его растворения пленка оказывается значительно более тонкой, нежели в предыдущем случае. По своей массе она составляет лишь 0,05 общего количества перегнанного кадмия.

После вторичной перегонки в результате растворения остаются отдельные нити и обрывки пленки, иногда они столь тонки, что становятся невидимыми и о присутствии их можно судить лишь по внезапному торможению движения пузырьков воздуха. Единой сетки, обладающей сотообразной структурой, в этом случае уже не получается. Возгонка кадмия приводит, таким образом, к значительному уменьшению относительной доли материала прослойки.

При растворении цинка в NH_4NO_3 пленка прослойки оказывается скрытой осадком гидрата окиси цинка, образующегося в процессе растворения. В результате добавления нескольких капель насыщенного раствора аммиака этот осадок растворяется, обнаруживается сотообразная сетка прослойки.

В одной из следующих работ Тамманном²⁵ с сотрудниками было проведено изучение характера распределения примесей свинца, висмута, олова и сурьмы в поликристаллах кадмия и меди.

С этой целью к жидкому расплаву металла добавлялись различные вполне определенные количества примесей. После затвердевания металла из него путем вальцовки изготовлялись тонкие пластинки; пленка прослойки, получавшаяся описанным выше методом растворения зерен, изучалась под микроскопом (при 30-кратном увеличении).

В результате растворения в 50% растворе NH_4NO_3 пластинок кадмия, к расплаву которого были добавлены соответственно висмут, свинец, олово и сурьма в количествах 0,1, 0,005 и 0,002% оставались обрывки пленки в виде отдельных темных полосок. При дальнейшем уменьшении количества примесей (0,01%) пленку в большинстве случаев выделить не удавалось. При нагревании пла-

стинки кадмия присутствие пленки удавалось, однако, обнаружить даже и при содержании в металле 0,01% олова.

По выражению Тамманна, при нагревании кадмия до температуры, лежащей выше температуры плавления эвтектики кадмий — примесь, последняя «обволакивает» зерна и после их растворения остается в виде более крупных, нежели в предыдущем случае, частиц. Сплошной сетки пленки Тамманн в этом случае все же, повидимому, не наблюдал.

Тамманн отмечает, что данная методика является очень чувствительной для обнаружения присутствия малых количеств различных примесей в поликристаллах.

Аналогичному исследованию были подвергнуты также и поликристаллы меди. В результате растворения пластинки чистой вальцованной меди в разбавленном (7,5%) растворе надсернистого аммония оставалось лишь несколько (10—20) очень мелких крупинок нерастворившегося материала. Если к расплаву меди был добавлен 1% сурьмы, то после растворения нагретой до 950° (температура плавления эвтектики медь — сурьма — 650°) пластинки меди оставалась неповрежденная шкурка прослойки. При содержании 0,1% сурьмы в результате растворения получались лишь обрывки сетки. При уменьшении количества сурьмы до 0,01% осадок, остающийся после растворения, уже нельзя отличить от осадка, получаемого в случае чистой меди.

При добавлении висмута в количестве 1 и 0,1% сплошной сетки прослойки получить не удавалось.

При содержании 0,1% свинца после растворения остается белая пленка, состоящая из $PbSO_4$.

При растворении электролитического железа²⁶ в 15% растворе надсернистого аммония оставался едва заметный осадок в виде 15—20 серых крупинок. Если, однако, электролитическое железо переплавить в кварцевой трубке, то после его растворения получается сплошная светлосерая сетка прослойки. По мнению Тамманна, ее появление обусловлено проникновением в металл силикатов из стенок трубки.

В случае железа образование сплошной сетки прослойки наблюдается при значительно меньшем содержании примесей, нежели в описанных выше опытах с кадмием и медью. Так, например, оно имеет место уже в присутствии 0,1% FeS, либо 0,1% Sn, либо 0,1% Sb; включения FeS, Sb или же Sn ориентированы при этом в направлении вальцовки, как это показано на рис. 11.

Пользуясь этим методом, Тамманну удавалось обнаружить присутствие в железе 0,002% FeS, 0,05—0,02% Al, 0,05% Sb, 0,02% Sn и 0,001% силикатов.

Особо интересные результаты получаются при добавлении к железу алюминия. После растворения пластинки железа с содержанием 0,1% Al остается серая сетка, содержащая отдельные волокна глинозема, ориентированные в направлении вальцовки. Если пластинку нагреть до 1050°, то остающаяся после ее растворения пленка оказывается распавшейся на отдельные области, связанные

друг с другом прозрачными прослойками (рис. 12). Последние состоят из Al_2O_3 , образовавшегося в результате окисления алюминия, растворенного первоначально в зернах металла.

Известно, что железо, полученное путем алюминотермии, нельзя подвергать холодной обработке; при ковке такое железо рассыпается, обнаруживая межкристаллический излом.



Рис. 11

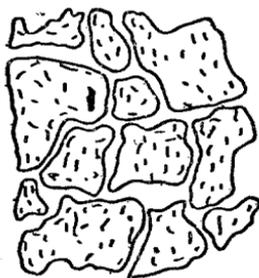


Рис. 12

Этот факт становится понятным в связи с описанной выше структурой межкристаллической прослойки железа, содержащего примеси алюминия. Уже в своей работе 1922 г. Таммани отмечает, что хрупкость железа обусловлена в этом случае не содержанием в нем металлического алюминия, но присутствием Al_2O_3 . Последний частично образует межкристаллическую оболочку, разделяющую зерна Fe, частично же содержится внутри зерен в виде мелких кристаллов корунда. Описанные выше опыты Тамманна, подтверждающие справедливость этих соображений, были проведены им значительно позднее (в 1928 г.).

В случае различных сортов свинца²⁷, содержащих небольшие количества металлических примесей, также удавалось выделить межкристаллическую пленку.

Перераспределение примесей при нагревании. Мы уже упоминали о том, что в случае опытов с кадмием, медью и железом предварительный прогрев образцов приводит к увеличению относительной доли межкристаллического вещества. Таммани считает, что если образец нагрет до температуры, превышающей температуру плавления содержащихся в нем эвтектик, образованных примесями, то жидкая эвтектика распространяется вокруг зерен вдоль их границ, образуя более или менее непрерывную (а при некоторых условиях сплошную) пленку межкристаллической прослойки.

В связи с этим нагревание деформированных образцов приводит к восстановлению разорванной в процессе деформации прослойки; способность материала к рекристаллизации при этом исчезает вследствие устранения непосредственного контакта между зернами.

Влияние нагревания на характер распределения примесей между зерном и прослойкой было изучено Тамманом²⁸ в случае кадмия, содержащего 0,1% Sn, а также кадмия, содержащего 0,1% Pb. Температура плавления эвтектики Cd—Sn равна 170°, эвтектики Cd—Pb—250°.

При нагревании Cd + 0,1% Sn до 150° в сетке прослойки, остающейся после растворения, частички Sn (черные точки) встречаются как внутри зерен Cd, так и на границах последних. При нагревании до 165° и выше зернышки Sn почти полностью покидают зерна Cd, сосредоточиваясь на их границах.

В случае Cd + 0,1% Pb при повышении температуры выше 250° также наблюдается постепенное перераспределение примеси.

«Обволакивание» зерен жидкими эвтектиками Тамманн наблюдал также и в случае Fe + 0,1% FeS, Fe + 0,1% Sb и Fe + 0,1% Sn при нагревании образцов до соответствующих температур.

На строение межкристаллической пленки резкое влияние оказывает также скорость охлаждения расплава. В случае быстрого охлаждения металлов сплошной межкристаллической пленки Тамманну получить не удавалось, при медленном охлаждении расплава межкристаллическая пленка, остающаяся после растворения, представляла собой сплошную сетку.

Опыты Куцельнига. Исследования Тамманна были продолжены Куцельнигом²⁹. Последний, растворяя чистую оловянную фольгу в 10% растворе хлорного железа, в качестве остатка получил желтовато-белую пленку межкристаллического вещества, обладающую сетчатой структурой. В качестве растворителя олова оказалось возможным применять также и насыщенный раствор пинкзальца ($\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$) в спирту; растворение в последнем идет, однако, значительно медленнее.

Выделенная пленка растворяется в соляной кислоте и не растворяется в азотной кислоте. Раствор пленки в соляной кислоте дал положительную реакцию на присутствие атомов, а также ионов Sn.

Принимая во внимание хорошую растворимость большинства металлов в хлорном железе, Куцельниг отмечает, что в оставшейся пленке едва ли могут присутствовать посторонние металлы; она состоит, по его мнению, в основном из неметаллических соединений, содержащих олово.

Куцельниг определил, далее, процентное содержание межкристаллического вещества в оловянной фольге. С этой целью 10 г фольги было растворено в 600 см³ 10% раствора хлорного железа. Раствор профильтровывался в фарфоровом тигельке через фарфоровый фильтр. После тщательного промывания осадка тигель с фильтром прокалялись вплоть до прекращения потери в весе. Взвешивание показало, что вес остатка равен 1,76 мг, т. е. составляет 0,0176% исходного материала.

Сам Куцельниг отмечает, однако, что этот опыт был поставлен недостаточно тщательно, осадок содержал, по видимому, следы железа, попавшего в него из растворителя.

§ 13. Выявление границ зерен путем травления

Если полированную поверхность металлического образца слегка смочить раствором кислоты или же каким-нибудь другим травящим составом, то по прошествии нескольких секунд под микроскопом ясно обозначается сетка, обладающая правильной ячеистой структурой. Черные линии, образующие контуры отдельных ячеек, следуют при этом границам кристаллических зерен. На рис. 13 приведена микрофотография поверхности образца Al, подвергнутой травлению (увеличение в 150 раз)¹⁾.

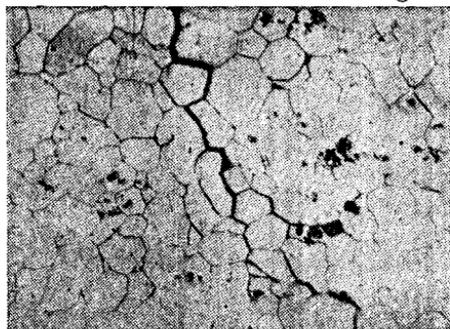


Рис. 13

Травление поверхности металла кислотами, а также некоторыми другими реагентами является одним из наиболее распространенных методов выявления зернистой структуры металла. Оно дает возможность судить о форме и о крупности зерна.

То обстоятельство, что контуры зерен становятся

видимыми, свидетельствует о неодинаковом характере рассеяния света отдельными участками подвергнутой травлению поверхности. Отсюда можно сделать заключение, что при травлении растворение различных участков поверхности поликристалла осуществляется с неодинаковой скоростью.

Для понимания природы поликристаллического состояния весьма существенный интерес представляет выяснение вопроса о том, какому именно из элементов поликристалла — межкристаллической прослойке или же кристаллическому зерну — свойственна преимущественная растворимость.

Наблюдаемая под микроскопом картина такова, как если бы на гладкой полированной поверхности металла образовались канавки, следующие контурам кристаллических зерен. На этом основании можно было бы заключить, что вещество прослойки растворяется быстрее, нежели кристаллическое зерно.

Хатфильдом³⁰ были поставлены специальные опыты для выявления относительной способности зерна и прослойки к травимости.

Полированные поверхности образцов сварочного железа подвергались травлению слабым раствором (20%) азотной кислоты. Микроскопическое исследование показало, что границы зерен очень резко очерчены; кристаллические зерна расположены при этом, однако, на различных уровнях, образуя террасы. На рис. 14 приведена микрофотография сечения образца, перпендикулярного пло-

¹⁾ В середине микрофотографии образца, подвергнувшегося растяжению, видна межкристаллическая трещина, возникшая в результате «пережога» материала при термической обработке.

скости протравленного шлифа. На ней ясно виден ступенчатый характер рельефа поверхности.

Аналогичные результаты были получены также и при травлении образца железа в течение семи дней слабыми растворами (0,02% и 0,50%) серной кислоты.

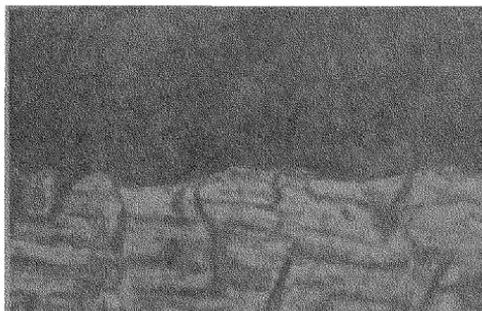


Рис. 14

На основании микроскопического исследования поперечных шлифов Хатфилд приходит к заключению, что в местах стыков зерен друг с другом отсутствуют какие бы то ни было углубления.

Полученные им данные он рассматривает, как доказательство отсутствия преимущественного растворения материала межкристаллической прослойки; эффект выявления границ зерен при травлении он полностью относит за счет растворения неодинаково ориентированных зерен на различную глубину, приводящего к образованию ступенек на поверхности шлифа.

Травление поверхности латуни слабыми растворами надсернистого аммония (0,02 и 0,50%) в течение семи дней, а также серебра — 10% раствором хромовой кислоты привело к аналогичным результатам. В случае серебра расположение зерен на различных уровнях проявляется особенно резко.

На рис. 15 приведена сильно увеличенная (в 500 раз) микрофотография границы между двумя зернами серебра. Можно было бы думать, что вся темная полоса отвечает более резко протравленной межкристаллической прослойке. Согласно Хатфилду, истинной границей зерен в этом случае следует, однако, считать линию *CD*, темная же область является, по его мнению, лишь тенью от выступа кристаллов *B* над кристаллом *A*.

Подобное объяснение происхождения темных контуров границ зерен, наблюдаемых на микрофотографиях, и в настоящее время является весьма распространенным среди металлографов. С этой точки зрения совершенно необъяснимым остается, однако, тот широко известный факт, что в процессе травле-

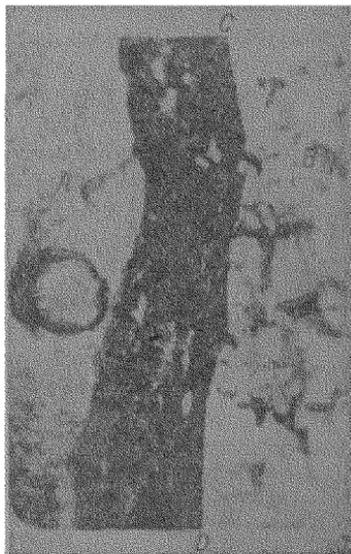


Рис. 15

ния в первую очередь выявляются обычно границы зерен, структурные же характеристики самого зерна обнаруживаются значительно позднее.

Помимо того, при травлении слабо концентрированными растворами становятся видимыми лишь внешние очертания зерен, само зерно при этом остается бесцветным. Появление различных оттенков зерен, обусловленное неодинаковой растворимостью отдельных кристаллических граней, наблюдается лишь при применении значительно более концентрированных травителей.

Эти факты, лежащие в основе современных приемов обработки металлографических шлифов, несомненно свидетельствуют о более быстром растворении материала по межкристаллической прослойке.

Сравнительно недавно (1937 г.) Мак-Карти³¹ произвел микроскопическое исследование поверхностей стальных образцов, подвергавшихся травлению однопроцентным раствором азотной кислоты в спирту в течение различных промежутков времени.

Если слегка протравить поверхность шлифа таким составом, то никакого различия между двумя компонентами стали—ферритом и цементитом—не обнаруживается, границы же зерен выявляются достаточно четко. При более длительном воздействии травителя зерна феррита приобретают более темную окраску, нежели зерна цементита.

Мак-Карти приводит также микрофотографии, характеризующие структуру сферодизированного цементита. Границы зерен становятся видимыми уже по прошествии 10 сек. от начала травления, различие же между ферритом и цементитом обнаруживается только по истечении 30 сек.

На рис. 16 мы приводим серию микрофотографий, полученных Мак-Карти при травлении малоуглеродистой стали. Фотография

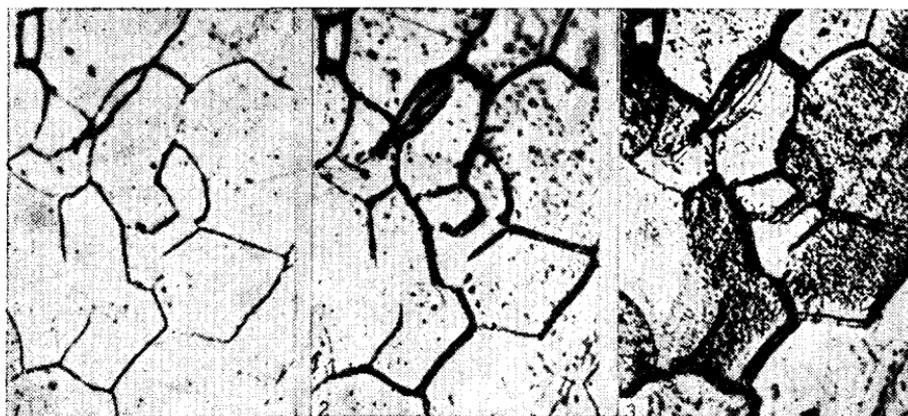


Рис. 16

№ 1 снята через 10 сек. после начала травления, № 2 — через 30 сек., № 3 по прошествии 1 мин. и 30 сек. (увеличение в 1 000 раз). Фотография № 2 свидетельствует о том, что более длительное травление приводит к расширению темных линий вдоль границ зерен. Мак-Карти отмечает, что при дальнейшем травлении средние участки темных контуров некоторых зерен начинают светлеть в результате полного растворения прослойки вплоть до поверхности лежащего под нею зерна. Образование таких светлых пятен можно заметить на фотографии № 3, где уже начинает обнаруживаться различие ориентаций отдельных зерен.

Схема, приведенная на рис. 17, иллюстрирует процесс постепен-



Рис. 17

ного травления границы двух зерен, в результате которого обнажается нижележащее зерно (по Мак-Карти). Опыты Мак-Карти лишней раз свидетельствуют о преимущественной растворимости межкристаллической прослойки.

Обнаруженные Хатфилдом эффекты, связанные с образованием ступенчатого рельефа на протравленной поверхности, несомненно также должны иметь место на определенной (более поздней) стадии травления.

Вопрос о том — обусловлена ли повышенная растворимость межкристаллической прослойки особой ее структурой, отличной от структуры зерна, или же присутствием в ней посторонних примесей — остается, однако, открытым.

§ 14. Данные о плотности межкристаллической прослойки

Авторы различных теорий межкристаллической прослойки в первую очередь утверждают обычно, что плотность прослойки отлична от плотности кристаллического зерна. При этом сторонники гипотезы «аморфного цемента» считают, что прослойка должна обладать пониженной по отношению к зерну плотностью. Согласно Майеру, межкристаллическая прослойка, напротив, представляет собой более плотную по сравнению с зерном « ω -фазу».

Непосредственный ответ на этот вопрос мог бы быть получен путем сопоставления плотностей моно- и поликристаллических образцов одного и того же материала.

Согласно данным Хансона и Виллера³², плотность поликристаллического алюминия равна 2,7091, плотность монокристаллов алюминия — 2,7087. Точность измерений плотности в этой работе

не превышала, однако, 0,001, что не дает нам права сделать какие-либо определенные заключения на основании этих цифр.

В работе Закса и Шойн³³ приведены следующие данные о плотности моно- и поликристаллов латуни (с содержанием 91% Cu по весу) (табл. 3):

Таблица 3

Материал	Состояние	Плотность
Монокристалл	Затвердевший из расплава (пористый)	8,8042±0,0014
»	Сжатый на 70% (поры закрыты)	8,8154±0,0014
»	Сжатый, отожженный 2 часа при 600°	8,8154±0,0014
Поликристалл	Отожженный 2 часа при 500°	8,7918±0,0008

Значительно более точное определение плотности моно- и поликристаллических образцов было недавно осуществлено Майером для меди. Плотность монокристалла меди оказалась при этом равной 8,95285. Для сравнения Майер измерил плотность двух поликристаллических образцов меди, изготовленных следующим образом: медь расплавлялась в графитовом тигле в вакууме 10^{-3} мм, затем температура расплава медленно повышалась до 1150° , поддерживалась в течение 1 часа и понижалась за 3 часа до 1050° . Один из образцов затвердевал в вакууме, второй — в атмосфере гелия (под давлением 4 кг). Плотность первого образца оказалась равной 8,94153, второго — 8,94331.

Майер²¹ изучал, далее, влияние различных видов механической обработки на плотность поликристаллов меди. При этом он показал, что в зависимости от типа деформации и условий отжига может иметь место как понижение, так и повышение плотности образца. Во всех случаях плотность монокристалла, однако, значительно выше плотности поликристаллических образцов. На рис. 18 приведена кривая зависимости плотности материала от степени уменьшения поперечных размеров образца. Верхняя прямая отвечает плотности монокристалла.

Приведенных здесь данных конечно не достаточно для того, чтобы сделать окончательные выводы о соотношении между плотностью поли- и монокристаллов.

К сожалению, нам не удалось, однако, обнаружить таких работ, в которых были бы произведены измерения плотности моно- и поликристаллических образцов одного и того же материала.

Тщательность опытов Майера не оставляет, однако, сомнений.

Данные Майера, а также аналогичные результаты Закса и Шойи можно все же, по видимому, рассматривать, как указание на то, что наличие межкристаллической прослойки, характерное для поликристаллического состояния, обуславливает понижение плотности агрегата

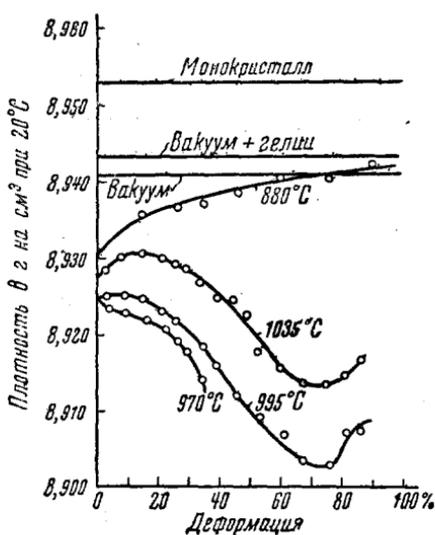


Рис. 18

кристаллов по сравнению с плотностью кристаллического зерна (монокристалла). Они показали, что плотность монокристаллических образцов алюминия остается при этом неизменной, тогда как в поликристаллических образцах имеет место уменьшение плотности, лежащее в пределах 0,037—0,1% плотности материала в недеформированном состоянии.

Гоу, Хансон и Райт³⁴ не обнаружили изменения плотности в монокристаллах алюминия, подвергавшихся испытаниям на усталость.

В случае латуни результаты оказываются, однако, до некоторой степени неопределенными.

Согласно первоначальным данным Закса и Шойи, сжатие монокристаллов латуни, предварительно отожженных в течение 2 час. при 700°C, сопровождается возрастанием плотности порядка 0,13%. Авторы относят этот эффект за счет закрытия пор, имевшихся в исходном материале.

В одной из более поздних работ Закс и Мазима³⁵ установили, что растяжение монокристаллов латуни сопровождается уменьшением плотности порядка 0,06%. При испытании на сжатие мелкозернистых образцов латуни имело, однако, место понижение плотности порядка 0,05%.

Понижение плотности поликристаллических материалов в результате большинства видов механической обработки можно считать

интересно также сопоставить данные о поведении плотности поли- и монокристаллов при механической обработке материала.

Закс и Шойя установили, что при растяжении предварительно отожженных монокристаллов алюминия вплоть до образования шейки (удлинение от 6% до 27%) изменение плотности образцов места не имеет.

Гоу¹⁴ описывает следующий опыт. Поли- и монокристаллические образцы алюминия подвергались испытанию на усталость под воздействием переменной нагрузки. Как до, так и после испытания производились тщательные измерения плотности каждого из образцов (с точностью до $\frac{1}{3000}$).

Они показали, что плотность монокристаллических образцов алюминия остается при этом неизменной, тогда как в поликристаллических образцах имеет место уменьшение плотности, лежащее в пределах 0,037—0,1% плотности материала в недеформированном состоянии.

Гоу, Хансон и Райт³⁴ не обнаружили изменения плотности в монокристаллах алюминия, подвергавшихся испытаниям на усталость.

Гоу, Хансон и Райт³⁴ не обнаружили изменения плотности в монокристаллах алюминия, подвергавшихся испытаниям на усталость.

В случае латуни результаты оказываются, однако, до некоторой степени неопределенными.

Согласно первоначальным данным Закса и Шойи, сжатие монокристаллов латуни, предварительно отожженных в течение 2 час. при 700°C, сопровождается возрастанием плотности порядка 0,13%. Авторы относят этот эффект за счет закрытия пор, имевшихся в исходном материале.

В одной из более поздних работ Закс и Мазима³⁵ установили, что растяжение монокристаллов латуни сопровождается уменьшением плотности порядка 0,06%. При испытании на сжатие мелкозернистых образцов латуни имело, однако, место понижение плотности порядка 0,05%.

Понижение плотности поликристаллических материалов в результате большинства видов механической обработки можно считать

твердо установленным фактом. Это явление было обнаружено еще в 1861 г. О'Нейлем³⁶ при ковке медных листов и несколько позднее Шпрингом³⁶ (1891) у проволок в результате измерения их плотности до и после отжига. Впоследствии этот эффект неоднократно наблюдался рядом исследователей; максимальное уменьшение плотности в результате механической обработки — порядка 0,20%.

Хансон и Виллер³², изучая ползучесть (крип) моно- и поликристаллов алюминия, получили ряд интересных данных о характере изменений плотности, сопровождающих это явление. Образцы алюминия подвергались длительному воздействию (до 570 дней) малых растягивающих усилий при различных температурах. Разрыв материала при этом имел место при напряжениях, значительно меньших прочности материала в нормальных условиях.

В поликристаллических образцах, разорванных в результате таких медленных испытаний, наблюдается значительное уменьшение плотности, оно выражено при этом тем резче, чем меньше скорость испытания и чем выше температура опыта.

Поведение монокристаллических образцов в аналогичных условиях оказывается, однако, существенно иным. В случае монокристаллов алюминия, подвергавшихся медленному растяжению при комнатной температуре, также наблюдается изменение плотности; оно, однако, столь незначительно, что, по мнению Хансона и Виллера, может быть отнесено за счет погрешности измерений. Испытание монокристаллов при более высокой температуре (250°) сопровождается, тем не менее, некоторым понижением плотности. Результаты измерений плотности приведены в табл. 4.

Таблица 4

Материал	Температура опыта в °С	Длительность испытания	Плотность
Монокристалл	18	—	2,7087
»	18	256 дней	2,7084
»	18	Быстрое испытание	2,7082
»	250	Быстрое испытание	2,7078
»	250	33 дня	2,7026
Поликристалл	18	—	2,7091
»	18	570 дней	2,7059
»	18	3 минуты	2,7012
»	250	Быстрое испытание	2,7023
»	250	Медленное испытание	2,6800

О'Нейлем³⁷ (1924 г.) было изучено влияние холодной обработки на плотность поли- и монокристаллов железа. Объектом исследования служило Армко-железо (с содержанием 0,030% С, 0,010% Si, 0,020% Mg, 0,0230% S, 0,0080% P и 0,030% Cu). После от-

жига образцы подвергались растяжению вплоть до наступления разрыва. Измерения плотности производились для различных участков образца вдоль его длины. Было установлено, что в результате деформации плотность поликристаллического материала понижается, причем понижение это в различных участках образца различно. Минимальная плотность отвечала области образования шейки, т. е. области, подвергавшейся наибольшей деформации.

Измерения плотности производились с точностью 0,0003 г. Плотность исходного материала составляла 7,8580, плотность образца в области шейки — 7,7927.

При испытании на сжатие монокристаллов кремнистого железа (1,81% Si, < 0,01% C, 0,008% S, 0,01% P) изменение плотности фактически места не имело. Плотность исходного материала — 7,752, плотность после сжатия на 80% — 7,754. При сжатии на 26% наблюдается минимум плотности — 7,747 (плотность при этом на 0,07% меньше исходной).

Какие-либо заключения о соотношении между плотностью моно- и поликристаллов железа по данным этой работы к сожалению сделаны быть не могут, ввиду различия химического состава моно- и поликристаллических образцов.

Подводя итоги, можно сказать, что плотность монокристаллов алюминия при испытаниях на растяжение, усталость и крип (по данным 4 различных работ), а также плотность α -железа при сжатии практически остаются постоянными.

Изменения плотности, наблюдаемые в случае монокристаллов латуни, не показательны, в виду неоднородной структуры монокристаллов сплавов.

Это дало повод Гоу, Хансону и некоторым другим исследователям считать, что за изменение плотности поликристаллических материалов в результате механической обработки ответственна исключительно межкристаллическая прослойка.

Так, Гоу пишет: «уменьшение плотности металлического образца при испытаниях на усталость — эффект, сосредоточенный вблизи границ зерен или же обусловленный их присутствием. Там, где таких границ не существует, изменение плотности места не имеет».

Можно, однако, предполагать, что пластическая деформация монокристаллов также сопровождается уменьшением плотности материала. Это уменьшение должно носить локальный характер, осуществляясь лишь в так называемых следах скольжения; изменения же плотности образца в целом при этом, повидимому, столь малы, что лежат в пределах ошибок опыта.

§ 15. Диффузия посторонних веществ по прослойкам

Опыты по выделению межкристаллической пленки, описанные в предыдущем параграфе, с достаточной ясностью свидетельствуют о том, что межкристаллическая прослойка реальных поликристаллов является местом преимущественной концентрации примесей.

Если к расплаву данного металла добавлены посторонние вещества, то при охлаждении расплава молекулы этих веществ лишь в незначительной степени входят в кристаллическую решетку зерен, скопляясь в основном на границах последних¹⁾.

Большой интерес должно представить также изучение характера распределения посторонних веществ при проникновении их в металлы, находящиеся в твердом состоянии. В частности, выяснение вопроса о том, — при каких условиях посторонние частицы диффундируют преимущественно по зернам и при каких по прослойкам — должно было дать нам возможность сделать некоторые заключения о характере различия структур зерна и прослойки.

С этой точки зрения интересно было бы, прежде всего, сопоставить данные о скоростях диффузии различных веществ в поликристаллах и монокристаллах одного и того же металла. Данные эти, к сожалению, не очень многочисленны.

Гейс и Ван-Лимпт³⁸ показали, что углерод, железо и молибден практически не диффундируют в монокристаллы вольфрама, в то время как при тех же условиях опыта диффузия этих веществ в прессованном порошке вольфрама осуществляется сравнительно легко.

Цвиккер³⁹ нашел, что скорость диффузии углерода в мелкозернистом вольфраме в 4 раза превышает скорость его диффузии в монокристаллах вольфрама.

Ван-Лимпт⁴⁰ упоминает о том, что при одной и той же температуре опыта коэффициент диффузии молибдена в поликристаллическом вольфраме значительно превышает коэффициент диффузии молибдена в монокристаллах вольфрама. Так например, в случае мелкозернистых образцов вольфрама (средний диаметр зерна 20 μ) при 1600° он в 10 раз больше коэффициента диффузии в монокристаллическом вольфраме.

Очень интересны опыты Хевеши⁴¹, посвященные изучению явления «самодиффузии» в свинце. Для того чтобы иметь возможность следить за протеканием этого процесса во времени, в качестве диффундирующего вещества был выбран радиоактивный изотоп свинца — торий В. Скорость диффузии тория измерялась путем подсчета сцинтилляций, даваемых α -частицами. Оказалось, что этот процесс диффузии имеет место в поликристаллическом свинце (причем скорость диффузии тем больше, чем мельче зерна свинца), но практически совершенно не наблюдается в монокристаллах свинца.

Эдмундс⁵⁴ не наблюдал диффузии меди в монокристаллах цинка, в то время как диффузия меди в поликристаллическом цинке идет с измеримой скоростью.

Комптон и Лэнгмюр⁴² отмечают, что диффузия тория в вольфраме особенно быстро идет по границам кристаллических зерен.

¹⁾ Мы не будем рассматривать здесь тех случаев, когда возможно образование твердых растворов.

Дюшмен и Коллер⁴³ показали, что скорость диффузии тория в вольфраме зависит от размера зерна. Из опытов Клаузинга⁴⁴ следует, что в мелкозернистых образцах вольфрама диффузия идет почти исключительно по границам зерен.

Вычисления Лэнгмюра⁴⁵ показали, что при 2400° К скорость диффузии тория вдоль границ зерен вольфрама примерно в 100 раз больше скорости его диффузии внутри зерна.

Фонда, Юнг и Валькер⁴⁶, изучавшие диффузию тория в крупно- и мелкозернистых образцах вольфрама, получили очень интересные результаты. Оказалось, что коэффициент диффузии заметно убывает по мере увеличения размеров зерна. В табл. 5 приведены значения коэффициентов диффузии тория в вольфраме, отвечающие различной крупности зерна (при температуре 2400° К).

Таблица 5

Радиус зерна в μ	Коэффициент диффузии в $\text{см}^2 \text{сек}^{-1} \cdot 10^9$
4,0	4,1
5,3	3,2
6,3	2,2
7,3	1,3
8,6	1,0
1000	0,21
3000	0,01

Увеличение размеров зерна означает уменьшение относительной протяженности границ кристаллических зерен. На основании этих данных можно сделать заключение о том, что торий диффундирует главным образом по межкристаллическим прослойкам вольфрама.

Стед⁴⁷ показал, что окисление стали сопровождается диффузией кислорода по границам зерен.

Почти одновременно Хартли⁵⁴ наблюдал образование окислов вдоль границ зерен в образцах стали и меди, подвергавшихся растяжению при высоких температурах.

Согласно данным Рольфе⁴⁸, кислород проникает в межкристаллическую прослойку меди и бронзы.

Мур, Бекензаль и Малинсон⁴⁹ наблюдали селективное проникновение аммиака по границам зерен латуни.

Дикенсон⁵⁰ один из первых наблюдал проникновение различных припоев в межкристаллическую прослойку.

Границы зерен некоторых сплавов подвержены преимущественной коррозии. При коррозии α -латуни морской водой и некоторыми другими реагентами имеет место процесс «децинкофикации» — удаления цинка из сплава в результате его растворения. Путем микроскопического исследования Деш⁵¹ показал, что диффузия цинка из α -латуни идет по границам зерен.

Все эти опыты свидетельствуют как будто, о том, что диффузия посторонних веществ идет преимущественно по межкристаллическим прослойкам.

Имеется, однако, некоторое количество опытных фактов, противоречащих такому общему заключению. Так, например, Хевеши показал, что коэффициент диффузии полония в свинце один и тот же как для поликристаллического, так и для монокристаллического материала.

Зейт и Кейль⁵² не смогли обнаружить сколько-нибудь существенной разницы между скоростями диффузии радиоактивного изотопа свинца в поли- и монокристаллическом свинце.

Согласно данным Элам⁵³, при диффузии цинка в меди преимущественное проникновение цинка вдоль границ зерен не наблюдается.

Мель⁵⁴ упоминает о неопубликованных опытах, посвященных изучению диффузии азота в α -железе. Крупнозернистые (1 зерно на 1 мм^2) и мелкозернистые (200 зерен на 1 мм^2) образцы железа нитрировались в аммиаке в течение 24 час. при 525° . О глубине проникновения азота можно было судить по размерам «иголочек» нитридов. В обоих образцах длина этих иголочек оказалась, однако, одинаковой, составляя $1 \pm 0,05 \text{ мм}$.

Весьма распространено мнение, что диффузия водорода в металлах также идет главным образом по границам кристаллических зерен. Для непосредственной проверки справедливости этих представлений Смительс и Ранслей⁵⁵ произвели измерение коэффициента диффузии водорода в моно- и поликристаллах железа.

В табл. 6 приведены численные значения коэффициента диффузии, измеренные при различных температурах опыта. Поликристаллический образец обладал мелкозернистой структурой (100 зерен на 1 мм^2).

Таблица 6

Температура в $^\circ \text{K}$	Коэффициент диффузии $\cdot (10^6)$	
	в поликристалле	в монокристалле
518	2,4	1,2
686	17,6	17,1
894	92,8	89,5
1052	203	205

Эта таблица свидетельствует о том, что в данном случае присутствие межкристаллических границ не оказывает существенного влияния на скорость процесса диффузии.

Экспериментальные данные об относительной скорости диффузии в моно- и поликристаллах оказываются, таким образом, несколько противоречивыми.

В виду сложности самого явления здесь трудно, однако, ожидать наличия каких-либо строгих закономерностей. Характер процесса диффузии посторонних частиц в твердых телах определяется целым рядом разнообразных факторов. Так, например, Смительс и Ранслей приводят опытные данные, свидетельствующие о том, что

диффузия посторонних частиц в металлах наблюдается лишь в тех случаях, когда эти частицы способны адсорбироваться на поверхности данного металла. В случае диффузии газов в качестве предварительной стадии при этом, повидимому, имеет место адсорбция молекул газа, сопровождающаяся их диссоциацией. Состояние поверхности металлического образца должно, таким образом, оказывать существенное влияние на скорость диффузии внутрь образца.

В том случае, когда диффузия идет по межкуристаллическим прослойкам, картина должна сильно усложниться. Мы отметили уже выше, что прослойка является местом преимущественной концентрации примесей. Ее химический состав может значительно отличаться от химического состава зерен. В химически различных средах диффузия одного и того же вещества протекает, как известно, с различными скоростями. Присутствие тех или иных примесей в металле может, в связи с этим, привести к самым неожиданным результатам при измерении скорости диффузии. Процесс диффузии особенно усложняется в том случае, когда диффундирующие частицы способны вступать в химическое соединение с примесями, присутствующими в прослойке.

Большинство опытных данных свидетельствует, тем не менее, о том, что при одних и тех же условиях опыта коэффициент диффузии поликристаллического материала превышает коэффициент диффузии в монокристаллах того же вещества.

Более легкое проникновение посторонних частиц в межкуристаллическую прослойку обусловлено, повидимому, относительно менее плотной упаковкой частиц в прослойке по сравнению с зерном.

Следствием этой менее плотной упаковки частиц должно явиться понижение высоты потенциального барьера, который они должны преодолеть при переходе из одного положения равновесия в соседнее.

В качестве подтверждения этих соображений упомянем о вычислениях Лэнгмюра, показавших, что в случае диффузии тория в вольфраме коэффициент диффузии тория в объеме зерна может быть представлен следующей формулой:

$$D_1 = (D_0)_1 e^{-\frac{U_1}{RT}},$$

в то время как для диффузии вдоль границ зерен:

$$D_2 = (D_0)_2 e^{-\frac{U_2}{RT}},$$

где энергии активации U_1 и U_2 (высоты потенциальных барьеров) равны соответственно:

$$U_1 = 120\,000 \text{ кал/г} \cdot \text{моль}, \quad U_2 = 90\,000 \text{ кал/г} \cdot \text{моль}.$$

В настоящее время принято различать три типа диффузии в твердых телах: диффузию в объеме кристаллических зерен,

диффузию вдоль границ зерен и диффузию по поверхности металла.

Сопоставляя данные о скоростях диффузии тория в вольфраме при различных условиях опыта, Лэнгмюр приходит к заключению, что с наибольшей скоростью диффузия идет по поверхности вольфрама, с наименьшей — внутри кристаллического зерна. Рис. 19 иллюстрирует найденную Лэнгмюром зависимость логарифма коэффициента диффузии от температуры для всех трех типов диффузии.

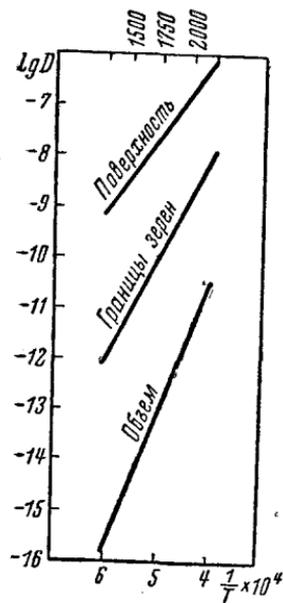


Рис. 19

Значительный интерес представляет сравнительное изучение характера диффузии в деформированных и не деформированных образцах одного и того же материала.

Мы уже упоминали об опытах Анджо и Хольта⁵⁴, показавших, что скорость диффузии водорода в палладии возрастает с увеличением степени деформации образцов палладия.

Зейт и Кейль установили, что в деформированном свинце диффузия протекает с большей скоростью, чем в образцах, подвергавшихся рекристаллизации.

Расплавленные олово, свинец и некоторые припои способны проникать между зернами многих сортов латуни.

Для этого необходимо, однако, чтобы латунь находилась в состоянии растяжения.

В ненапряженных или подверженных сжатию образцах латуни, как это установили Дикенсон⁵⁰ и Миллер⁵⁶, проникновение расплавленных металлов места не имеет.

Мур с сотрудниками⁴⁹ показали, что ртуть, а также растворы некоторых ее солей способны диффундировать по границам зерен растянутых образцов α -латуни.

В процессе пайки расплавленная латунь проникает между зернами мягкой стали, опять-таки лишь при наличии растягивающих напряжений.

Весьма интересны работы Деша⁵⁷, посвященные изучению проникновения ртути в β -латунь, содержащую небольшие примеси алюминия (около 30%). Если погрузить образец такой латуни в ртуть, то по истечении нескольких секунд он распадается на отдельные зерна. Размеры и форма зерен при этом не меняются. Это явление наблюдается при комнатной температуре.

Деш отмечает, что этот распад β -латуни на зерна при погружении ее в ртуть повидимому также связан с наличием каких-то внутренних напряжений в материале. Об этом свидетельствует сопровождающий распад латуни звук растрескивания, улавливаемый с помощью микрофона.

Особенно же показателен тот факт, что отжиг латуни при 700° полностью устраняет способность ее к распаду в ртути.

Вся совокупность этих данных свидетельствует о том, что скорость диффузии в деформированном материале превышает скорость диффузии в недеформированных образцах, причем самый процесс диффузии попрежнему идет преимущественно по прослойкам.

Повышенная скорость диффузии в образцах, подвергавшихся деформации, частично может быть обусловлена тем обстоятельством, что в деформированной области атомы обладают повышенной