

J. W. MARTIN

*Lecturer in Metallurgy and Science of Materials, University of Oxford*

R. D. DOHERTY

*Lecturer in Materials Science, University of Sussex*

# Stability of microstructure in metallic systems

CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS

Cambridge

London · New York · Melbourne

Дж. МАРТИН, Р. ДОЭРТИ

# СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Перевод с английского О. А. АЛЕКСЕЕВА и В. С. ХАБАРОВА  
Под редакцией доктора технических наук профессора В. Н. БЫКОВА

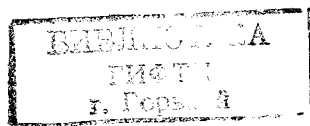
МОСКВА АТОМИЗДАТ 1978

Мартин Дж., Доэрти Р. **Стабильность микроструктуры металлических систем**. Англия, 1976. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1978. — 280 с.

Книга посвящена одному из практически важных вопросов теоретического металловедения — стабильности микроструктуры металлических материалов, т. е. способности этих материалов сохранять исходную (заданную) структуру, а следовательно и приданные им свойства в течение установленного срока службы. Рассмотрены основные причины термодинамической нестабильности: неравномерное распределение компонентов, энергия деформации, присутствие поверхностей раздела, воздействие градиентов температуры, электрических и магнитных полей, а также приложенных напряжений; обсуждаются механизмы изменения микроструктуры и анализируется кинетика процессов, сопровождающихся уменьшением свободной энергии материала. Используемое простое математическое описание явления позволяет, тем не менее, с достаточной строгостью проводить необходимые количественные расчеты.

Книга рассчитана на научных сотрудников, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физического металловедения.

Рис. 160. Табл. 3. Список литературы 537 наименований.



Равновесное состояние сплавов, как следует из теории и простейших диаграмм состояния, является, по существу, частным случаем термодинамически нестабильного состояния. Для многокомпонентных систем, на базе которых создаются используемые в практике сплавы, стабильность структуры приобретает важнейшее значение, поскольку существует четкая корреляция между микроструктурой и свойствами материалов. Совершенствование физико-химических методов исследования углубляет это положение, позволяя кроме традиционных зависимостей состав — свойство фиксировать структурные эффекты, возникающие под влиянием многих кинетических факторов и параметров эксплуатации сплавов. Теперь уже очевидно, что исходная микроструктура сплавов чувствительна к этим факторам, она непрерывно меняется, вызывая соответствующее изменение свойств. В связи с этим понятен возрастающий интерес исследователей и практиков к процессам, лежащим в основе структурных и фазовых превращений в сплавах, и к возможности наиболее эффективного использования нестабильных сплавов, обладающих, как правило, замечательными свойствами.

Предлагаемая советскому читателю книга авторитетных английских специалистов Дж. У. Мартина и Р. Д. Доэрти освещает широкий круг вопросов о стабильности микроструктуры сплавов. Следует отметить, что авторы совершенно правы, подчеркивая два направления исследований фазовых превращений: создание требуемой микроструктуры и изучение ее нестабильности. Если первому из этих аспектов в печати уделено достаточное внимание, вызванное желанием найти рецепты получения заданной микроструктуры (главным образом в результате термической обработки), которой соответствуют наилучшие свойства, то второй аспект проблемы, связанный со стабильностью этой микроструктуры, в том числе в условиях эксплуатации сплавов, изучен явно недостаточно.

Авторы сосредоточили свое внимание как раз на втором вопросе и обобщили современные представления о стабильности микроструктуры сплавов. Основы теории процессов стабильности структуры были заложены в работах С. Т. Конобеевского и его учеников. Хорошо известны получившие общее признание классические работы Г. В. Курдюмова и его школы по фазовым превращениям и особенно

по мартенситным превращениям. Однако в настоящее время в советской научно-технической литературе нет систематического освещения новейших результатов по этому вопросу. Накопленный обширный фактический материал по новым, нетрадиционным процессам неравновесного состояния сплавов получил лишь частичное освещение в ранее изданных монографиях и обзорах, например, в трехтомнике «Физическое металловедение» под ред. Р. Кана (Пер. с англ. М., «Мир», 1967, 1968), «Строение и свойства металлических сплавов» С. З. Бокштейна (М., 1971) и др. Предлагаемая книга является, несомненно, наиболее полным и систематическим обзором по стабильности микроструктуры, хотя, как указывают авторы, в нем не представлены многие работы, выпавшие из их поля зрения, в том числе и работы советских авторов.

В переводе полностью сохранен объем и построение оригинала. Более того, переводчики сочли целесообразным максимально сохранить стиль книги и особенности терминологии, хотя некоторые термины, например, «движущая сила превращений», «составляющие в изменении свободной энергии» и др., не совсем привычны для советского читателя.

Можно смело утверждать, что авторы книги выполнили большую и благородную работу, дав возможность всем интересующимся данной проблемой научным работникам, инженерам и студентам найти в ней ответы на многие вопросы, а также ссылки на оригинальные работы или рекомендации для самостоятельных исследований.

Перевод 1, 2, 3 и 5-й глав, а также предисловия и предметного указателя выполнены О. А. Алексеевым; глава 4 переведена В. С. Хабаровым.

В. Н. БЫКОВ

Придание материалам заданных свойств, сначала усилиями ремесленников и затем на базе достижений науки, основывается на умении получать требуемую микроструктуру в процессе изготовления изделий. Специфическую микроструктуру имеют, например, стальной распределительный вал, термообработанный для достижения максимальной прочности, стеклянные линзы, подвергнутые термообработке для повышения стойкости к разрушению, или небольшой кристалл кремния, содержащий неравномерно распределенную легирующую добавку, которая превращает его в сложную электронную микроструктуру. Подобные микроструктуры почти во всех случаях термодинамически нестабильны. Такая ситуация возникает по той причине, что всякий сплав может иметь единственную стабильную структуру и бесконечное множество нестабильных микроструктур. Поэтому сплав с улучшенными свойствами почти всегда термодинамически нестабилен. Заданную структуру обычно получают, комбинируя определенным образом операции термообработки, диффузионного отжига и деформации, причем происходящие превращения искусственно затормаживают, как правило, охлаждением до комнатной температуры в надлежащим образом выбранный момент времени. Успешное проведение этих операций, многие из которых возникли как результат искусства ремесленников, является существенной частью современной технологии получения материалов с требуемыми прочностью, вязкостью, электрическими свойствами и т. п. Однако эти преимущества достигаются ценой потенциальной нестабильности возникающих структур, которые с течением времени могут превращаться (и зачастую действительно превращаются) в менее желательные структуры, особенно в случае использования материалов при повышенной температуре.

Наука о фазовых превращениях рассматривает как возникновение требуемой микроструктуры, так и ее нестабильность. Эта наука достигла громадных успехов в течение последних тридцати лет, что объясняется усовершенствованием методов металлографического анализа и успешной разработкой количественных теорий, описывающих механизмы и кинетику изменений структуры. Эти вопросы обсуждаются во многих превосходных учебниках и обзорах, которые позволяют получить информацию о современных достижениях в данной области науки. Однако почти во всех публикуемых работах основное внимание уделяется процессам, происходящим во время термообработки, предназначенной для получения микроструктуры с требуемыми свойствами. Значительное место занимают также вопросы корреляции между этими свойствами, чаще всего механическими, а иногда магнитными или электрическими, и микроструктурой материала. Однако в учебниках отсутствует систематическое

рассмотрение стабильности микроструктур, полученных в результате термообработки. Стабильность микроструктуры является предметом интенсивных исследований; во многих случаях уже накоплены чрезвычайно обширные сведения, причем нередко достигнуто вполне удовлетворительное согласие теории с экспериментом. Несмотря на имеющиеся научные достижения и проявляемый интерес к изучению этой важной проблемы существующий уровень знаний совершенно недостаточно освещен в учебниках по общему металлосведению и, насколько известно авторам, не издавалось книг, специально посвященных рассмотрению стабильности микроструктуры.

Авторы попытались восполнить этот недостаток в данной монографии, обобщив основные современные представления о стабильности микроструктур. При работе над книгой мы стремились отразить достигнутый уровень знаний, каким он представлялся нам в 1972—1974 гг., хотя ограниченный объем издания, сжатые сроки и неполная осведомленность в некоторых вопросах не позволили дать исчерпывающее изложение всех тем, обсуждаемых в отдельных главах. Также нет никакого сомнения в существовании ряда важных работ, которые обойдены молчанием в этой книге. Указанные упущения должны быть поставлены в вину самим авторам, но никак не тем ученым, чьи труды не отражены в данной книге; в частности, преднамеренно не рассмотрен важный вопрос о влиянии на микроструктуру материала реакций на свободных поверхностях или поверхностях раздела (например, при коррозии). Кроме того, данная монография отражает достойное сожаления, но практически всеобщую тенденцию среди ученых Англии и США читать преимущественно статьи, публикуемые на английском языке.

Общий подход к обсуждаемым изменениям структуры заключается в последовательном рассмотрении различных факторов, вызывающих уменьшение свободной энергии, которое ответственно за нестабильность существующей микроструктуры. Этот подход достаточно подробно обсуждается в первой главе, а в каждой из последующих глав рассмотрен один из конкретных процессов, сопровождающихся уменьшением свободной энергии.

Авторы хотели бы поблагодарить своих многочисленных коллег из университетов в Оксфорде и Суссексе и других ученых за оказанную существенную помощь в формулировании взглядов, излагаемых в этой книге. Особую признательность хотелось бы выразить профессору Г. Гринвуду, который, будучи автором ряда исследований, первый предложил по-новому подойти к рассмотрению проблемы, а также профессору Р. Кану за его поддержку в начале работы над книгой и постоянный интерес. Мы признательны ученым, предоставившим фотографии микроструктур, а также издателям научных журналов, разрешившим воспроизвести ранее опубликованные рисунки и фотографии.

ДЖ. МАРТИН  
Р. ДОЭРТИ

июль 1975 г.

## ПРОБЛЕМА СТАБИЛЬНОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ

### 1.1. ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение в целом и металлосведение в особенности ставят своей задачей понять структуру применяемого материала, а также выявить связь между этой структурой и свойствами материала. На основе такого понимания и внесших заметный вклад эмпирических разработок удается существенно улучшить свойства применяемых материалов, главным образом путем изменения их микроструктуры. Обычно используемый термин *микроструктура* включает в себя особенности строения материала, начиная с уровня межатомных связей, действующих на расстояниях  $\sim 0,3$  нм, и кончая внешними размерами образца, которые могут достигать нескольких миллиметров или метров. Эти особенности строения характеризуются составом, кристаллической структурой, размером зерна, распределением избыточных фаз и т. п., причем все перечисленные характеристики можно изменять обычными методами, варьируя легирование, технологию изготовления и термообработку.

Материаловед, сумевший добиться некоторой оптимальной микроструктуры в целях придания материалу заданного свойства или обеспечения работоспособности материала, не может считать свою задачу выполненной, поскольку остается невыясненным важный вопрос о *стабильности* этой микроструктуры. Это связано с тем обстоятельством, что почти ни одна из создаваемых структур не является *термодинамически* стабильной: почти всегда могут происходить изменения, которые будут увеличивать общую энтропию или уменьшать свободную энергию материала. Если исходная структура была оптимальной, то эти изменения будут приводить к ухудшению свойств материала. Представление о присущей материалам (особенно металлическим) нестабильности оказывается особенно ценным при рассмотрении процессов коррозии, когда полученный из соответствующей руды металл неизменно стремится вновь перейти в более стабильное химическое состояние, отличающееся от металлического. Не вдаваясь в обсуждение вопросов коррозии, заметим лишь, что одна и та же характерная особенность — *медленная кинетика процессов* — ответственна как за коррозионную стойкость металла, так и за длительное существование нестабильных микроструктур. Скорости происходящих изменений должны быть доста-

точно низкими, чтобы обеспечить приемлемый срок службы материала.

В последующих главах будет рассмотрена стабильность микро-структуры металлов при воздействии различных факторов, вызывающих термодинамическую нестабильность. В каждом случае установлены форма и степень возможного изменения свободной энергии, проанализированы механизмы, посредством которых может происходить уменьшение свободной энергии, и затем, на основании полученных представлений, обсуждены современные экспериментальные и теоретические сведения о кинетике возникающих изменений. Обычно невозможно, да и нецелесообразно, подразделять процессы, протекающие с изменениями микро-структуры, на два класса: направленные на достижение заданной микро-структуры и вызывающие нарушение заданной микро-структуры. Наглядной иллюстрацией может служить рост зерна (см. разд. 4.8): при низкой температуре для обеспечения механической прочности и вязкости необходимо иметь *мелкозернистую* структуру, тогда как при температуре, превышающей примерно половину абсолютной температуры плавления, деформация путем скольжения по границам зерен и диффузионная ползучесть приводят к тому, что мелкозернистый металл имеет меньшую прочность, чем тот же металл с *крупным зерном*. Отсюда следует, что некоторые из обсуждаемых случаев нестабильности микро-структуры должны рассматриваться как позитивные, направленные на образование желаемого структурного состояния, тогда как большинство других случаев должно быть отнесено к процессам, вызывающим деградацию микро-структуры и свойств используемого материала. Таким образом, изменения микро-структуры целесообразно классифицировать не по степени полезности существующего или будущего структурного состояния, а по происхождению и типу термодинамической движущей силы, ответственной за переход к стабильной структуре.

Существуют два различных типа возможной нестабильности структуры: истинная *нестабильность* и так называемая *метастабильность*. В последнем случае система перед достижением более стабильного состояния с меньшей энергией должна пройти через промежуточное менее стабильное состояние с повышенной энергией; это означает как бы наличие барьера, препятствующего непрерывному превращению, если при этом не обеспечена необходимая активация процесса. Однако при истинной нестабильности такого барьера не существует. Наглядная механическая аналогия [110] представлена на рис. 1.1, где метастабильному состоянию соответствует прямоугольный блок, опирающийся на узкую грань, а нестабильному состоянию — клин, опирающийся на ребро. Подобное разграничение структурных превращений в материалах было введено Дж. Гиббсом, основоположником этой теории [110]. При одном типе превращений существует некий барьер из-за необходимости роста зародыша до некоторого критического размера, прежде чем *метастабильная* структура приобретет возможность превратиться в более

стабильную (см. п.2.2.2), тогда как при альтернативном типе превращений в пределах «спинодали» исходная структура *нестабильна* и может непосредственно переходить в другую структуру без предварительного увеличения энергии (см. п. 2.2.1). Однако все изменения микро-структуры сопряжены с перемещением атомов в решетке кристалла и для активации этого перемещения необходимо обеспечить увеличение энергии. Разница между двумя типами стабилизации структуры заключается лишь в том, что при метастабильных превращениях в стадии активации участвует множество атомов, тогда как для превращений второго типа достаточна последователь-

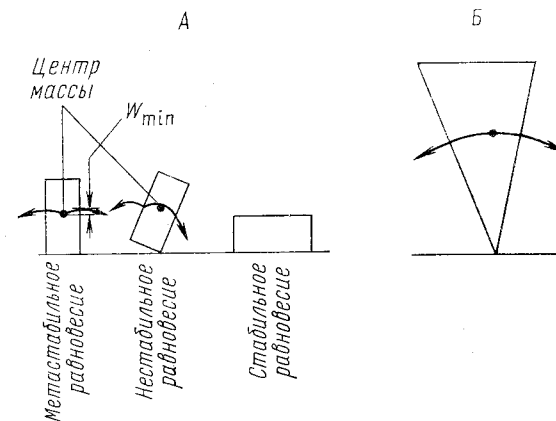


Рис. 1.1. Различие между метастабильным (А) и нестабильным (Б) состояниями [110].

Мерой метастабильности является минимальная работа  $W_{min}$ , необходимая для перехода в состояние не-стабильности

ная активация лишь одного атома. (Это означает, что ни при одном из обсуждаемых процессов изменений структуры инерция атомов или структуры не оказывает существенного влияния на кинетику процесса.) Необходимость термической активации возникает потому, что при температуре, низкой по сравнению с абсолютной температурой плавления  $T_m$ , скорости диффузионных процессов пренебрежимо малы и что существенные скорости изменений структуры наблюдаются, как правило, лишь при температуре, превышающей примерно  $0,3T_m$ . В случае превращений, при которых атомы должны перемещаться на несколько межатомных расстояний, температура, соответствующая заметной скорости реакции, обычно составляет  $0,5 T_m$ .

Изменение свободной энергии атома в процессе перехода может быть представлено графически (рис. 1.2), причем «координатой реакции» служит любая переменная величина, определяющая развитие реакции. Средняя свободная энергия атома в исходном состоянии и после перехода обозначена  $F_1$  и  $F_2$  соответственно. Величина  $\Delta F =$

$= F_F - F_1$  отрицательна и представляет собой результирующее изменение свободной энергии, или так называемую движущую силу процесса перехода. Перемещение атома из исходного положения в конечное сдерживается энергетическим барьером, поэтому до тех пор, пока атом не приобретет необходимую избыточную энергию для прохождения через этот барьер, он остается в исходном (метастабильном) состоянии. Наименьший прирост энергии  $\Delta F_A$ , позволяющий атому перейти через барьер, представляет собой свободную энергию активи-

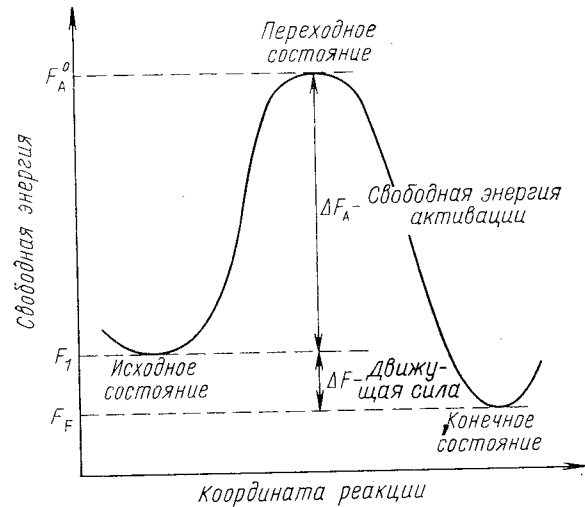


Рис. 1.2. Изменение свободной энергии атома, участвующего в процессе превращения.  
«Координатой реакции» является любая переменная величина, служащая мерой развития реакции

вации реакции, и атом с максимальной свободной энергией  $F_A^0$  является нестабильным, находясь в «переходном», или «активированном», состоянии.

Дополнительную свободную энергию, необходимую для перехода из одного положения в другое, атом получает за счет тепловых флуктуаций. В связи с этим следует ожидать зависимости скоростей реакции от  $\Delta F_A^0$  и от характера распределения энергии, возникающего при хаотическом тепловом движении атомов. В большинстве практических интересных случаев  $\Delta F_A \gg kT$ , так что скорость преодоления энергетического барьера очень мала и задержанный барьером атом основную часть времени имеет энергию, близкую к  $F_1$ . Рассматривая активированное состояние как квазиравновесное и обозначая среднее число частиц в единице объема в переходном и исходном состояниях  $C_A$  и  $C_1$ , соответственно, получаем в случае равнове-

сия между обоими пространственными расположениями частиц следующее выражение для постоянной равновесия:

$$K^* = C_A/C_1. \quad (1.1)$$

Величина  $K^*$  определяется из термодинамического соотношения

$$K^* = \exp(-\Delta F_A/kT), \quad (1.2)$$

и так как скорость превращения должна быть пропорциональна  $C_A$ , справедлива запись

$$\text{Скорость} = \text{Постоянная} \cdot C_1 \exp(-\Delta F_A/kT). \quad (1.3)$$

В большинстве случаев удобнее рассматривать термодинамику системы, пользуясь внутренней энергией активации  $\Delta U_A$  и энтропией активации  $\Delta S_A$ , связанными с  $\Delta F_A$  стандартным соотношением

$$\Delta F_A = \Delta U_A - T\Delta S_A. \quad (1.4)$$

Тогда уравнение (1.3) может быть записано в виде

$$\text{Скорость} = A \exp(-\Delta U_A/kT), \quad (1.5)$$

где энтропийный компонент  $\Delta F_A$  включен в предэкспоненциальный множитель («частотный фактор»)  $A$ . Соотношение (1.5) представляет собой хорошо известное уравнение Аррениуса и играет очень важную роль во многих задачах. Для проверки соответствия экспериментальным данным уравнение Аррениуса может быть представлено в виде

$$\ln(\text{скорости}) = \text{Постоянная} - \Delta U_A/kT, \quad (1.6)$$

откуда следует, что логарифм скорости превращения должен линейно зависеть от обратной абсолютной температуры. Это уравнение описывает огромное множество физических и химических реакций, как гомогенных, так и гетерогенных, что указывает на справедливость принятой модели кинетики процесса.

Экспоненциальная зависимость соответствует сильному влиянию температуры на скорость реакции. Если в качестве примера принять для обычных металлургических процессов типичное значение  $\Delta U_A = 2$  эВ/атом, то для  $k = 8,6 \cdot 10^{-5}$  эВ·К<sup>-1</sup> при температуре 1000 К получим  $\exp(-\Delta U_A/kT) = 10^{-10}$ , а при 300 К — всего лишь  $\sim 10^{-33}$ . Это означает, что реакция, завершающаяся при 1000 К за 1 с, при комнатной температуре длилась бы около  $3 \cdot 10^{14}$  лет. Подобные соотношения обосновывают применение закалки для получения метастабильных систем. Чем больше значение  $\Delta U_A$ , тем сильнее скорость реакции зависит от температуры и тем проще путем закалки до комнатной температуры сохранить фазу, которая при высокой температуре находится в состоянии равновесия, но претерпевает распад при равновесном охлаждении.

## 1.2. ДВИЖУЩАЯ СИЛА ИЗМЕНЕНИЙ МИКРОСТРУКТУРЫ — УМЕНЬШЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Термин движущая сила формально не относится к изменениям структуры, так как свободная энергия обычно не зависит от расстояния, в связи с чем не может быть использовано представление о силе как о производной энергии по расстоянию. Однако при качественной оценке причин превращения можно рассматривать абсолютное значение изменения свободной энергии как меру «относительной движущей силы», вызывающей различные изменения структуры. Кроме того, многие изменения структуры происходят под воздействием постоянного изменения свободной энергии, отнесенного к единице объема ( $\text{Дж}/\text{м}^3$ ), и при всех таких изменениях на поверхности раздела между исходной и образовавшейся фазами действует постоянное усилие ( $\text{Н}/\text{м}^2$ ). Поскольку все эти изменения происходят при постоянном давлении, строго говоря, следует рассматривать изменение свободной энтальпии ( $\Delta G$ ), а не свободной энергии ( $\Delta F$ ). Однако в случае конденсированных фаз работа, затрачиваемая на преодоление внешнего давления, при незначительных изменениях объема этих материалов пренебрежимо мала. Поэтому, если даже превращения происходят при постоянном давлении, в дальнейшем будет использоваться выражение для свободной энергии, а не для свободной энтальпии, но вместе с тем в формулах будет сохранен символ  $G$ :

$$G = H - TS = U + PV - TS. \quad (1.7)$$

В случае изменений структуры, рассматриваемых в гл. 2—4, роль движущей силы играют изменения химической энергии, энергии деформации и энергии поверхностей раздела соответственно. Такое подразделение оказывается полезным, хотя и не носит фундаментального характера. Под химической свободной энергией понимают свободную энергию участков фазы, в которых отсутствует деформация; за энергию деформации принимают увеличение свободной энергии, вызванное локальными и общей упругими деформациями, а энергией поверхности раздела называют избыточную свободную энергию атомов, находящихся на поверхности раздела между фазами и на границах зерен. Однако провести четкое разделение между этими тремя видами энергии не удастся, так как в значение химической свободной энергии, например при неравномерном распределении растворенного компонента (см. разд. 2.1), вносит свой вклад энергия деформации (если объем, приходящийся на один атом, изменяется в соответствии с содержанием этого растворенного компонента, откуда следует, что возникают искажения решетки или стенки дислокаций, компенсирующие изменение объема). Аналогично, существование искривленной поверхности между двумя различными фазами вызывает изменение химического состава этих фаз (см. п. 4.5.2). Несмотря на указанные ограничения, обычно удается правильно классифицировать различные изменения микрострук-

туры, основываясь на главной составляющей свободной энергии, ответственной за эти изменения.

На рис. 1.3 схематически представлена зависимость свободной энергии чистого металла от температуры. При температуре плавления свободная энергия жидкой и твердой фаз одинакова; ниже этой температуры твердая фаза характеризуется меньшей свободной энергией и поэтому стабильна; при температуре, превышающей температуру плавления, возникает противоположная ситуация и более стабильной оказывается жидкая фаза. Расхождение между кривыми изменения свободной энергии этих двух фаз при охлаждении от температуры плавления характеризует, таким образом, все возрастающую

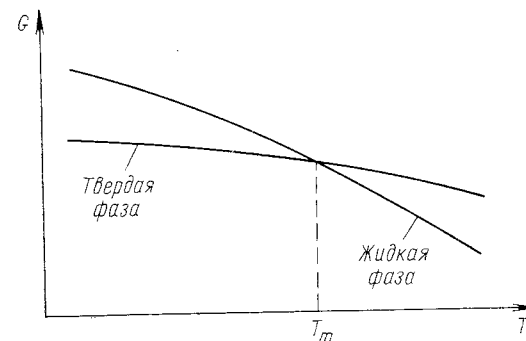


Рис. 1.3. Температурная зависимость свободной энергии чистого металла

по мере снижения температуры движущую силу кристаллизации переохлажденного жидкого металла. Из этого графика можно легко найти абсолютное изменение свободной энергии при кристаллизации. Если для упрощения предположить, что для любой температуры изменения энтропии и энтальпии при кристаллизации ( $\Delta S$  и  $\Delta H$ ) остаются одинаковыми, то

$$\Delta S = \Delta H/T_m; \quad (1.8)$$

$$\Delta G = \Delta H (T_m - T)/T_m = \Delta H \Delta T/T_m. \quad (1.9)$$

Значение скрытой теплоты плавления  $\Delta H$  для такого типичного металла, как медь, составляет  $13 \text{ кДж}/\text{моль}$ , так что изменение свободной энергии при кристаллизации лежит в пределах от нуля при  $T = 1356 \text{ К}$  до максимального значения  $-13 \text{ кДж}/\text{моль}$  при температуре, приближающейся к абсолютному нулю (кристаллизация аморфных медно-серебряных сплавов при низкой температуре обсуждается в п. 2.5.3). Полиморфные превращения в твердом состоянии, например, в железе при  $1183 \text{ К}$  и в олове при  $291 \text{ К}$  характери-

зуются меньшими значениями теплоты превращения: 0,9 и 2,2 кДж/моль соответственно. По этой причине и движущие силы в этих двух случаях несколько меньше; правда, этот эффект перекрывается более высокими переохлаждениями, чаще наблюдаемыми в процессе превращений в твердом состоянии. Изложенные простые рассуждения можно уточнить [302], если учесть влияние разницы между теплоемкостями образовавшейся и исходной фаз на ход изменения свободной энергии при различных степенях переохлаждения. При этом значения движущей силы изменятся незначительно, но существенно возрастет кривизна температурной зависимости свободной энергии (см. рис. 1.3).

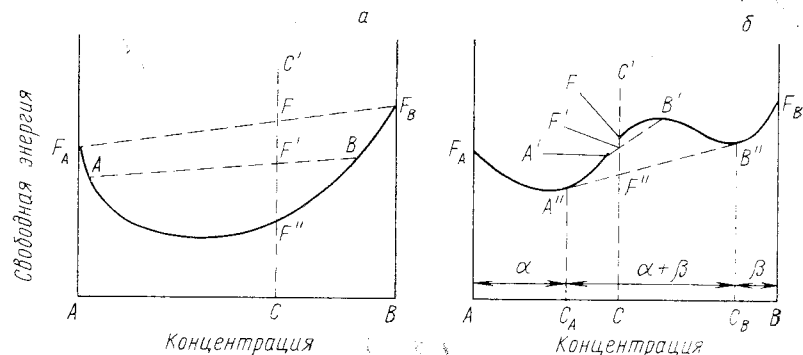


Рис. 1.4. Изменение свободной энергии, вызывающее гомогенное (а) и гетерогенное (б) равновесие

Другие примеры изменения химической свободной энергии, например при гомогенизации твердых растворов с внутрикристаллитной ликвацией и при образовании выделений второй фазы из пересыщенного твердого раствора, могут быть рассмотрены лишь qualitatively, поскольку точные диаграммы зависимости свободной энергии от состава (как на рис. 1.4) обычно отсутствуют. Приближенные значения изменений свободной энергии могут быть получены, если предположить, что в случае гомогенизации твердый раствор является идеальным, а в случае образования выделения второй фазы изменения состава при переходе от пересыщенного твердого раствора к равновесному не приводят к существенным изменениям коэффициента активности растворенного компонента.

Для идеального твердого раствора изменение свободной энергии смещения  $\Delta G_m$  описывается формулой

$$\Delta G_m = -RT [C_A \ln C_A + (1 - C_A) \ln (1 - C_A)]. \quad (1.10)$$

Экстремальное значение этого изменения должно быть равно получаемому при образовании эквимолярного раствора ( $C_A = 0,5$ ) путем взаимной диффузии компонентов. При таких условиях значение  $\Delta G_m$  составило бы  $-0,7RT$ , что при 1000 К дает  $-5,7$  кДж/моль.

В менее экстремальном случае неравновесной кристаллизации твердого раствора (внутрикристаллитная ликвация), когда вариации состава не столь велики, значение  $\Delta G_m$  оказалось бы ниже. Так, например, для слитка медно-никелевого сплава [173], в котором содержание меди варьируется от 48 до 77,5 мас. %, можно оценить изменение свободной энергии при возникновении гомогенного твердого раствора, если очень приблизительно предположить, что примерно 50% слитка имеют номинальный состав (60 мас. % меди), 30% слитка отличаются минимальным содержанием меди (48 мас. %), а у оставшихся 20% слитка содержание меди максимально (77,7 мас. %); тогда согласно результатам вычислений изменение свободной энергии при 1000 К составит  $-1,9$  кДж/моль. Изменение свободной энергии при типичной реакции образования выделений второй фазы, обсуждаемое более подробно в разд. 4.5, при 600 К равно  $-1,25$  кДж/моль, тогда как при 1000 К и таком же соотношении между концентрациями растворенного компонента до и после реакции это изменение свободной энергии было бы равно  $-2,1$  кДж/моль.

Увеличение свободной энергии в результате пластической деформации, играющее роль движущей силы для процессов возврата и рекристаллизации, достаточно подробно рассмотрено в разд. 3.1. В качестве примера могут быть упомянуты типичные данные для меди после различной деформации сжатия [135]. При увеличении деформации от 10 до 120% запасенная энергия в металле с исходным зерном 30 мкм возрастает от 10,5 до 50,6 Дж/моль. Эти значения гораздо меньше рассмотренных ранее изменений химической свободной энергии. Также невелики изменения свободной энергии в ходе процессов, вызванных уменьшением площади межфазовой поверхности. Как отмечается в разд. 4.5, свободная энергия поверхностей раздела, ответственная за увеличение размера мелкодисперсных выделений («рост по механизму Оствальда»), составляет всего 20 Дж/моль. Энергия межфазовых поверхностей в эвтектическом композиционном материале, содержащем 25 об. % волокон диаметром 1 мкм, при удельной энергии этих поверхностей 0,5 Дж/м<sup>2</sup> составляет всего 5 Дж/моль, а вызванная наличием границ зерен избыточная энергия поликристаллического металла при размере зерна 30 мкм и удельной энергии границ зерен 0,5 Дж/м<sup>2</sup> равна 0,5 Дж/моль. (В этих двух последних примерах предполагалось, что молярный объем равен  $10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль.)

Движущие силы, вызванные деформациями или межфазовыми поверхностями, имеют небольшие значения по сравнению с возникающими за счет химической свободной энергии, что характерно и для различных дополнительных эффектов, рассматриваемых в гл. 5. Так, например, под влиянием сильного магнитного поля всего на несколько градусов изменяется температура превращения, которая обычно находится в пределах 500—1000 К. Таким образом, изменение свободной энергии под действием магнитного поля эквивалентно переохлаждению всего на несколько градусов (в рассматриваемом температурном интервале).



Влияние температурного градиента на микроструктуру не может быть выражено через изменение свободной энергии, поскольку речь идет о влиянии разности температуры. В этом случае приходится рассматривать изменение *энтропии*, вызванное, например, движением жидкого включения в сторону более высокой температуры, что при термодинамическом подходе эквивалентно переносу скрытой теплоты плавления в *противоположном направлении в сторону более низкой температуры*. Для сплава, содержащего 5 ат. % включений жидкой фазы и имеющего скрытую теплоту плавления 12 кДж/моль, изменение энтропии при перемещении жидких включений из зоны с температурой 900 К в зону с температурой 1000 К равно разности между увеличением энтропии окружающей среды в результате затвердевания жидкой фазы при 900 К и уменьшением энтропии из-за плавления того же количества жидкой фазы при 1000 К. Таким образом, получаем

$$+ 0,05(12/900 - 12/1000) \text{кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,067 \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Это изменение энтропии можно сопоставить с изменением, происходящим при типичном необратимом фазовом превращении, сопровождающемся изменением свободной энергии

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.7a)$$

откуда

$$-\Delta G/T = -\Delta H/T + \Delta S. \quad (1.11)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (1.11) представляет собой изменение энтропии окружающей среды, в которую перешла скрытая теплота превращения, а второе слагаемое характеризует изменение энтропии рассматриваемого образца; таким образом, левая часть уравнения отражает полное изменение энтропии в результате превращения. Если принять изменение свободной энергии вследствие образования выделений второй фазы при 1000 К равным типичному значению  $-2,1$  кДж/моль, то изменение энтропии будет  $\approx 2,1$  Дж  $\cdot$  К $^{-1}$   $\cdot$  моль $^{-1}$ , т. е. в 30 раз больше, чем при миграции жидких включений под действием температурного градиента. Следует отметить еще одно обстоятельство. Движущей силой процесса миграции является *градиент* температуры, поэтому для корректного сопоставления необходимо было бы рассматривать изменение энтропии, приходящееся на единицу расстояния миграции. В случае миграции под действием температурного градиента это означало бы необходимость учитывать расстояние между точками с указанными значениями температуры, тогда как при рассмотрении образования выделений второй фазы следовало бы учитывать расстояние между соседними включениями, поскольку именно на это расстояние диффундирует растворенный компонент. Подобное уточнение в большинстве случаев привело бы к существенному увеличению разницы между изменениями энтропии при этих двух процессах.

### 1.3. МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ — ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА И ПРОЦЕСС ДИФФУЗИИ

Основным процессом, определяющим все изменения микроструктуры, обсуждаемые в данной книге, является *активированная миграция атомов* как внутри твердых фаз, так и на поверхностях раздела между кристаллитами. Миграция атомов, находящихся у поверхности раздела, может происходить либо непосредственно *по этой поверхности*, включающей в таком случае путь диффузии, либо *через эту поверхность*, вызывая ее перемещение в противоположном направлении. Но в обоих случаях имеет место некоординированное (неупорядоченное) перемещение атомов. Единственным фазовым превращением, при котором поверхность раздела перемещается в результате координированного движения атомов, является образование мартенсита. Рассмотрение мартенситного превращения представляется здесь нецелесообразным, поскольку оно подробно обсуждено в трудах Дж. Кристиана [131, 133].

Механизм диффузии в кристаллических твердых телах очень хорошо изучен, накоплены обширные данные о скорости диффузии растворенных компонентов (см., например, [453, 470] и «*Diffusion Data*»). Полностью понята и диффузия по границам зерен, хотя соответствующий обзор [216] и содержит сравнительно меньше сведений. *Миграцию* границ зерен [216], по-видимому, также можно считать в основном хорошо изученной как в чистых металлах, так и в металлах, содержащих на границах зерен некоторое количество адсорбированных примесей, которые могут «увлекаться» диффундирующими атомами растворенного компонента (см. п. 3.3.3.). Вопрос о миграции или поведении *поверхностей*, разделяющих две твердые фазы (межфазовых поверхностей), изучен значительно меньше. В п. 2.3.3, 4.6.1 и разд. 4.7 применительно к разным типам превращений рассмотрена гипотеза [3, 5], согласно которой *когерентные* или *полукогерентные* поверхности раздела могут тормозить быстрое прохождение атомов. Такие когерентные поверхности раздела часто возникают в результате фазовых превращений, поскольку обладают *меньшей энергией*, чем границы между произвольно ориентированными фазами. Хорошее соответствие кристаллических решеток обеих фаз, объясняющее низкую энергию когерентной поверхности раздела, может затруднять прохождение атомов через эту поверхность. Такая же ситуация характерна для *когерентных* двойниковых границ в однофазных материалах, когда (во всяком случае, для некоторых кристаллических структур) эта двойниковая граница, обладающая очень низкой энергией, не только почти лишена способности мигрировать за счет хаотичных перескоков активированных атомов, но и препятствует диффузии атомов по ней. Если эта гипотеза действительно справедлива, то тогда затруднены те фазовые превращения, необходимым условием которых является смещение границ раздела, и скорость реакции в этом случае определяется каким-то механизмом, обеспечивающим передвижение межфазовых границ.

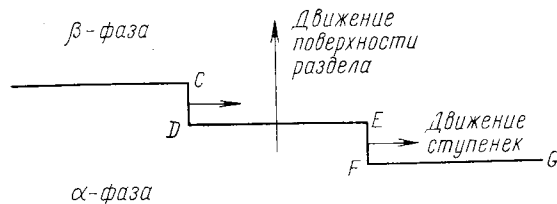


Рис. 1.5. Рост участка  $\alpha$ -фазы в результате перемещения ступенек  $CD$  и  $EF$ , в отличие от нормального движения границ  $DE$  и  $FG$

Это означает, что кинетика реакции контролируется свойствами и поведением *поверхностей раздела*, а не параметрами *диффузии*. Предложенный механизм можно назвать ступенчатым в соответствии с рис. 1.5, где представлена схема движения ступенек по поверхности раздела (в разд. 5.2 дан наглядный пример такого движения для включений солевого раствора в кристалле хлористого калия, т. е. для простого случая поверхности раздела между твердой и жидкой фазами [530]).

В процессе обсуждения необходимо прежде всего попытаться выяснить понятие когерентности. В качестве примера могут быть рассмотрены изображенные на рис. 1.6—1.8 схемы некогерентной, когерентной и полукogerентной границ, из которых следует вывод

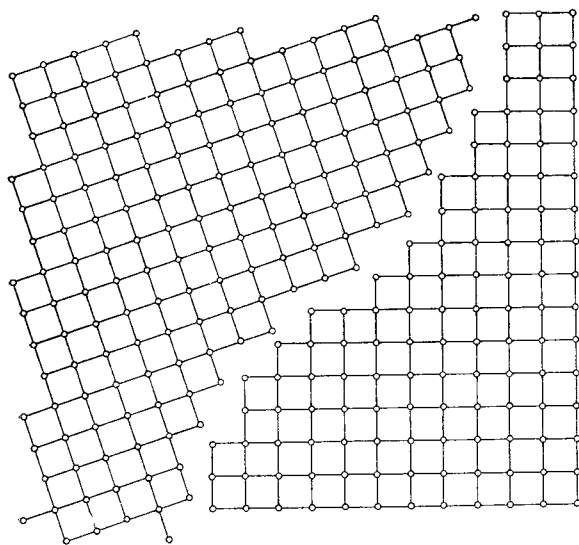


Рис. 1.6. Строение двумерной некогерентной границы в случае максимально возможного сближения двух кристаллитов, не вызывающего искажений их решеток [216]

о важной роли «непрерывности» плоскостей кристаллической решетки по обе стороны поверхности раздела. Для такой непрерывности требуется, чтобы каждая плоскость в одной решетке могла быть совмещена с соответствующей плоскостью другой решетки, если даже эти плоскости наклонены или смещены по отношению к поверхности раздела. Примерами могут служить наклон когерентных границ двойников [456] и возможные смещения относительно границ зерен [122]. Однако в настоящее время нельзя с уверенностью утверждать, что данное представление о когерентности характеризует главную особенность строения поверхностей раздела.

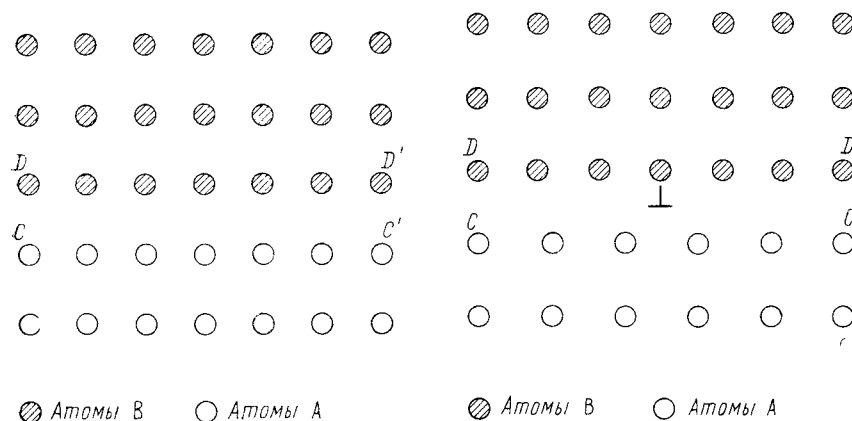


Рис. 1.7. Когерентная поверхность раздела между двумя фазами с одинаковой структурой

Рис. 1.8. Полукogerентная поверхность раздела: миграция из положения  $CC'$  в  $DD'$  требует присутствия вакансии, допускающей восхождение дислокации

Можно представить два предельных варианта строения границы раздела. Первый, когда отсутствует когерентность (см. рис. 1.6), соответствует ситуации, сходной с возникающей при большеугловой границе зерна: «открытое» строение этой границы позволяет атомам любого кристаллита без особого участия вакансий легко мигрировать из одной кристаллической решетки в другую. Это означает возможность диффузии по границам зерен и перемещения самих границ с *меньшей энергией активации*, чем при диффузии атомов в решетках обоих кристаллитов, что и было обнаружено для преобладающего числа большеугловых границ зерен. Второй предельный вариант строения границы раздела характеризуется полной когерентностью обеих фаз, имеющих одинаковую структуру, например г.ц.к., одинаковые периоды решетки и одну и ту же ориентировку (см. рис. 1.7). Тогда разница между двумя структурами заключается единственно в их химическом составе. В этом случае миграция поверхности раздела от  $CC'$  до  $DD'$  должна происходить путем замены

слоя атомов В, расположенного между  $CC'$  и  $DD'$ , атомами А, продиффундировавшими к границе из областей решетки, обогащенных атомами В; таким образом, нет необходимости в какой-либо отдельной реакции на поверхности раздела. Подобная ситуация должна иметь место, например, во время образования зон Гинье — Престона при возникновении выделений второй фазы; действительно, было показано [452], что рост выделений второй фазы в медно-кобальтовом сплаве вполне удовлетворительно описывается классической объемной диффузией в богатой медью матрице. Появление размерного

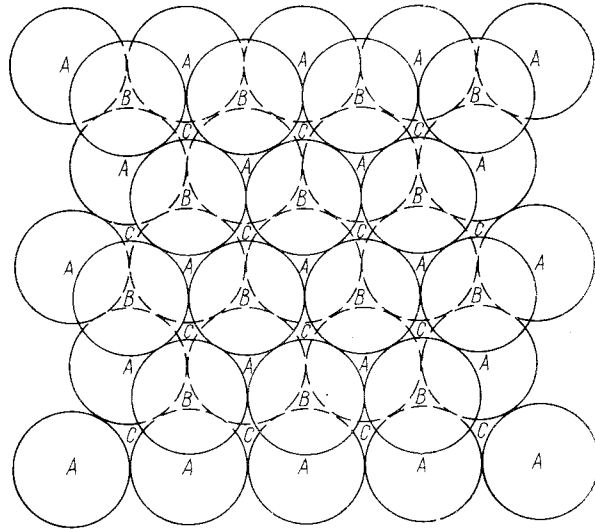


Рис. 1.9. Последовательность укладки слоев атомов в г.ц.к.-структуре

несоответствия из-за неодинаковых периодов решетки, скомпенсированного образованием стенки краевых дислокаций (см. рис. 1.8), дающей полукогерентную поверхность раздела, не должно изменить ситуацию, так как для миграции границы в этом случае потребуется лишь образование или исчезновение вакансий, которое необходимо для переползания (восхождения) дислокаций. Такая диффузия вакансий будет происходить со скоростью, определяемой также и объемной диффузией в решетке, и нельзя ожидать, что она будет играть роль своеобразного барьера у поверхности раздела. (Картина может оказаться более сложной [46], если обычному процессу объемной диффузии сопутствует эффект Киркендалла, т. е. если скорость диффузии одного компонента больше, чем другого, диффундирующего по вакансионному механизму. Такая взаимная диффузия неизбежно приводит к возникновению потока вакансий, направленного противоположно потоку более быстро диффундирующего компонента. Подобный уход вакансий от поверхности раздела, где они,

как полагают, необходимы для переползания дислокаций, может замедлять весь процесс реакции на этой поверхности.)

То обстоятельство, что как полностью когерентные, так и полностью некогерентные границы обычно могут свободно перемещаться (в результате объемной диффузии), казалось бы, дает основания предполагать, что это должно быть справедливо и для всех границ раздела в твердых телах. Однако в действительности это предположение может оказаться неправильным. Проблема неподвижности границы, исключая миграцию «ступенек», может возникнуть применительно к границе между двумя кристаллитами с разной кристаллической структурой, если такая граница становится когерентной по

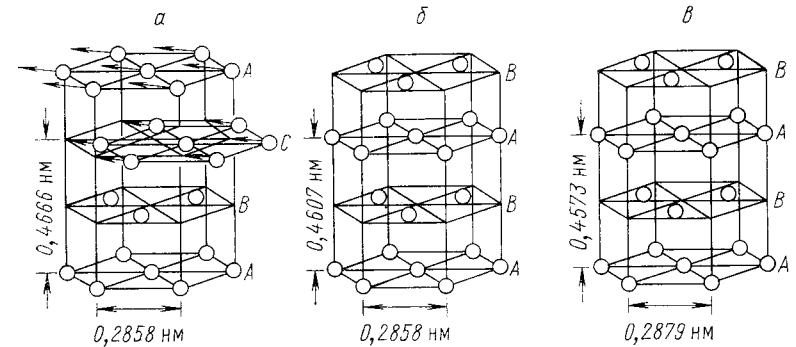


Рис. 1.10. Кристаллические решетки фаз в системе Al—Ag: а — матрица  $\delta$ -фазы (г.ц.к.); б — переходная  $\gamma'$ -фаза (гекс. п. у.); в — равновесное выделение  $\gamma$ -фазы (гекс. п. у.) [55]

отношению к определенным плоскостям решетки. Простейшим примером является граница между кристаллитами с г.ц.к.- и гекс.п.у.-решетками, если плоскость границы параллельна плотноупакованной плоскости (111) в г.ц.к.-кристалле и базисной плоскости (0001) в гекс. п. у.-кристалле. Обе эти плоскости имеют одинаковую двумерную гексагональную структуру, причем кристаллы отличаются лишь последовательностью укладки слоев атомов. Как хорошо известно из основ кристаллографии, г.ц.к.-структура возникает при последовательной укладке гексагональных плоскостей типа ABCABC..., тогда как гекс.п.у.-структура характеризуется последовательностью укладки типа ABABAB... (рис. 1.9). Подобная ситуация наблюдается, например, при образовании в системе Al — Ag выделений гексагональной  $\gamma$ -фазы  $AgAl_2$  и промежуточной  $\gamma'$ -фазы (рис. 1.10).

Проблема миграции границы в такой системе схематически представлена на рис. 1.11. В исходном состоянии до начала миграции граница плоская и полностью когерентная, причем плоскость А оказывается общей для обеих структур (см. рис. 1.11, а). Если рост нижнего выделения гексагональной фазы происходит в результате перескоков отдельных атомов, то атом в положении С должен

переместиться в положение В (см. рис. 1.11, б), что приведет к чрезвычайно нестабильному состоянию как окружающей атом «петли частичной дислокации» (если это представление может быть распространено на один атом), так и (в особенности) атома В, находящегося над другим таким же атомом В. Столь же нестабильная конфигурация сохраняется при размещении второго атома над первым в положении А, как это требует образование гекс.п.у.-структуры (см. рис. 1.11, в). Подобная ситуация в значительной степени

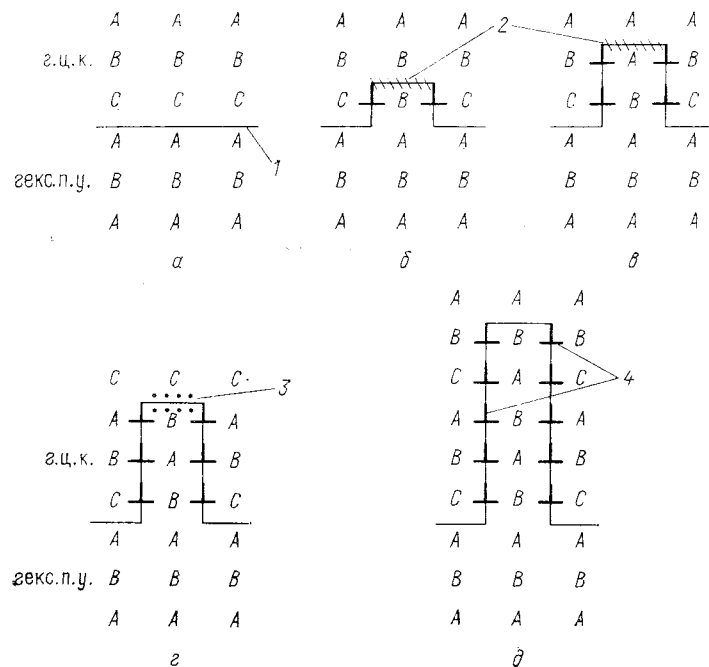


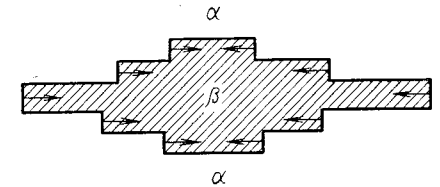
Рис. 1.11. Процесс роста фазы с гекс. п. у.-структурой из окружающей г. ц. к.-фазы посредством единичных перескоков атомов: 1 — поверхность раздела между гекс. п. у.- и г. ц. к.-фазами; 2 — чередование, создающее нестабильность упаковки; 3 — дефект упаковки; 4 — стенка частичных дислокаций. Буквы, обозначающие последовательность чередования атомов, соответствуют рис. 1.9 и 1.10

устраняется в результате изменения положения третьего атома (см. рис. 1.11, в), поскольку для этого необходимо лишь наличие дефекта упаковки в г.ц.к.-структуре. Наконец, полная когерентность может быть достигнута лишь в том случае, если произойдут еще два перескока и возникнет новое расположение атомов (см. рис. 1.11, д). Ожидаемое появление дислокаций типа  $a/b \langle 112 \rangle$  было подтверждено экспериментально [340], однако при этом наблюдалось и возникновение рельефа поверхности, которое указывает на возможное скольжение частичных дислокаций. Это скольжение дислокаций приводит к переносу одного слоя атомов из свободного

положения в положение, характерное для гексагональной упаковки, и одновременно вызывает сдвиг в свободных слоях, т. е. приводит к координированному превращению, которое осуществляется за счет согласованного перемещения атомов.

Если бы подобный рост выделения второй фазы происходил путем некоординированных перемещений атомов, то не требовалось бы первоначального образования зародыша в виде единственного «столбика», а требовался бы набор параллельных «цилиндров», состоящий из множества атомов гекс.п.у.-структуры. Тогда в случае активированного зарождения необходимым условием образования такого зародыша являлось бы наличие значительного пересыщения, способного обеспечить требуемую движущую силу [514, 530].

Рис. 1.12. Растворение пластинчатого выделения  $\beta$ -фазы путем перемещения ступенек от краев пластины. Рост возможен в случае зарождения таких ступенек на выделении



Даже при теоретически неизбежном образовании зародыша составы обеих фаз около поверхности раздела отличаются от равновесных, так что реакция превращения должна будет, по меньшей мере частично, контролироваться процессами на этой поверхности. Однако существование на поверхности раздела некоторого источника ступенек могло бы обеспечить возможность легкого роста выделения посредством бокового перемещения таких ступенек, причем скорость этого перемещения определяется скоростью поступления соответствующих атомов к ступенькам в результате диффузии (рис. 1.12). Получены убедительные доказательства [514] существования таких ступенек для систем Al —  $Mg_2Si$  (г.ц.к. — кубическая) (рис. 1.13) и Al — Cu (г.ц.к. — тетрагональная). Наряду с этим во многих случаях обнаружено [514] и гетерогенное зарождение ступенек (как, например, в верхнем правом углу рис. 1.13), причем нередко создается впечатление, что такое зарождение происходит у точки соприкосновения с другим выделением. Подвижные ступеньки наблюдались [53] и на поверхности раздела  $\alpha$  —  $\beta$ -фаз латуни (г.ц.к. — о.ц.к.).

Если миграция определенных поверхностей раздела может происходить только путем перемещения имеющихся ступенек, то в этом случае основным процессом является кинетика образования таких ступенек, которая в настоящее время мало изучена. Однако может возникать существенное различие между ростом и растворением изолированного выделения второй фазы в металлической матрице. Как следует из рис. 1.12, во время *растворения* некогерентное ребро, по видимому, может служить активным источником ступенек [514]. Но так как в процессе *роста* такие очевидные источники ступенек

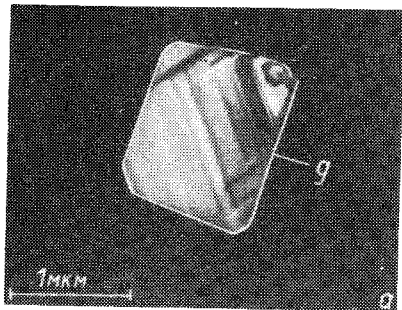
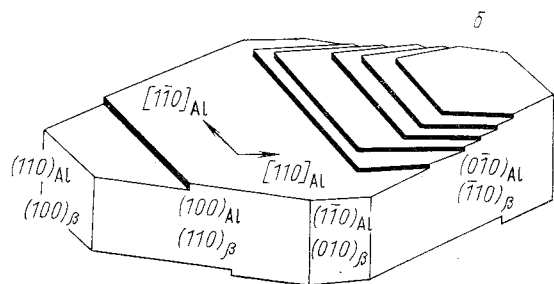


Рис. 1.13. Рост ступенек на пластинчатом выделении  $Mg_2Si$  в сплаве  $Al-1,5 \text{ мас. \% } Mg_2Si$ , переведенном в состояние твердого раствора и подвергнутом старению в течение 2 ч при  $350^\circ C$ , фотография в темном поле (а); схема возникновения ступенек (б) на пластинчатом выделении  $Mg_2Si$  [514]



отсутствуют, то в результате может оказаться, что поверхность раздела в значительной мере контролирует кинетику роста выделения, тогда как при растворении выделения это влияние поверхности раздела может не проявляться. Хотя для ряда систем получены некоторые данные о степени влияния поверхности раздела на *рост* выделений [5], единственным непосредственным доказательством роли поверхности раздела *при растворении выделения* служат результаты микрорентгеноспектрального анализа. В случае системы  $Al-Si$  не обнаружено [237] никаких признаков определяющей роли поверхности раздела, тогда как для системы  $Al-Ag$  выявлено [6] определенное влияние этой поверхности (см. п. 2.4.2). Однако в случае пластинчатых эвтектик (см. разд. 4.7) большая протяженность поверхностей раздела обеих фаз делает маловероятным существование такого различия.

При обсуждении многих тем в последующих главах отчетливо выявится существование ряда пробелов в понимании проблем и, следовательно, необходимости дальнейших экспериментальных исследований и более совершенных теоретических построений. В наибольшей степени это относится к вопросу о миграции когерентных поверхностей, разделяющих фазы с разными кристаллическими структурами. Накопленные к настоящему времени данные, особенно эксперименты по росту выделений второй фазы (см. разд. 4.6), по-видимому, дают основание предположить, что эти поверхности раздела обычно обладают достаточной подвижностью для того, чтобы в весьма существенной степени контролировать кинетику про-

цесса, однако это предположение является только предварительным. Естественно, существует настоятельная необходимость в решении этого вопроса, так как лишь таким путем можно прийти к полному пониманию стабильности микроструктуры.

#### 1.4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

При любом обсуждении изменений микроструктуры центральное место занимает вопрос о методах, используемых для измерения различных характеристик микроструктуры, таких, как размер зерна, объемное содержание выделений второй фазы, расстояние между этими выделениями и т. п. В последующих главах значительное внимание уделяется изменениям этих характеристик при переходе к более стабильной микроструктуре. Все экспериментальные исследования подобных изменений, разумеется, зависят от точности и надежности методов металлографического анализа. Эти методы весьма обстоятельно изложены в ряде обзоров [162, 262, 263, 503], содержащих полный перечень более ранних разработок. В качестве примера, подчеркивающего необходимость использования полноценных методик количественного металлографического анализа, можно упомянуть некоторые недавние исследования [150, 438].

## НЕСТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ, ВЫЗВАННАЯ ИЗМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

### 2.1. НЕСТАБИЛЬНОСТЬ, ВЫЗВАННАЯ НЕРАВНОМЕРНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ РАСТВОРЕННОГО КОМПОНЕНТА

Простейшим примером нестабильной микроструктуры металла является структура с неравномерным распределением растворенного компонента в фазе, в других отношениях обладающей достаточной стабильностью. Такое распределение неизбежно приводит к увеличению свободной энергии сплава, которая при гомогенизации должна снизиться до стационарного значения со скоростью, зависящей от кинетики и термодинамики диффузии. Кинетика диффузии с точки зрения концентрационной зависимости и подвижности точечных дефектов относится к числу наиболее хорошо изученных вопросов материаловедения (см., например, монографию Шьюмона [453]) и не требует специального рассмотрения. Термодинамика диффузии изучена в гораздо меньшей степени и заслуживает отдельного обсуждения.

#### 2.1.1. Термодинамика диффузии

На рис. 2.1 представлена зависимость свободной энергии от состава бинарного сплава. Из этой диаграммы следует, что свободная энергия сплава со средним произвольным составом  $C_3$  должна возрасти при переходе от гомогенной фазы к смеси двух фаз состава  $C'_A$  и  $C'_B$ . Это не распространяется на область «спинодали», где производная  $\partial^2 F / \partial C^2$  отрицательна; распад нестабильного сплава, состав которого лежит в спинодальной области, будет рассмотрен позднее. В случае стабильного сплава с неравномерным распределением растворенного компонента повышенное значение свободной энергии стимулирует диффузионные процессы, приводящие к гомогенизации.

В идеальном или сильно разбавленном твердом растворе при изменении распределения растворенного компонента внутренняя энергия  $U$  остается постоянной, в то время как конфигурационная энтропия  $S$  изменяется. При таком условии справедлив простой статистический вывод законов диффузии. Пусть концентрация  $C_A$  меняется по направлению  $x$ , как это представлено на рис. 2.2, т. е.  $C_A$  является функцией от  $x$ . Тогда соотношение между значениями концентраций на атомных плоскостях 1 и 2 имеет вид

$$C_{A_2} = C_{A_1} + \left( \frac{dC_A}{dx} \right)_1 b + \left( \frac{d^2 C_A}{dx^2} \right)_1 \frac{b^2}{2!} + \dots$$

Если расстояние между соседними атомными плоскостями равно  $b$  и концентрация выражена через число атомов в единице объема, то число атомов на единице площади поверхности данной плоскости составляет  $C_A b$ . Так как энергия атома не зависит от концентрации, то атомы на плоскостях 1 и 2 обладают одинаковой энергией. Следовательно, частота перескоков  $f_A$  атомов А из обеих плоскостей также одинакова.

В таком случае легко показать, что для большинства градиентов концентрации, когда можно пренебречь всеми слагаемыми более высокого порядка, чем  $(dC/dx)$ , справедливо соотношение

$$J_A = -D_A (dC_A/dx)_1, \quad (2.1)$$

где  $J_A$  — поток атомов и  $D_A$  — коэффициент диффузии, определяемый по формуле

$$D_A = (1/2)b^2 f_A. \quad (2.2)$$

Если сплав нельзя рассматривать как идеальный или разбавленный твердый раствор, то (см. рис. 2.2) энергия атомов, находящихся на соседних плоскостях, различается на  $\Delta U$ , в результате чего час-

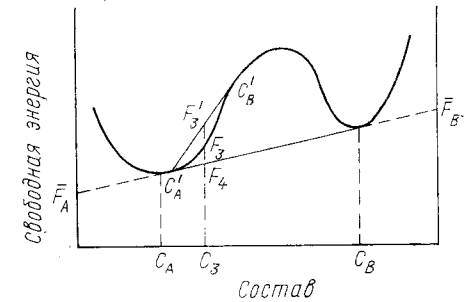


Рис. 2.1. Зависимость свободной энергии от состава при обычном процессе зарождения и роста

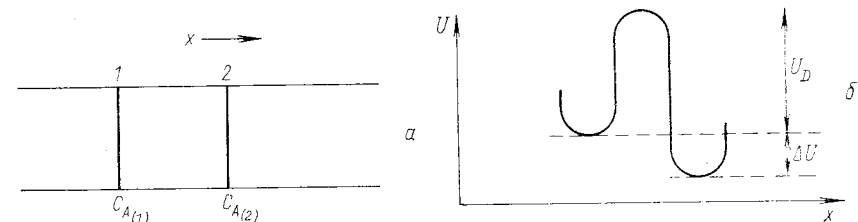


Рис. 2.2. Изменение концентрации компонента А (а); изменение энергии  $U$  между соседними плоскостями в неидеальном твердом растворе (сильно увеличено) (б)

тота перескоков от плоскости 1 к плоскости 2 больше частоты перескоков в обратном направлении:

$$f_{1 \rightarrow 2} = \nu \exp(-U_D/kT),$$

где  $\nu$  — частота колебаний, и

$$f_{2 \rightarrow 1} = \nu \exp[-(U_D + \Delta U)/kT].$$

Это изменение частоты перескоков атомов сильно влияет на коэффициент диффузии и даже может изменять направление диффузии.

Более распространено рассмотрение процесса диффузии на основании представлений о химическом потенциале (парциальной молярной свободной энергии):

$$\bar{F} = (\partial F / \partial n_A)_{T, P, C_A},$$

где  $n_A$  — число грамм-молей компонента А. Значение этого потенциала для любого из компонентов бинарного сплава может быть определено из диаграммы зависимости свободной энергии от состава, для чего в точке, соответствующей выбранному составу, необходимо провести касательную к кривой свободной энергии и продолжить ее до пересечения с ординатами для чистых компонентов (см. рис. 2.1).

Даркен и Гурри [158] рассмотрели термодинамику бинарных растворов и полученные представления распространили на случай диффузии, приняв, что скорость диффундирующего атома пропорциональна градиенту химического потенциала:

$$v_A = -\beta_A (\partial \bar{F}_A / \partial x), \quad (2.3)$$

где постоянная  $\beta_A$  обозначает подвижность атомов компонента А. Это соотношение эквивалентно используемому для закона Ома, согласно которому скорость дрейфа электрона равна произведению его подвижности  $\mu_e$  на градиент электрического потенциала:

$$v_e = -\mu_e (\partial V / \partial x).$$

Тогда поток атомов  $J_A$  равен произведению скорости диффузии и концентрации атомов компонента А:

$$J_A = C_A v_A = -C_A \beta_A (\partial \bar{F} / \partial x). \quad (2.4)$$

Сопоставление уравнений (2.1) и (2.4) показывает, что коэффициент диффузии может быть представлен в виде

$$D_A = \beta_A C_A (\partial \bar{F}_A / \partial C_A) = \beta_A (\partial \bar{F} / \partial \ln C_A) = \beta_A (\partial \bar{F} / \partial \ln N_A),$$

где  $N_A$  — молярная доля компонента А, равная отношению  $C_A$  к общему числу молей в единице объема  $C$ .

Как известно из основ термодинамики растворов, активность  $a_A$  и коэффициент активности  $\gamma_A$  компонента А связаны с парциальной молярной свободной энергией уравнением

$$\bar{F}_A - F_A^0 = RT \ln a_A = RT \ln N_A + RT \ln \gamma_A,$$

где  $F_A^0$  — молярная свободная энергия (химический потенциал) чистого компонента А, являющаяся константой. Тогда

$$d\bar{F}_A / d \ln N_A = RT (1 + \partial \ln \gamma_A / \partial \ln N_A)$$

и поэтому

$$D_A = \beta_A RT (1 + \partial \ln \gamma_A / \partial \ln N_A). \quad (2.5)$$

Парциальный коэффициент диффузии  $D_A^*$  в химически гомогенном сплаве состава  $C_A$  может быть найден путем измерения диффузии активного изотопа компонента А:

$$D_A^* = \beta_A^* RT (1 + \partial \ln \gamma_A^* / \partial \ln N_A^*),$$

причем все величины, отмеченные звездочкой, относятся к активному изотопу компонента А.

Поскольку изотопы одного и того же элемента химически идентичны, они будут образовывать идеальные растворы, так что член в скобках в выражении для  $D_A^*$  должен быть равен единице. Значения подвижностей  $\beta_A^*$  и  $\beta_A$  также должны быть одинаковы, отсюда

$$D_A^* = \beta_A^* RT = \beta_A RT \quad (2.6)$$

и поэтому

$$D_A = D_A^* (1 + \partial \ln \gamma_A / \partial \ln N_A). \quad (2.7)$$

В случае бинарного сплава, для которого  $N_A + N_B = 1$ , градиенты концентрации обоих компонентов связаны соотношением

$$dN_A / dx = -dN_B / dx.$$

Следовательно, потоки атомов А и В направлены противоположно, но оба вносят свой вклад в кинетику процесса гомогенизации сплава, что приводит к обычному уравнению диффузии (второй закон Фика):

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2.$$

Шьюмон [453], используя выводы Даркена [157], показал, что коэффициент взаимной диффузии при гомогенизации

$$\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A,$$

поэтому

$$\tilde{D} = (N_A D_B^* + N_B D_A^*) (1 + \partial \ln \gamma_A / \partial \ln N_A), \quad (2.8)$$

где  $N_A$  и  $N_B$  — атомные доли обоих компонентов, так как в соответствии с термодинамикой растворов в случае бинарного сплава

$$\partial \ln \gamma_A / \partial \ln N_A = \partial \ln \gamma_B / \partial \ln N_B.$$

Кан [110] при обсуждении диффузии в спиновальной области составов, где обе производные  $\partial^2 F / \partial N_A^2$  и  $\partial^2 F / \partial C^2$  отрицательны, отметил, что знак производной  $d^2 F / dN_A^2$  определяет знак коэффициента взаимной диффузии. Это легко показать, используя выражения для свободной энергии  $F$  одного моля раствора:

$$F = N_A \bar{F}_A + N_B \bar{F}_B;$$

$$F = N_A (F_A^0 + RT \ln a_A) + (1 - N_A) (F_B^0 + RT \ln a_B).$$

Двукратно дифференцируя это уравнение по  $N_A$  с учетом соотношения Гиббса—Дюгема

$$N_A \partial \ln \gamma_A + N_B \partial \ln \gamma_B = 0,$$

получаем

$$d^2F/dN_A^2 = RT(1/N_A + 1/N_B)(1 + \partial \ln \gamma_A / \partial \ln N_A). \quad (2.9)$$

Таким образом, в спинодальной области, где производная  $\partial^2 F / \partial N_A^2$  и множитель Даркена  $(1 + \partial \ln \gamma_A / \partial \ln C_A)$  отрицательны, согласно уравнению (2.8) отрицателен и коэффициент взаимной диффузии  $\bar{D}$ .

Уравнения (2.5) и (2.8) показывают, что диффузия в сплаве, содержащем значительное количество растворенного компонента, контролируется двумя факторами: во-первых, парциальной подвижностью атомов, которая обычно определяется концентрацией и подвижностью точечных дефектов, и, во-вторых, термодинамическими параметрами. Термодинамический фактор (множитель) может как ускорять, так и замедлять диффузию по сравнению с наблюдаемой в идеальном твердом растворе, а при определенных условиях может даже изменять направление диффузии на обратное, приводя к расслоению твердого раствора.

### 2.1.2. Природа неоднородности твердых растворов — внутрикристаллическая ликвация или междендритная сегрегация

Наиболее распространенной причиной неоднородности твердого раствора является возникающая при затвердевании внутрикристаллическая ликвация. Любой сплав, кристаллизующийся в определенном интервале температуры, образует твердую фазу, состав которой изменяется в известных пределах. Термин «*внутрикристаллическая ликвация*», используемый для описания этого явления, возник



Рис. 2.3. Участок слитка с равноосными зёрнами

в связи с тем, что внутренние участки растущего кристаллита, закристаллизовавшиеся в первую очередь, имеют иной состав, чем периферийные участки, кристаллизующиеся позднее. Другой термин — «*междендритная сегрегация*» — обязан своим происхождением дендритному, или «елочному», росту кристаллов твердой фазы (рис. 2.3). Дендритная кристаллизация характерна для всех металлических сплавов, затвердевание которых происходило в отсутствие наложенного температурного градиента, и обнаруживается в большинстве слитков и отливок [121]. Важным следствием такого дендритного строения является совпадение масштаба или периодичности сегрегации с расстоянием между осями дендритов. Рост дендритов определяет и размер зерна закристаллизовавшегося сплава. Опубликован ряд исследований, посвященных междендритной сегрегации [149] и процессу роста дендритов [169].

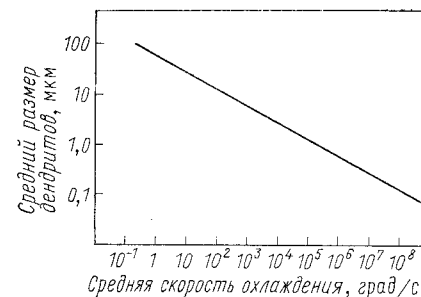


Рис. 2.4. Аппроксимация зависимости размера дендритов от скорости охлаждения алюминиевого сплава

Периодичность сегрегации (расстояние между осями дендритов) наряду с коэффициентом диффузии представляют собой наиболее важные факторы, определяющие кинетику гомогенизации твердого раствора при внутрикристаллической ликвации, поскольку именно на это расстояние должны продиффундировать атомы сплава. Несмотря на очевидную важность этого вопроса, до сих пор существуют противоречивые взгляды относительно влияния состава сплава на периодичность сегрегации, хотя при этом твердо установлена преимущественная роль скорости охлаждения. Получено [312] эмпирическое соотношение, связывающее расстояние между осями дендритов  $d$  с временем  $t_s$ , в течение которого сплав при охлаждении продолжает оставаться в температурной области между ликвидусом и солидусом:

$$d = d_0 t_s^n. \quad (2.10)$$

Показатель степени в этом уравнении находится в пределах от 0,3 до 0,6. Справедливость этого соотношения проверена в очень широком временном интервале начиная от нескольких часов в случае центральных участков крупных слитков [177] и кончая несколькими микросекундами в случае «схлопывания» капель сплава [375]. На рис. 2.4 показано, что, меняя скорость охлаждения, можно изменять расстояние между осями дендритов в алюминиевом сплаве от 100 до 0,1 мкм.

Характер уравнения (2.10) позволяет предположить, что при этом определенную роль может играть поверхностная энергия, вы-



зывающая, например, рост выделений, что подробно рассматривается в гл. 4; это предположение было подтверждено непосредственными наблюдениями роста дендритных кристаллов хлористого аммония в воде [310].

Степень междендритной сегрегации в литых сплавах хорошо изучена [193, 330]. Обычно содержание легкоплавкого компонента

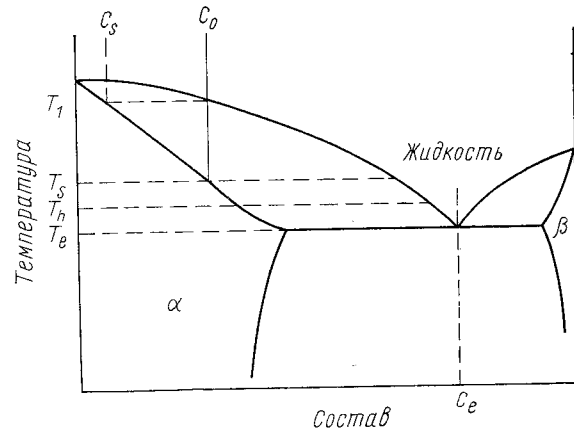


Рис. 2.5. Диаграмма состояния, иллюстрирующая возможность устранения дендритной сегрегации

в бинарном сплаве изменяется от минимального, несколько превышающего  $C_s$  на кривой солидуса, до максимального, равного в случае эвтектического сплава  $C_e$  (рис. 2.5).

### 2.1.3. Гомогенизация литых сплавов с внутрикристаллической ликвацией

Как было недавно показано [432, 457], любая кривая распределения компонента в неравновесном литом сплаве может быть представлена в виде ряда Фурье (состоящего из членов с функцией косинуса), причем максимальная длина волны в ряде равна расстоянию между осями дендритов. Для первых двух членов ряда получаем

$$C(x) = C_0 + C_a \cos(2\pi x/d), \quad (2.11)$$

где  $C_0$  — средняя концентрация;  $C_a$  — амплитуда изменения концентрации;  $d$  — основная длина волны, равная расстоянию между осями дендритов. Все остальные члены ряда характеризуются меньшими длинами волн. Обычная кривая изменения состава сегрегированного сплава приведена на рис. 2.6, из которого отчетливо видна важная роль высших гармоник. Затухание каждой гармоники может происходить независимо. В частности, скорость затухания основной гармоники описывается уравнением

$$C(x, t) = C_0 + C_a \cos(2\pi x/d) \exp(-t/\tau_d),$$

где

$$\tau_d = 4d^2/\pi^2\tilde{D}. \quad (2.12)$$

Высшие члены ряда характеризуются меньшими временами релаксации  $\tau$ , чем основная гармоника, и поэтому затухают быстрее по сравнению с первым членом ряда. Это означает, что приведенная на рис. 2.6 кривая со временем превратится в простую функцию косинуса с длиной волны  $d$ , в связи с чем основным фактором, определяющим кинетику гомогенизации, является время релаксации

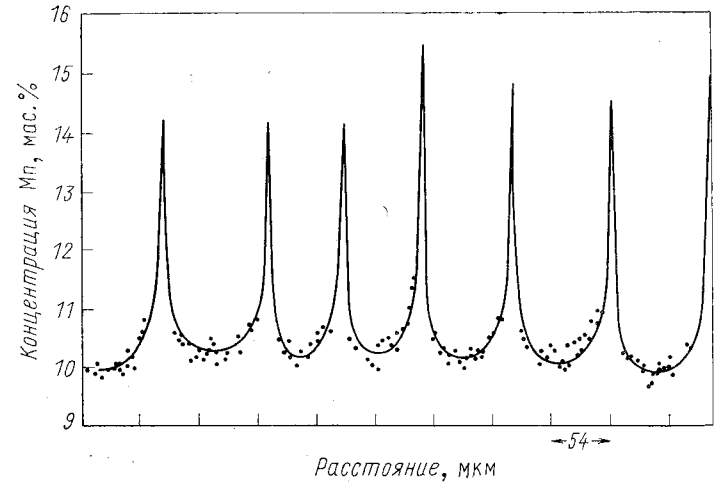


Рис. 2.6. Полученное методом микрорентгеноспектрального анализа изменение концентрации марганца по направлению, пересекающему оси дендритов [275]

основной гармоники. Гомогенизация в течение промежутка времени, примерно в 3 раза превышающего время релаксации, т. е. продолжительностью  $3\tau = 12d^2/\pi^2\tilde{D} \cong d^2/D$ , должна быть достаточна для почти полного устранения сегрегации.

Проведенный анализ получил как качественное, так и количественное подтверждение [510], хотя в некоторых случаях не удалось достичь полного согласия с результатами экспериментов [517]. Несмотря на очевидную важность проблемы, очень мало исследований посвящено влиянию гомогенизации на механические свойства. Лишь при исследовании отливок легированных сталей [10] было установлено, что, как и следовало ожидать, пластичность при комнатной температуре непрерывно возрастала в процессе гомогенизации в соответствии с безразмерным параметром  $Dt/d^2$ , где  $t$  — продолжительность гомогенизации.

Эти представления в сочетании с обсужденными ранее факторами, влияющими на расстояние между осями дендритов, можно рассматривать как подтверждение существующей практики получения от-

ликов. При литье стремятся использовать кокили по возможности наименьшего сечения, чтобы обеспечить образование множества мелких разветвленных дендритов (с малым  $d$ ), а гомогенизацию проводят при максимально возможной температуре для достижения наибольшего коэффициента диффузии  $D$ . Это позволяет при минимальных затратах времени осуществить полную гомогенизацию. Отсюда вытекают и очевидные преимущества непрерывного литья тонкопрофильных фасонных изделий перед получением крупных слитков, требующих деформирования, обработки и т. п. (дополнительные соображения приводятся в п. 2.1.4).

Известное внимание привлекли [432] преимущества проведения гомогенизации при температуре, превышающей температуру плавления фазовой составляющей сегрегированного сплава, например при температуре  $T_h$  (см. рис. 2.5), лежащей между эвтектической температурой  $T_e$  и равновесной температурой солидуса  $T_s$ . Отказ от использования температуры ниже эвтектической и переход к гомогенизации при температуре  $T_h$  оказываются целесообразными по двум причинам. Во-первых, возрастает коэффициент диффузии и, во-вторых, происходит расплавление второй фазы. Это, как правило, приводит к очень быстрому переносу атомов через поверхность раздела между жидкой и твердой фазами, что не всегда достижимо в случае контакта двух твердых фаз, как это будет рассмотрено ниже. Такая гомогенизация успешно применена для устранения неравновесных включений карбидной эвтектики в легированной стали [430], присутствие которых очень сильно снижало горячую пластичность, поскольку деформирование таких сталей должно осуществляться при температуре, превышающей  $T_e$ .

При гомогенизации разбавленных сплавов термодинамический фактор обычно не оказывает существенного влияния, что подтверждается всем накопленным практическим опытом. Однако такая проблема, вероятно, должна возникнуть, например, для алюминий-цинковых сплавов среднего состава, в которых ниже температуры солидуса в области твердых растворов образуются две несмешивающиеся фазы с одинаковой структурой. В этом случае вторая производная  $d^2F/dN^2$  отрицательна, причем диффузия даже выше этой критической температуры происходит чрезвычайно медленно, так как термодинамический множитель Даркена  $(1 + d\ln\gamma/d\ln N)$  хотя еще не становится отрицательным, но очень близок к нулю. Аналогичная ситуация должна иметь место для всех сплавов, способных претерпевать спинодальный распад, хотя до сих пор эта проблема остается неисследованной.

#### 2.1.4. Деформирование неоднородных сплавов и его влияние на гомогенизацию

Низкая скорость охлаждения крупных слитков, массой более 1 т, приводит к столь большому расстоянию между осями дендритов, что гомогенизация сплава становится невозможной. (Если это расстояние составляет 1 мм, а коэффициент диффузии равен при-

мерно  $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с, то продолжительность гомогенизации  $d^2/D$  достигнет  $10^7$  с или несколько месяцев.) Подобные слитки обычно подвергают сильному деформированию, которое существенно влияет на скорость гомогенизации вследствие изменения параметра  $d$ , характеризующего неоднородность распределения сегрегированного компонента.

Процесс экструзии, при котором условный размер слитка уменьшается в  $R$  раз, сопровождается, как правило, превращением куба в прямоугольный параллелепипед с размерами  $R^2 \times 1/R \times 1/R$ . Пред-

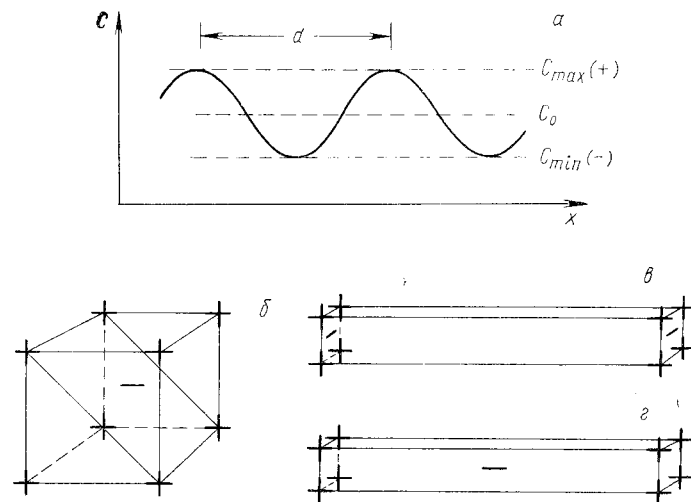


Рис. 2.7. Схема сегрегации с длиной концентрационной волны  $d$  (а); модель сегрегации типа «CsCl», иллюстрирующая положения  $C_{max}^{+}$  и  $C_{min}^{-}$  (б); та же модель после экструзии в направлениях  $\langle 110 \rangle$  (в) и  $\langle 100 \rangle$  (г)

ставляется затруднительным описать происходящие при этом изменения сложной геометрии дендритов, возникшей после кристаллизации слитка. Воспользуемся простой моделью, представленной на рис. 2.7.

Данная модель представляет собой своеобразную кубическую решетку, узлы которой образуются участками с предельно высоким содержанием растворенного компонента ( $C_{max}$ ), а участки с низким содержанием этого компонента ( $C_{min}$ ) располагаются в центре куба. В результате возникает как бы модель структуры, аналогичная структуре типа CsCl. Тогда параметр  $d$  (длина волны) будет направлен по  $\langle 111 \rangle$ . При такой модели все «плоскости», параллельные  $\{110\}$ , имеют средний состав  $C_0$  (поскольку одинаково число участков с  $C_{max}$  и  $C_{min}$ , в то время как в «плоскостях», параллельных  $\{100\}$ , происходит периодическое варьирование состава от  $C < C_{max}$  до  $C > C_{min}$ . Аналогичная периодичность наблюдается и в других плоскостях, но с меньшими амплитудами изменения состава.

Влияние деформирования можно проследить на примере экструзии по двум различным направлениям  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$ . После экструзии в направлении  $\langle 110 \rangle$  (см. рис. 2.7, в) все расстояния в плоскости  $\{110\}$  уменьшаются в  $R$  раз, поэтому продолжительность гомогенизации состава в плоскостях этого типа сокращается в  $R^2$  раз, т. е. после такой обработки *вся структура* имеет однородный состав. Хотя экструзия в направлении  $\langle 100 \rangle$  (см. рис. 2.7, г) позволяет в плоскостях, параллельных  $\{100\}$ , достичь гомогенизации после кратковременных отжигов, происходящее, к сожалению, увеличение в  $R^2$  раз параметра  $d$ , характеризующего периодическое изменение состава в плоскостях, перпендикулярных  $\{100\}$ , означает *увеличение* длительности гомогенизации в  $R^4$  раз по сравнению с недеформированной структурой. На практике обычно возникает ситуация, которую можно рассматривать как промежуточную между этими двумя экстремальными вариантами: использование высоких степеней деформации приводит к первоначальному *ускорению* гомогенизации, но при этом неизбежно сильно запаздывает завершение последних стадий гомогенизации.

Этому вопросу посвящено мало экспериментальных исследований, которые позволили бы проверить выдвинутые гипотезы. Установлено, что деформирование ускоряет ликвидацию сегрегации фосфора в сталях [329], но, с другой стороны, оказалось [517], что оно никак не влияет на выравнивание концентрации никеля и хрома в стальных отливках. Возможно, что это противоречие между результатами двух экспериментов объясняется изучением разных стадий гомогенизации, хотя такое предположение не подкреплено никакими независимыми данными.

Наиболее четкие данные были получены при теоретическом и экспериментальном изучении процесса гомогенизации спеченных сплавов, приготовленных из порошков разных металлов [247]. Если сравнивать с дендритной структурой слитков, то брикеты из тщательно перемешанной смеси порошков перед началом гомогенизации характеризуются более равномерным распределением компонентов, которое к тому же, что очень важно, можно легко регулировать. Случай недеформированных брикетов соответствует задаче трехмерной диффузии со сферической симметрией; после выдавливания задача может быть сведена к двумерной диффузии с цилиндрической симметрией, а после прокатки — к одномерной диффузии в плоскости. Такое изменение геометрии образцов приводит к уменьшению числа направлений преимущественной диффузии и, следовательно, к замедлению гомогенизации, тогда как сокращение размеров ускоряет завершение процесса диффузии. (В данном исследовании не принималось во внимание обсуждавшееся выше увеличение длины диффузионного перемещения в результате деформирования.) С учетом совместного влияния этих двух эффектов найдено приближенное решение задачи о гомогенизации, для чего использован безразмерный параметр

$$\alpha = \tilde{D}tn^2Y/l_0^2.$$

В этой формуле  $l_0$  представляет собой радиус сферической частицы порошка в недеформированном брикете, или радиус цилиндра, полученного после выдавливания, или толщину ленты, полученной путем прокатки брикета;  $n$  характеризует число измерений, определяемое геометрической формой образцов (3 — для сферы, 2 — для цилиндра и 1 — для ленты);  $t$  — время диффузии;  $Y$  — по-

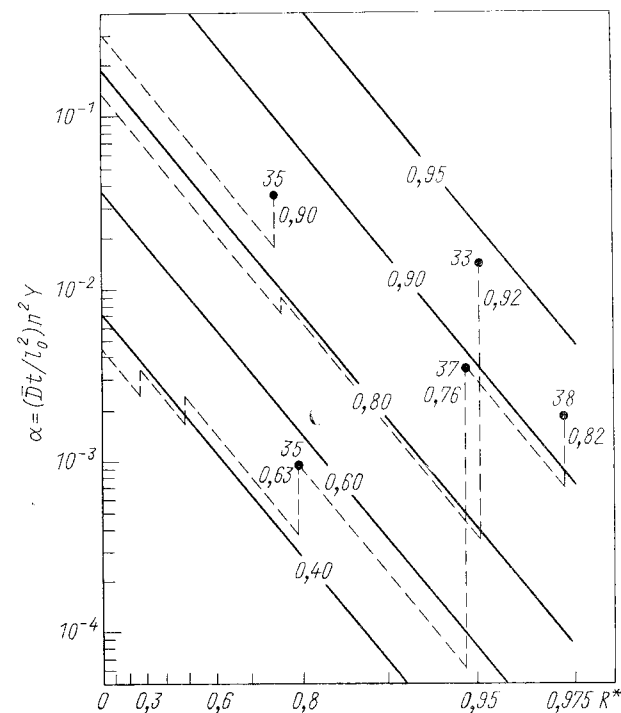


Рис. 2.8. Сводные данные о влиянии последовательных операций гомогенизации и деформирования на параметр  $\alpha$  и результаты их сопоставления с предсказанными для принятой модели.

Цифры у экспериментальных точек обозначают номер образца и найденное значение  $F$ . (Смесь из 20 ат. % порошка меди и 80 ат. % порошка никеля). Цифры у сплошных прямых указывают значения  $F$  при расчетах по принятой модели. При  $R > 0$  коэффициент  $n=1$ . При  $R=0$  значение  $F$  определено экспериментально.

стоянная, значение которой определяется отношением объемов обоих порошков. Если смесь состоит из равных объемов порошков двух металлов, то эта постоянная равна единице, но по мере того, как объем порошка одного металла уменьшается и значение  $Y$ , так как каждая частица оказывается окруженной все более толстым слоем порошка другого металла. Некоторые из полученных результатов для смеси из 20 ат. % порошка меди и 80 ат. %

порошка никеля приведены на рис. 2.8 в виде графика зависимости безразмерного параметра от степени обжатия при прокатке ( $R^* = 1 - 1/R$ ). Сплошные линии соответствуют теоретически предсказанным значениям параметра гомогенизации  $F$ , приближающимся к единице при полной гомогенизации, а пунктирные — экспериментальным данным. При этом наклонные линии характеризуют деформацию при прокатке (холодная деформация), а вертикальные линии — состояние после гомогенизирующих отжигов. Дробные числа около пунктирных линий обозначают экспериментально найденное значение параметра гомогенизации  $F$  в различные моменты времени при отжиге. Предполагается, что для всех степеней деформации  $n = 1$ , однако видно, что это выбранное значение слишком мало, так как при небольших деформациях принятая модель *занижает* достигаемую гомогенизацию, поскольку экспериментально полученные значения выше предсказанных. С другой стороны, из графика следует, что после значительного деформирования (точки 33 и 38) измеренные значения параметра гомогенизации меньше предсказанных. Это полностью соответствует предположениям, основанным на гипотезе, рассмотренной в начале этого раздела. Меньшая гомогенизация, обнаруживаемая после большой деформации ( $R^* > 0,95$ ,  $R > 20$ ) и длительного отжига (например, при  $\dot{D}t/l_0^2 > 0,1$ ), возникает по той причине, что диффузия по направлениям, длина которых в результате деформирования заметно уменьшилась, оказывается почти завершённой, тогда как диффузия по направлениям, существенно удлинившимся после деформирования, практически не повлияла на степень неоднородности. В проведенном исследовании [247] этот аспект проблемы не рассматривался.

### 2.1.5. Слоистая структура прокатанных сталей

В крупных стальных слитках, характеризовавшихся значительной сегрегацией в литом состоянии, нередко возникает слоистая структура из чередующихся слоев феррита и перлита, подобная представленной на рис. 2.9. Ее происхождение связано с воздействием сильного деформирования (обычно при прокатке), в результате которого участки литой структуры, обогащенные или обедненные легирующими добавками, как бы расслаиваются и приобретают форму пластин. Очень высокий коэффициент диффузии углерода, являющегося элементом внедрения, делает маловероятным возникновение слоев в отливках вследствие сегрегации углерода, и объяснение этого явления основывается на влиянии легирующих добавок, изменяющих температуру превращения аустенита в феррит и имеющих меньшую скорость диффузии, чем углерод. Установлено [58, 325], что области с низким содержанием стабилизирующих аустенит элементов, например марганца, при медленном охлаждении будут раньше других превращаться в феррит и отдавать свой избыточный углерод областям с более высоким содержанием марганца, сохраняющим еще структуру аустенита. В процессе дальнейшего охлаждения содержание углерода в этих обогащенных мар-

ганцем областях все более увеличивается, пока в результате эвтектоидного превращения не образуется структура перлита.

Если у различных областей слитка температура превращения аустенита в перлит различается на  $\Delta T$ , то при скорости охлаждения  $\dot{T}$  время, в течение которого может происходить диффузия углерода, составляет  $\Delta T/\dot{T}$ . Тогда при расстоянии между слоями  $d$



Рис. 2.9. Микроструктура отожженной пластины из промышленной малоуглеродистой стали с отчетливо выраженными слоями перлита

и коэффициенте диффузии углерода  $D_C$  условие образования феррито-перлитной слоистой структуры выражается соотношением

$$\dot{T} < D_C \Delta T / d^2.$$

При более высоких скоростях охлаждения неоднородного слитка слоистая структура при прокатке не образуется, но сохраняется потенциальная возможность ее возникновения при последующей термообработке.

Позднее было показано [225], что кратковременный отжиг при высокой температуре (10 мин при 1350° С) слитка низколегированной стали с выраженной сегрегацией устраняет склонность к образованию слоистой структуры при медленном охлаждении. Такая термообработка вряд ли способна ликвидировать междендритную сегрегацию, ответственную за появление слоистой структуры, о чем свидетельствует вторичное возникновение этой структуры во время деформации при высокой температуре. Однако проведенный кратковременный отжиг позволил выявить [225] влияние слоистой структуры на снижение пластичности в поперечном направлении и уменьшение вязкости разрушения. Наиболее отчетливо этот эф-

фект проявляется для «чистых» сталей, поскольку в случае «загрязненных» сталей, которые содержат большое количество окисных и других включений, также приобретающих вытянутую форму в процессе прокатки, он замаскирован общим ухудшением свойств из-за присутствия подобных включений.

В заключение, по-видимому, следует подчеркнуть, что проблема устранения сегрегации посредством диффузионного отжига достаточно хорошо изучена, во всяком случае полуколичественно, и что сегрегация всегда приводит к ухудшению механических свойств, особенно пластичности, хотя здесь еще многое остается неясным. Однако, если иметь в виду неизменную важность рассматриваемой проблемы, вызывает удивление совершенно недостаточное внимание, уделяемое влиянию сегрегации на общие механические свойства сплавов.

## 2.2. ЗАРОЖДЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЙ ВТОРОЙ ФАЗЫ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Образование зародышей новой фазы в твердых телах исчерпывающим образом рассмотрено Кристианом [130], а вводные сведения по этому вопросу приводятся в обычных учебных пособиях по фазовым превращениям в конденсированных системах. Ниже на основании общих представлений о механизме процесса рассмотрена природа микроструктур, возникающих при образовании выделений второй фазы.

### 2.2.1. Спинодальный распад

Дж. Гиббс [207] установил существование двух типов фазовых превращений в твердых растворах и подчеркнул необходимость строгого разграничения между этими типами превращений. Первый тип объединяет обычные реакции образования выделения второй фазы, включающие термически активированную стадию возникновения зародыша; к превращениям второго типа относится спинодальный распад, когда присущая материалу неустойчивость по отношению к малым флуктуациям состава приводит к спонтанному распаду. Различие между этими типами превращений выявляется из сопоставления рис. 2.10 и 2.1, на которых представлены кривые изменения свободной энергии гомогенной фазы, являющейся метастабильной по отношению к фазам А и В в области составов между  $C_A$  и  $C_B$ . Превращение в такой системе не сопровождается изменением структуры, но приводит к изменению состава.

Согласно рис. 2.10, а сплав с исходным составом  $C_1$  и свободной энергией  $F_1$  распадается на смесь двух фаз с составами  $C_A$  и  $C_B$  и средней свободной энергией  $F_2$ , т. е. происходит уменьшение свободной энергии. На некоторой начальной стадии превращения выделяющиеся фазы могут иметь составы  $C'_A$  и  $C'_B$  при средней свободной энергии  $F'_1$ , которая всегда меньше  $F_1$ . Таким образом, распад

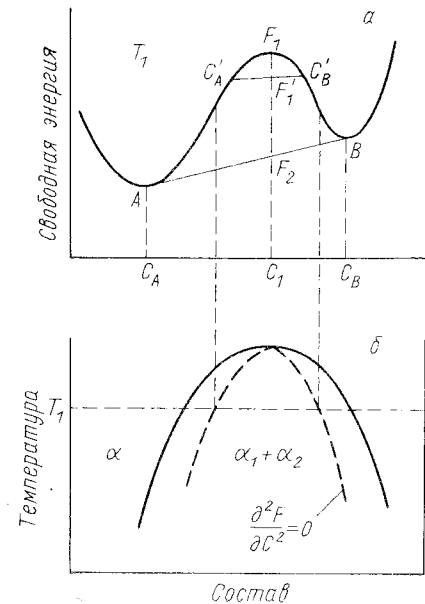
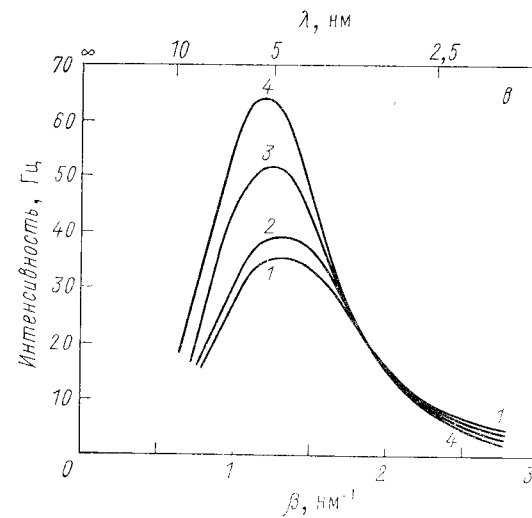


Рис. 2.10. Соотношение между свободной энергией и составом при спинодальном распаде (а); равновесная диаграмма состояния и спинодальная кривая (б); спектры малоуглового рентгеновского рассеяния (в) для сплава алюминия с 22 ат. % цинка, закаленного от 425° С и отожженного при 65° С в течение: 0,5 мин (1), 5,0 мин (2), 34,5 мин (3), 65,0 мин (4) [443]



происходит при непрерывном уменьшении свободной энергии и не существует термодинамического барьера, который мог бы препятствовать такому распаду твердого раствора. Подобное фазовое превращение известно как спинодальный распад и обладает той характерной особенностью, что происходит одновременно во всем объеме матрицы, причем не существует какой-то определенной стадии, во время которой появляются новые фазы.

Другая ситуация отражена на рис. 2.1, где сплав с исходным составом  $C_3$  и свободной энергией  $F_3$  является нестабильным по отношению к смеси двух фаз с составами  $C_A$  и  $C_B$  и средней свободной энергией  $F_4$ . При этом начальные стадии распада на фазы с составами  $C'_A$  и  $C'_B$  приводят к возрастанию свободной энергии до  $F'_3$ ; дальнейший распад, сопровождающийся итоговым снижением свободной энергии, не будет происходить до тех пор, пока не возникнет значительного изменения состава. Таким образом, стадия возникновения зародыша служит неким барьером, до преодоления которого не может развиваться процесс фазового превращения. Подобный тип фазового превращения, начинающегося с обычного зарождения и роста выделений новой фазы, наблюдается в большинстве дисперсионно-стареющих систем.

Переход от одного типа фазового превращения к другому происходит в тех точках кривой зависимости свободной энергии от состава (см. рис. 2.10, а), в которых  $d^2F/dC^2 = 0$ . Геометрические места этих точек при различной температуре образуют «спинодальную кривую» на диаграмме состояния (см. рис. 2.10, б), причем кривая растворимости примерно соответствует геометрическим местам минимумов, где  $dF/dC = 0$ . Теория спинодального распада излагается в трудах Хиллerta [260], Кана и Хильярда [111, 112], Кана [105, 106, 109, 110] и Хильярда [264].

При теоретических рассмотрениях фазовых превращений принимается во внимание вклад в увеличение свободной энергии, обусловленный градиентами энергии связей и упругих деформаций через диффузные межфазовые поверхности раздела. Согласно Кану и Хильярду, выражение для свободной энергии материала имеет вид

$$F = \int_V [f'(C) + K(\nabla C)^2 + \eta^2 E(C - C_0)^2 / (1 - \nu)] dV, \quad (2.13)$$

где  $f'(C)$  — свободная энергия Гельмгольца на единицу объема гомогенного материала с составом  $C$ ;  $K(\nabla C)^2$  — увеличение свободной энергии из-за наличия градиента концентрации;  $\eta^2 E(C - C_0)^2 / (1 - \nu)$  — увеличение свободной энергии за счет энергии деформации, связанной также с поверхностями раздела;  $E$  — модуль упругости;  $\nu$  — коэффициент Пуассона;  $C_0$  — средний состав твердого раствора;  $\eta$  — линейное расширение решетки при единичном изменении состава.

Предполагая, что  $C$  в направлении  $x$  изменяется по закону косинуса, т. е.  $C - C_0 = B \cos \beta x$ , получаем, что параметр (длина волны) флуктуаций концентрации равен  $2\pi/\beta$ . Установлено, что сплав

оказывается нестабильным по отношению к флуктуациям состава с концентрационной длиной волны, превышающей критическую, которая зависит от пересыщения и определяется соотношением

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{\beta_c} = \left[ -\frac{8\pi^2 K}{d^2 f' / dC^2 + 2\eta^2 E / (1 - \nu)} \right]^{1/2}. \quad (2.14)$$

Поэтому в том случае, когда  $d^2 f' / dC^2$  принимает достаточно большое отрицательное значение, твердый раствор оказывается нестабильным по отношению ко всем (очень малым) флуктуациям состава, длина волны которых превышает найденную из уравнения (2.14). Кинетику процесса можно рассматривать аналогично случаю восходящей диффузии (хотя поток диффундирующих атомов, разумеется, направлен по градиенту химического потенциала). При этом предполагается, что флуктуация с концентрационной длиной волны  $\lambda_c \sqrt{2}$  нарастает быстрее остальных и доминирует в структуре сплава — при меньшей длине волны градиенты концентрации оказываются слишком резкими, а при большей длине волны слишком велики пути диффузии. Кроме того, анизотропия упругих свойств большинства материалов приводит к тому, что сплав оказывается наиболее нестабильным по отношению к флуктуациям состава по определенным направлениям (обычно по  $\langle 100 \rangle$  в случае кубической структуры), для которых величина  $E$  минимальна.

Случаи отчетливого экспериментального наблюдения спинодального распада крайне немногочисленны, но в качестве проверки можно использовать измерения нарастания амплитуды флуктуаций состава с определенной длиной волны. Такое нарастание приводит к появлению «боковых полос» в опытах по малоугловому рассеянию, впервые обнаруженному для сплавов Cu — Ni — Fe [155, 156]. На рис. 2.10, в показано изменение во времени интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для сплава Al — Zn; здесь примечательно наличие постоянной точки пересечения спектров. Если в области малых углов, соответствующих малым значениям  $\beta$ , происходит увеличение интенсивности рассеяния, то в области больших углов интенсивность снижается; такие изменения согласуются с ожидаемыми на основании теории, постулирующей существование критической концентрационной длины волны  $2\pi/\beta$ .

Сплавы системы Cu — Ni — Fe, по-видимому, удовлетворяют всем критериям возникновения спинодального распада; после превращения образуется структура из правильно расположенных квазисферических частиц, занимающих небольшую долю объема, и решетки стерженьковых выделений, располагающихся по направлениям  $\langle 100 \rangle$  и занимающих преобладающую долю объема. Представляется удивительным отсутствие преимущественного расположения выделений на границах зерен, что крайне необычно для систем, в которых образуются выделения второй фазы. Преимущественное образование зародышей на дефектах (при отсутствии спинодального распада) обусловлено пониженной энергией активации образования. Нельзя ожидать, что подобное явление будет иметь

место и в сплавах, претерпевающих спинодальный распад, поскольку в этом случае, как показано выше, не существует энергетического барьера, обусловленного образованием зародыша.

При исследовании [240] серии сплавов системы Cu — Ni — Fe особое внимание было уделено усталостной прочности, так как термодинамические характеристики спинодального распада позволяли надеяться на достижение необычно высокой механической стабильности в условиях циклического нагружения. Сплавы, подвергнутые обычному упрочнению дисперсионными выделениями, которые могут перерезаться в процессе деформации, часто оказываются механически *нестабильными* в случае циклического нагружения при нормальной температуре, причем показано, что снижение прочности, приводящее к механической неустойчивости, может возникать в результате как растворения выделений, так и последующего образования новых выделений. Таким образом, оказывается, что у подобных сплавов усталостные свойства ниже, чем свойства при статическом нагружении, например при растяжении. Возможность повторного образования образовавшихся выделений, как полагают, связана с существованием критического размера таких выделений; если в процессе циклического нагружения выделение разрушается (перерезается) под действием накапливающихся локальных напряжений, в связи с чем его размеры становятся меньше критического для данной температуры, то такие выделения могут растворяться в матрице. Кроме того, утверждается, что циклическое нагружение создает высокую концентрацию вакансий в решетке, поэтому сплавы замещения, как правило, отличаются высокими скоростями диффузии.

Присущая спинодальной микроструктуре сплава Cu — Ni — Fe необычно высокая механическая стабильность в условиях циклического нагружения [240] вызвана тем обстоятельством, что перерезанные выделения могут выдержать значительные искажения, прежде чем эффективная длина волны концентрационных флуктуаций окажется достаточной для возникновения неустойчивости при комнатной температуре. Если для обычных дисперсионно-упрочненных сплавов коэффициент усталости (отношение предела выносливости при данном сроке службы к пределу прочности при растяжении) составляет всего 0,3 для  $10^6$  циклов нагружения, то для сплавов Cu — Ni — Fe этот коэффициент достигает 0,5 и более, т. е. намного выше, чем для любых других сплавов меди. Подобный эффект, безусловно, возникает либо из-за неспособности выделений растворяться в матрице сплава, либо из-за отсутствия обычного процесса перестаривания при циклическом нагружении (см. п.5.6.1).

### 2.2.2. Гомогенное зарождение

При втором типе фазовых превращений, представленном на рис. 2.1, образование выделений второй фазы происходит в результате процессов зарождения и роста. Гомогенным в данном случае называется зарождение, не обусловленное предварительно существо-

вавшими неоднородностями структуры. Для описания процессов зарождения новой фазы в твердых телах обычно используют термодинамический подход, развитый Фольмером и Вебером [508] и Беккером и Дёрингом [65]: изменение свободной энергии  $\Delta F$ , связанное с гомогенным зарождением докритического зародыша (эмбриона) новой фазы, равно сумме изменения объемной свободной энергии  $\Delta F_V$  и поверхностной энергии  $\sigma$ , необходимой для возникновения новой поверхности. В случае твердого тела добавляется еще одно слагаемое  $\epsilon$ , учитывающее энергию деформации. Отсюда

$$\Delta F = \Delta F_V + \sigma + \epsilon. \quad (2.15)$$

Для сферического зародыша радиуса  $r$

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma + (4/3)\pi r^3 (\Delta F_V + \epsilon) \quad (2.16)$$

и график зависимости  $\Delta F$  от  $r$  принимает вид, изображенный на рис. 2.11. Продолжающийся рост докритического зародыша возможен в том случае, если его радиус превышает радиус  $r_0$ , при котором  $d(\Delta F)/dr = 0$ , т. е.

$$r_0 = -2\sigma / (\Delta F_V + \epsilon), \quad (2.17)$$

и критическая свободная энергия, или энергия активации процесса образования зародыша, определяется соотношением

$$\Delta F^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\Delta F_V + \epsilon)^2}. \quad (2.18)$$

Поскольку  $\Delta F_V$  сильно зависит от температуры (тогда как на значения  $\sigma$  и  $\epsilon$  температура влияет лишь незначительно), то температурные зависимости  $r_0$  и  $\Delta F^*$  можно оценить на основании температурной зависимости  $\Delta F_V$ . При равновесной температуре превращения  $T_E$  изменение объемной свободной энергии  $\Delta F_V$  равно нулю и становится все более отрицательным по мере перехода к температуре ниже  $T_E$ . Таким образом, получаем

$$r_0 \propto 1/(T_E - T) \text{ и } \Delta F^* \propto 1/(T_E - T)^2. \quad (2.19)$$

Установившаяся скорость зарождения  $N_V$  может быть определена как число устойчивых зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема не претерпевшего превращения твердого тела, причем из теоретических представлений следует, что величина  $N_V$  пропорциональна  $\exp(-\Delta F^*/kT)$ . Скорость роста отдельного зародыша также зависит от частоты, с которой соседние атомы присоеди-

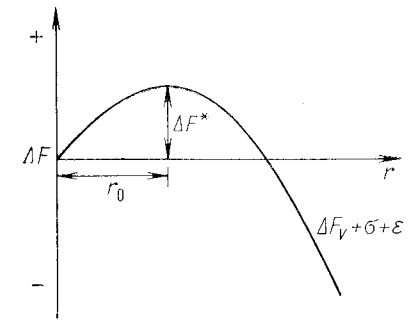


Рис. 2.11. Зависимость свободной энергии зародыша от его радиуса

няются к зародышу, т. е. пропорциональна  $\exp(-\Delta F_D/kT)$ , где  $\Delta F_D$  — свободная энергия активации диффузии. Поэтому скорость зарождения выделения второй фазы может быть представлена упрощенным выражением

$$N_V = K \exp \left[ - \frac{A\sigma^3/(\Delta F_V + \varepsilon)^2 + \Delta F_D}{kT} \right], \quad (2.20)$$

где  $A$  и  $K$  — постоянные, причем  $A$  характеризует геометрическую форму зародыша.

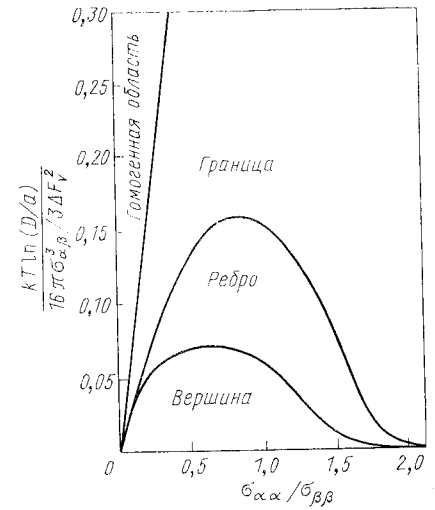
Анализ уравнения (2.20) показывает, что  $N_V = 0$  при  $T = T_E$  и быстро возрастает при увеличении температуры, хотя в дальнейшем может вновь уменьшаться. Это уменьшение вызвано влиянием множителя  $\exp(-\Delta F_D/kT)$ , поскольку  $\Delta F_D$  почти не зависит от температуры. Если учесть температурную зависимость скорости роста, определяемую, главным образом, энергией активации диффузии, то температурная зависимость итоговой скорости превращения будет иметь вид С-образной кривой.

При исследовании образования выделений г.ц.к.-кобальтовой фазы из г.ц.к.-медно-кобальтовых сплавов (одной из немногих систем, в которых распад твердого раствора происходит путем гомогенного зарождения) получено [452] количественное согласие теории с экспериментом. Хотя измеренные и предсказанные значения скорости зарождения различаются на несколько порядков (существенное, но не чрезмерное расхождение), теория позволяет очень точно предсказать температуру (при заданном составе или, наоборот, состав при заданной температуре), при которой достигается та или иная скорость зарождения.

### 2.2.3. Гетерогенное зарождение

Рассмотрение технологически более важного гетерогенного зарождения выделений новой фазы основывается на весьма простых представлениях. Такие неоднородности структуры, как дислокации или границы зерен, представляют собой области с повышенной по отношению к средней величине свободной энергией, поэтому образование зародыша на межзеренной поверхности или дислокационной линии происходит при наличии избыточной свободной энергии, играющей роль движущей силы. К числу возможных катализаторов зарождения относятся границы зерен, ребра (стыки трех зерен), вершины (стыки четырех зерен), дислокации, дефекты упаковки и поверхности частиц примесей. Обычная сегрегация атомов растворенного компонента на границах зерен и дислокациях также облегчает возникновение соответствующей группы атомов, формирующих зародыш, а дальнейший процесс роста стимулируется ускоренной диффузией в непосредственной близости от любого такого дефекта. Скорость гетерогенного зарождения  $N_s$  выделений второй фазы описывается выражением, сходным с уравнением (2.20); Каном [103, 104] были выведены уравнения скорости гетерогенного зарождения

на различных сингулярных поверхностях твердых тел. Основываясь на представлениях о некогерентности зародыша и изотропности поверхностного натяжения, Кан сопоставил препятствующие зарождению барьеры для границ, ребер и вершин зерен и построил диаграмму (рис. 2.12), иллюстрирующую условия достижения наибольшей объемной скорости зарождения для каждого такого случая. Значение ординаты отражает влияние двух противоположно действующих факторов:  $D/a$ , отношения диаметра зерна к толщине границы зерна, и величины  $16\pi\sigma^3/3\Delta F_V^2$ , являющейся



энергетическим барьером при гомогенном зарождении. Значение абсциссы характеризует каталитическую эффективность границы зерна, причем при  $\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\alpha\beta} = 0$  каталитический эффект отсутствует (контактный угол равен  $\pi$ ), а при  $\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\alpha\beta} = 2$  имеет место идеальный катализ (зарождение начинается, как только  $\Delta F_V < 0$ ). В случае подложки с низкой каталитической эффективностью и высоким значением  $\Delta F_V$  преобладает гомогенное зарождение, тогда как зарождение на вершинах зерен происходит лишь при наименьших  $\Delta F_V$ . При рассмотрении зарождения на дислокациях Кан для случая упругой и изотропной поверхности с некогерентным зародышем, имеющим форму, изображенную на рис. 2.13, представил полученные результаты посредством безразмерного параметра

Рис. 2.12. Условия, обеспечивающие в различных участках поверхности твердых тел наибольшую объемную скорость зарождения (по Кану [103])

$$\alpha = \Delta F_V \mu b^2 / 2\pi^2 \sigma^2, \quad (2.21)$$

где  $\mu$  — модуль сдвига;  $b$  — вектор Бюргерса. На рис. 2.14 приведен график зависимости отношения  $\Delta F^*/\Delta F_h^*$  от  $\alpha$ . Здесь  $\Delta F_h^*$  — энергия активации гомогенного зарождения [см. формулу (2.18)]. Можно видеть, что отношение  $\Delta F^*/\Delta F_h^*$  уменьшается по мере увеличения  $\alpha$ , т. е. эффективность дислокации как катализатора зарождения возрастает с увеличением вектора Бюргерса, поскольку в этом случае возрастает и собственная энергия дислокации.

При рассмотрении экспериментальных доказательств зарождения выделений на несовершенствах структуры в твердых телах [406] было установлено, что, хотя существующая теория гетерогенного зарождения при качественном подходе оказывается удовлетворительной, она не позволяет провести количественные расчеты для



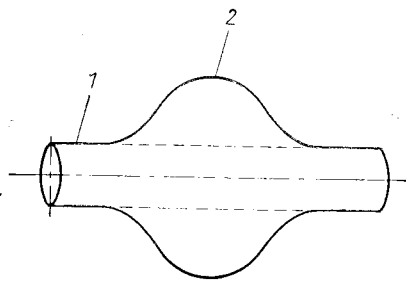


Рис. 2.13. Предложенная Каном теория зарождения на дислокациях:  
1 — диаметр дислокационной трубки; 2 — зародыш, располагающийся вдоль ядра дислокации

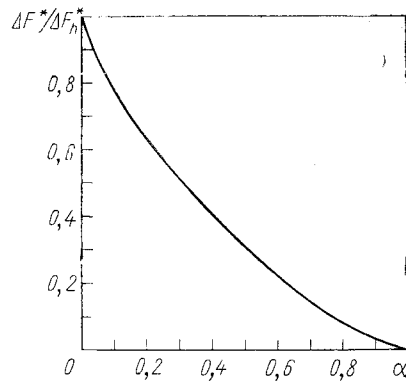


Рис. 2.14. Зависимость отношения  $\Delta F^*/\Delta F_h$  от параметра  $\alpha$  [104]

реальных систем из-за отсутствия данных об энергии поверхностей раздела у дефекта и зародыша новой фазы, а между тем подобные данные необходимы для вычисления соответствующих параметров процесса зарождения.

#### 2.2.4. Образование переходных фаз

При распаде пересыщенного твердого раствора одна или несколько метастабильных или переходных фаз (не указанных на диаграмме состояния) могут возникать до образования равновесного выделения или одновременно с этим выделением. Согласно опреде-

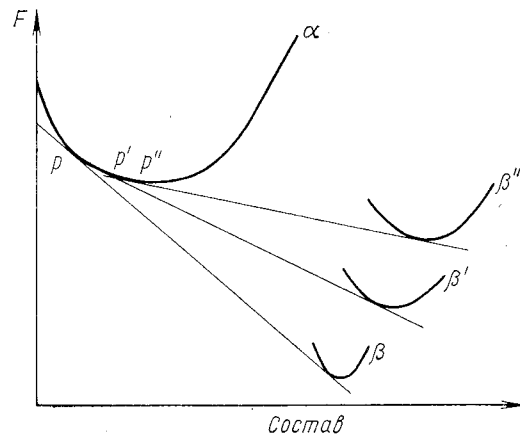


Рис. 2.15. Диаграммы зависимости свободной энергии от состава, иллюстрирующие последовательность образования выделений переходных фаз

лению, свободная энергия (в расчете на один атом) переходной фазы менее отрицательна, чем свободная энергия равновесной фазы при данных температуре и составе сплава. На рис. 2.15 для некоторой постоянной температуры представлены кривые изменения свободной энергии от состава для исходного твердого раствора  $\alpha$ , равновесного выделения  $\beta$  и метастабильных выделений  $\beta'$  и  $\beta''$ , причем все эти выделения характеризуются более высоким содержанием растворенного компонента, чем исходный твердый раствор. Из расположения общих касательных к кривым изменения свободной энергии отчетливо видно, что при равновесии (метастабильном) твердого раствора с выделением  $\beta''$  концентрация растворенного компонента  $p''$  превышает соответствующую концентрацию  $p'$  при равновесии с выделением  $\beta'$ , а  $p'$ , в свою очередь, превышает концентрацию  $p$  при образовании равновесного выделения  $\beta$ . Таким образом, образование переходной фазы  $\beta''$  может происходить лишь при содержаниях растворенного компонента выше  $p''$ ; сплавы в области составов между  $p'$  и  $p''$  распадаются до фазы  $\beta'$ , а сплавы в области составов между  $p$  и  $p'$  должны распадаться до стабильной фазы  $\beta$ . Это может служить иллюстрацией общего правила, согласно которому при снижении пересыщения уменьшается число промежуточных стадий реакции распада.

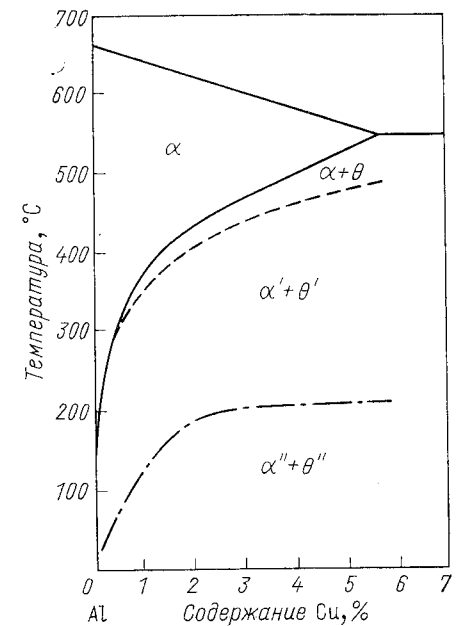


Рис. 2.16. Диаграмма состояния с линиями сольвуса для стабильного и метастабильного равновесия в богатых алюминием сплавах системы Al—Cu [280]

Представленные на рис. 2.15 изменения свободной энергии при определенной температуре могут быть отражены на соответствующей диаграмме состояния путем построения дополнительных линий сольвуса (растворимости), характеризующих температуру и составы, при которых  $\alpha$ -фаза становится пересыщенной по отношению к выделениям  $\beta'$ - и  $\beta''$ -фаз. Так, например, на расположенном со стороны алюминия участке диаграммы состояния системы Al—Cu (рис. 2.16) в случае метастабильного равновесия линии сольвуса смещаются в сторону меньшей температуры, причем тем больше, чем ниже стабильность соответствующих переходных фаз.

Пока еще ни для одной системы сплавов невозможно, даже эмпирически, предсказать число переходных фаз, их структуру и состав. Структура выделений метастабильных переходных фаз [Подобных образующимся при сверхбыстрой закалке разбрызгиванием (см. п. 2.5.2)] является практически нетронутой областью в теории сплавов.

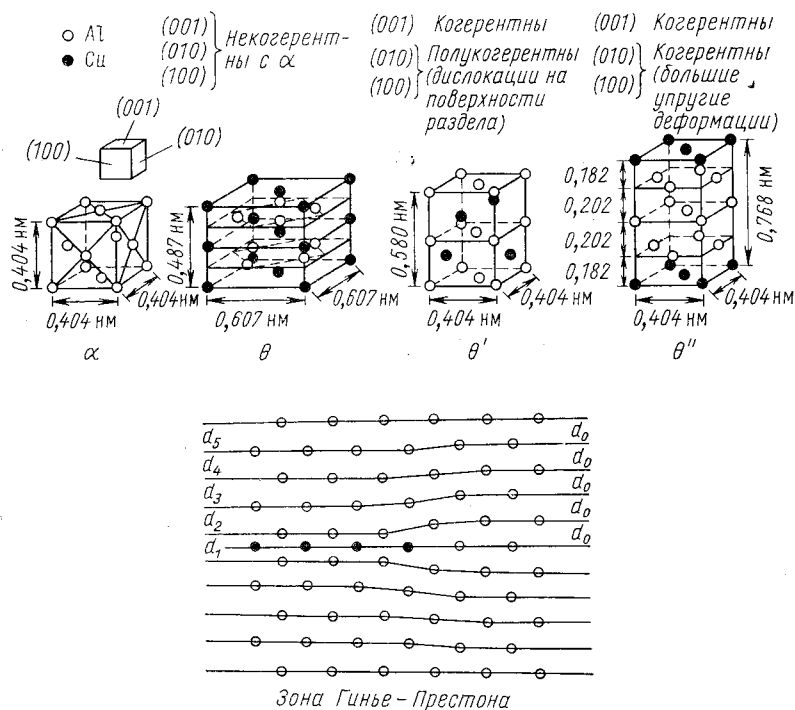


Рис. 2.17. Кристаллические структуры равновесной ( $\theta$ ) и переходных фаз в богатых алюминием сплавах системы Al—Cu [280]

Так как основная термообработка дисперсионно-твердеющих сплавов заключается в переводе их в состояние твердого раствора с последующей закалкой, то при низкой температуре практически сохраняется равновесная концентрация вакансий, существовавшая во время нагрева. В процессе низкотемпературного старения сплавов начальная скорость образования выделений обычно в  $10^7$ — $10^8$  раз превышает найденную путем экстраполяции коэффициентов диффузии, измеренных при высокой температуре, что объясняется влиянием «закалочных» вакансий. С другой стороны, «обратная» термообработка после закалки (например, нагрев в течение нескольких минут до промежуточной температуры) приводит к заметному снижению скорости образования выделений при низкой температу-

ре вследствие аннигиляции вакансий на стоках в виде (границ зерен и дислокаций) при нагреве.

При рассмотрении происхождения микроструктур, возникающих в результате образования выделений второй фазы, обсуждалась [4] и кинетика зарождения переходных фаз. Как уже отмечалось, скорость гетерогенного зарождения выделений  $N_s$  описывается уравнением, подобным уравнению (2.20). Поскольку сопутствующее зарождению переходных фаз уменьшение объемной свободной энергии может оказаться менее значительным, наиболее естественный способ достижения скорости зарождения, которая была бы сравнимой с наблюдаемой при зарождении выделений равновесной фазы, заключается в снижении свободной энергии межфазовой поверхности критического зародыша. Это объясняет наиболее важную характерную особенность всех переходных фаз: их кристаллическая структура и плоскость габитуса обеспечивают исключительно хорошее размерное соответствие решеток фазы и матрицы, благодаря чему заметно снижается  $\sigma$ . Приведенные на рис. 2.17 схемы структур богатых алюминием сплавов системы Al—Cu [280] позволяют сопоставить размерное соответствие решеток матрицы и выделения применительно к образованию  $\theta$ -,  $\theta'$ - и  $\theta''$ -фаз. Рис. 2.17 дает основание предположить, что чем лучше размерное соответствие решеток переходной фазы и матрицы, тем больше образующееся выделение может отличаться от равновесного.

Во многих сплавах может образовываться переходная фаза, полностью когерентная с матрицей. Типичным примером служат зоны Гинье—Престона в сплавах системы Al—Cu (см. рис. 2.17), состоящие из плоских скоплений (кластеров) атомов меди на плоскостях {100} алюминиевой матрицы, причем размер (диаметр) каждого такого кластера составляет около 10 нм.

В данной ситуации значение  $\sigma$  оказывается столь низким, что становится возможным гомогенное зарождение фазы. Было показано [352], что такие зоны в дальнейшем могут играть роль центров зарождения других метастабильных выделений, благодаря чему путем правильно подобранной термообработки можно обеспечить равномерное распределение этих вторичных выделений в микроструктуре сплава.

При сопоставлении кинетики зарождения переходных фаз [4] выявлена и другая общая закономерность: зарождение полуккогерентных переходных фаз происходит преимущественно на дислокациях (одиночных или образующих стенки) и на некоторых участках, не поддающихся обнаружению при помощи трансмиссионного электронного микроскопа (например, на вакансионных кластерах), тогда как равновесные выделения преимущественно зарождаются на большеугловых границах зерен. В последнем случае вклад энергии границы зерна на значение  $\sigma$ , по-видимому, будет компенсировать меньшее размерное соответствие решеток выделения и матрицы по сравнению с возникающим при образовании переходных фаз. Зарождение выделений на дислокации дает меньшее снижение  $\sigma$ ,

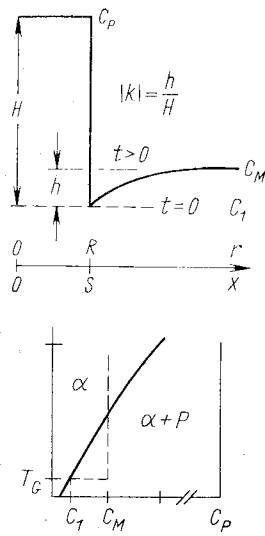


Рис. 2.18. Схематическое распределение концентрации в случае роста выделения  $P$  новой фазы при температуре  $T_G$  и соответствующий участок диаграммы состояния с однофазной областью  $\alpha$  и двухфазной областью  $\alpha + P$

ния математических выкладок предложено несколько приближенных подходов. В частности, проведены [1] критическое сопоставление и оценка приближений, используемых при рассмотрении диффузионного роста (и растворения) сферического и плоского выделений.

При любом превращении, сопряженном с переносом на значительное расстояние, должно удовлетворяться уравнение диффузии

$$D\nabla^2 C = \partial C / \partial t. \quad (2.22)$$

Для случая изолированного выделения в бесконечной матрице, когда объемный коэффициент диффузии в матрице равен  $D$  (и, как предполагается, не зависит от концентрации), а концентрация растворенного компонента в окружающей выделение области матрицы составляет  $C = C(r, t)$ , в соответствии с граничными и начальными условиями, представленными на рис. 2.18, получаем

$$C(R, t) = C_1, \quad 0 < t \leq \infty,$$

и

$$C(r, 0) = C_M, \quad r \geq R,$$

или

$$C(\infty, t) = C_M, \quad 0 \leq t \leq \infty,$$

где  $R$  — координата поверхности раздела матрица — выделение;  $C_1$  — концентрация растворенного компонента в матрице на поверхности раздела матрица — выделение;  $C_M$  — концентрация растворенного компонента в матрице на значительном расстоянии от выделения. Кроме того, должно удовлетворяться уравнение баланса потока

$$(C_p - C_1)(dR/dt) = D(\partial C / \partial r)_{r=R}, \quad (2.23)$$

где  $C_p$  — концентрация растворенного компонента в выделении, принимаемая постоянной и не зависящей от  $r$  и  $t$ ;  $R = R_0$  при  $t = 0$ .

При анализе диффузионного роста выделения рассматривают [1] три приближения: а) инвариантности поля концентраций, когда производную  $\partial C / \partial t$  в уравнении (2.22) принимают равной нулю, а  $R$  считают постоянным, после чего решают задачу о стационарной диффузии в матрице; б) приближение инвариантности размера, также требующее стационарности поверхности раздела (предполагают, что диффузионная область вокруг выделения такая, какой она была бы в том случае, когда поверхность раздела матрица —

выделение постоянно находилась бы на расстоянии  $R$ , т. е. не учитывают влияние смещения поверхности раздела на диффузионную область вокруг выделения); в) приближение линеаризованных градиентов концентрации, при котором предполагают, что в диффузионной области на участках, непосредственно окружающих выделение, градиент концентрации линейно зависит от  $r$ .

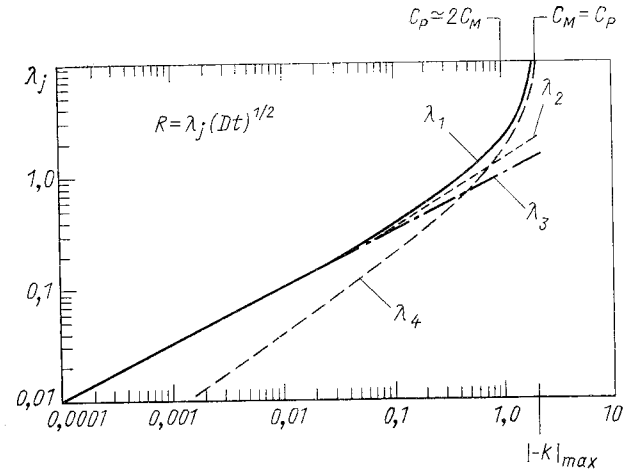


Рис. 2.19. Зависимость кинетики роста сферических выделений от параметра  $k$ .

$\lambda_1$  — точное решение:  $\lambda_1 = 2\lambda$ ;  $\lambda^2 \exp(\lambda^2) [\exp(-\lambda^2) - \lambda \pi^{1/2} \operatorname{erfc} \lambda] = -k/4$ ;  
 $\lim_{k \rightarrow 0} \lambda_1 = \lambda_2$ ;  $\lim_{k \rightarrow 0} \lambda_1 = \lambda_3$ ;  $k < 0$ ;  $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$ ;  $\lim_{k \rightarrow 0} \lambda_1 = \lambda_4$ ;  $k \neq -2$ ;  $\lambda_1 > \lambda_4$ ;

$\lambda_2$  — приближение инвариантности размера:

$$\lambda_2 = -k / (2\pi^{1/2}) + [k^2 (4\pi) - k]^{1/2}; \quad \lim_{k \rightarrow 0} \lambda_2 = \lambda_3;$$

$\lambda_3$  — приближение инвариантности поля концентраций;  $\lambda_3 = (-k)^{1/2}$ ;

$\lambda_4$  — приближение линеаризованных градиентов концентрации:

$$f(k) = [-4k / (1 + 4k)]^{1/3}; \quad \gamma = [1 - f(k)] / f(k); \quad \lambda_4 = (-k / \gamma)^{1/2}$$

В случае роста сферического выделения значение радиуса  $R$  для момента времени  $t$  находят из уравнения

$$R = \lambda_j (Dt)^{1/2}. \quad (2.24)$$

Рис. 2.19 иллюстрирует влияние принятых приближений на предсказываемую кинетику роста выделения. На рисунке изображена зависимость  $\lambda_j$  (параметра приближения) от параметра  $k$ , характеризующего степень пересыщения:

$$k = 2(C_1 - C_M) / (C_p - C_1). \quad (2.25)$$

Аналогичные расчеты роста плоского выделения также приводят к параболической зависимости полуширины выделения  $S$  от времени  $t$ :

$$S = \lambda_j (Dt)^{1/2}. \quad (2.26)$$

На рис. 2.20 представлены кинетические кривые роста при различных значениях параметра  $k$ , причем, как и на рис. 2.19,  $\lambda_1$  соответствует точному решению,  $\lambda_2$  — приближению инвариантности размера и  $\lambda_4$  — приближению линейности градиентов концентрации.

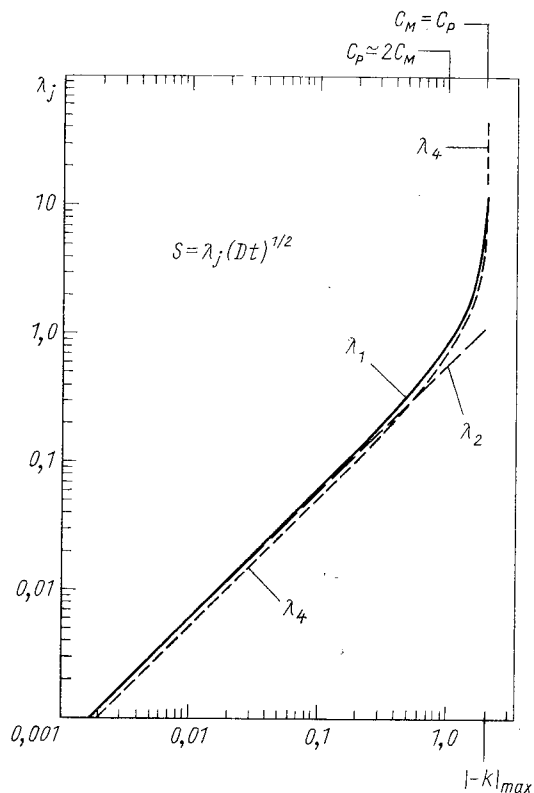


Рис. 2.20. Зависимость кинетики роста плоских выделений от параметра  $k$ .

$\lambda_1$  — точное решение:

$$\lambda_1 = 2\lambda; \pi^{1/2} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc} \lambda = -k/2; \\ \lim_{k \rightarrow 0} \lambda_1 = \lambda_2; k < 0; \lambda_1 > \lambda_2; |k| > 1,98; \lambda_1 < \lambda_4;$$

$\lambda_2$  — приближение инвариантности размера:

$$\lambda_2 = -k/\pi^{1/2};$$

$\lambda_3$  — приближение инвариантности поля концентраций — не рассматривается, поскольку такое состояние поля концентраций в случае плоских выделений не может быть достигнуто;

$\lambda_4$  — приближение линейных градиентов концентрации:

$$\lambda_4 = k/2 (1 + 1/2k)^{1/2}; \quad \lim_{k \rightarrow 0} \lambda_4 = -k/2$$

Для практического применения рекомендуется [1] использовать приближения инвариантности размера (стационарности поверхности раздела) и линейных градиентов концентрации, а не приближение инвариантности диффузионной области, так как в первых двух приближениях вычисления более просты и удобны. Поскольку для многих важных систем сплавов выполняется условие  $k < 0,3$ , при анализе роста выделения, по-видимому, следует применять только приближение инвариантности размеров.

### 2.3.2. Кинетика роста фаз на границах зерен

Зародыши новой фазы (*allotriomorphs*) на границах зерен (рис. 2.21, а) служат наилучшим источником разупорядоченных межфазовых границ, позволяющих провести необходимые измерения для проверки приведенных выше теорий. Большинство полученных данных, наиболее типичные из которых представлены на рис. 2.21, б, относятся к образованию феррита в доэвтектоидных сталях. Как можно видеть из графика, толщина частиц возрастает по параболическому закону согласно уравнению (2.26); на рис. 2.22 приведены температурные зависимости постоянной параболического

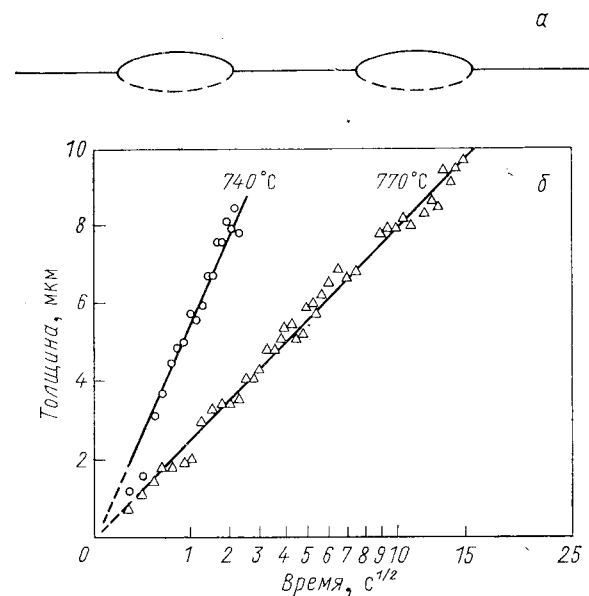


Рис. 2.21. Зародыши новой фазы (*allotriomorphs*) возникают на границах зерен матрицы и растут преимущественно вдоль этих границ.

Сплошные линии обозначают разупорядоченные границы, пунктирными линиями показаны разупорядоченные границы с дислокациями (а); типичные графики, иллюстрирующие кинетику увеличения толщины выделений феррита в доэвтектоидной стали с 0,11% углерода (б) [322]

роста  $\alpha$ , как измеренной, так и вычисленной по формуле

$$\frac{x_{\beta} - x_{\beta}^{\alpha}}{x_{\beta}^{\alpha\beta} - x_{\beta}^{\alpha}} \left( \frac{D_V}{\pi} \right)^{1/2} = \frac{\alpha}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{\alpha}{2D_V^{1/2}} \right) \exp \left( \frac{\alpha^2}{4D_V} \right), \quad (2.27)$$

где  $x_{\beta}$  — молярная доля растворенного компонента в матрице до превращения;  $x_{\beta}^{\alpha\beta}$  — молярная доля растворенного компонента в матрице  $\beta$ -фазы на границе между участками  $\beta$ - и  $(\alpha + \beta)$ -фаз,  $x_{\alpha}^{\alpha\beta}$  — молярная доля растворенного компонента в  $\alpha$ -фазе на границе между участками  $\alpha$ - и  $(\alpha + \beta)$ -фаз;  $D_V$  — объемный коэффициент взаимной диффузии.

Это выражение было выведено [181, 535] в предположении, что межфазовая граница является плоской и разупорядоченной и что  $D_V$  не зависит от содержания углерода. Согласно рассчитанной [241] диаграмме изотермического превращения ( $T - T - T$ -диаграмме), описывающей кинетику образования на границах зерен выделения фазы АВ простого нитрида или карбида, этот процесс контролируется диффузией эле-

Рис. 2.22. Измеренная (точки) и вычисленная (сплошная линия) температурные зависимости постоянной  $\alpha$  роста зародышей феррита в доэвтектоидной стали с 0,11% углерода (вычисления проведены в предположении, что процесс роста контролируется диффузией [322])

мента А (образующего раствор В (легирующий элемент, образующий раствор внедрения), как предполагается, диффундирует достаточно быстро, чтобы поддерживалось квазиравновесие. Проведенные расчеты образования выделений NbC и AlN в обычных углеродистых сталях показали, например, что скорость роста пластинчатых выделений NbC на границах аустенитных зерен очень мала; в частности, при температуре 1300° С рост пластинчатого выделения до толщины 0,2 мкм продолжается 10<sup>5</sup> с. Подобные условия могут возникать при охлаждении из аустенитного состояния массивных отливок легированных ниобием сталей, когда образовавшиеся выделения приводят к потере пластичности стали, вызывая хрупкое разрушение. Введенное теоретическое соотношение, для применения которого необходимо знать лишь коэффициент диффузии и растворимости (концентрацию) компонентов в образующемся выделении, при благоприятных обстоятельствах может быть использовано для оценки опасности возникновения нежелательных свойств, связанных с присутствием выделений.

### 2.3.3. Кинетика роста кристаллов видманштеттовой структуры

На рис. 2.23 представлены типичная кривая [323] кинетики утолщения пластинчатых выделений феррита, образующихся из аустенита при 710° С, и кривая, вычисленная при помощи уравнения (2.26); это позволяет сопоставить экспериментально полученную кинетику процесса с предполагаемой для случая разупорядоченной границы при одинаковых температуре и составе сплава. Отчетливо

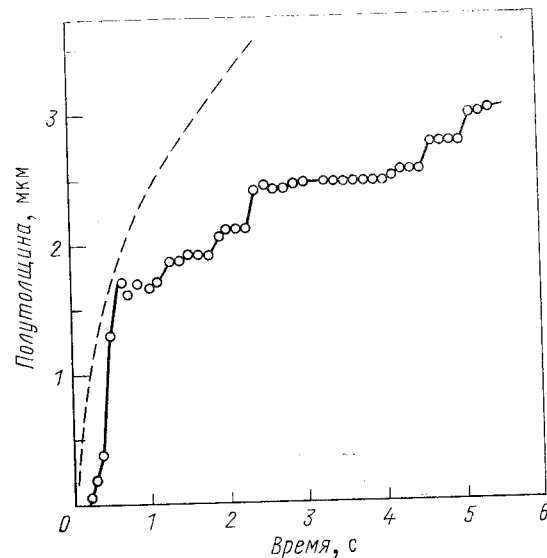


Рис. 2.23. Кинетика увеличения полуширины видманштеттовых пластинчатых выделений феррита в стали с 0,22% углерода при 710° С. Пунктирная линия характеризует рост, контролируемый диффузией [323]

видно, что кинетика утолщения пластинчатых выделений, образующих видманштеттовую структуру, резко отличается от найденной для разупорядоченных границ.

Этот эффект возникает в том случае, если рост выделения происходит целиком внутри исходного зерна аустенита. При условии достаточной согласованности кристаллических структур выделения и матрицы можно полагать, что между обеими решетками существует рациональное ориентационное соответствие, необходимое для уменьшения до минимума энергии поверхности раздела при образовании критического зародыша. С другой стороны, ориентировка межфазовой границы должна изменяться в широких пределах, чтобы граница неизменно полностью окружала образующееся выделение; некоторые из этих границ могут иметь высокостабильные структуры, которые влияют на *габитус* образующегося кристалла.

Если зависимость поверхностного натяжения  $\gamma$  на границе раздела между двумя кристаллами от их взаимной ориентировки представить в полярных координатах, то окажется возможным найти направления, при которых поверхностная энергия минимальна, чему на кривой соответствуют характерные заострения (см. гл. 4). Для оценки влияния относительной ориентировки кристаллических решеток на поверхностное натяжение  $\gamma$ , разумеется, необходимо использовать трехмерные графики.

Для некоторых поверхностей раздела в кристаллической решетке заострения на кривой изменения  $\gamma$  могут быть значительными. Если, например, граница между г.ц.к.- $\alpha$ -фазой и о.ц.к.- $\beta$ -фазой латуни ориентирована таким образом, что в ее плоскости располагаются плотнозаселенные атомами направления  $\langle 110 \rangle_\alpha$  и  $\langle 111 \rangle_\beta$ , то поверхностное натяжение составляет 1/3 среднего, типичного для этой межфазовой поверхности [286]. Проведенные экспериментальные исследования [455, 497] роста ферритных выделений в аустенитной структуре разбавленного твердого раствора Fe — C предусматривали предварительный отжиг для достижения равновесного распределения углерода, после чего путем быстрой закалки создавалось требуемое небольшое переохлаждение выделений феррита. Если после кратковременных (12 мин) отжигов рост выделений при закалке сопровождался локальными нарушениями формы поверхности (возмущениями), то в образцах, подвергнутых длительным (36 ч) отжигам, достигалась очень высокая устойчивость формы поверхности раздела. Предложенное объяснение этого различия основывается на происходящем в процессе длительного отжига повороте (без нарушения ее формы) поверхности раздела матрица — выделение, приобретающей ориентировку с низкой поверхностной энергией. Это объяснение может быть распространено и на часто обнаруживаемые выделения в виде игл или пластин (см., например, [431]), боковые поверхности которых отличаются хорошим кристаллографическим соответствием матрице.

Согласно другому предположению [4], низкую подвижность межфазовой поверхности, обеспечивающую стабильность таких игольчатых или пластинчатых выделений, можно объяснить хорошим кристаллографическим соответствием решеток. Однако до сих пор остается окончательно невыясненным, какое из этих двух предположений является правильным.

### 2.3.4. Образование дислокаций на межфазовых границах

Ранее (см. п. 2.2.4) отмечалось, что зарождение выделений обычно происходит путем образования когерентных переходных фаз, характеризующихся низкой свободной энергией поверхности раздела  $\sigma$ , ответственной за высокую скорость зарождения. Некоторое несоответствие межатомных расстояний в обеих структурах, примыкающих к плоскости раздела, компенсируется восстанавливающими когерентность упругими деформациями. По мере роста коге-

рентного зародыша запасенная упругая энергия увеличивается пропорционально объему зародыша, в результате чего может оказаться энергетически более выгодной компенсация структурного несоответствия путем образования дислокаций в плоскости раздела с соответствующим уменьшением упругой энергии системы и заменой ее «поверхностной энергией», т. е. энергией дислокаций на межфазовой поверхности. Выделение с находящимися на его поверхности дислокациями называют «полукогерентным» или «частично когерентным», а процесс образования дислокаций на межфазовой поверхности трактуется как *потеря когерентности*.

Поскольку энергия частицы в случае образования дислокаций на поверхности раздела пропорциональна площади этой поверхности, а в случае возникновения восстанавливающих когерентность упругих деформаций зависит от объема частицы, то должен существовать некоторый критический размер, после превышения которого полукогерентное состояние будет характеризоваться меньшей энергией. Если размер когерентного выделения становится больше критического, то возникает тенденция к потере когерентности и выделение оказывается метастабильным. Подробное рассмотрение [5] теоретических соображений и экспериментальных данных, относящихся к образованию дислокаций у растущих выделений, позволяет полагать, что потеря когерентности у растущей частицы происходит по одному из трех возможных механизмов.

#### Выталкивание призматических петель

Этот механизм основывается на образовании на межфазовой границе пары призматических петель из вакансий и межузельных атомов путем их конденсации (захлопывания). Если растущий кристалл по сравнению с матрицей имеет больший удельный объем, то дислокационные петли вакансионного происхождения остаются на гра-

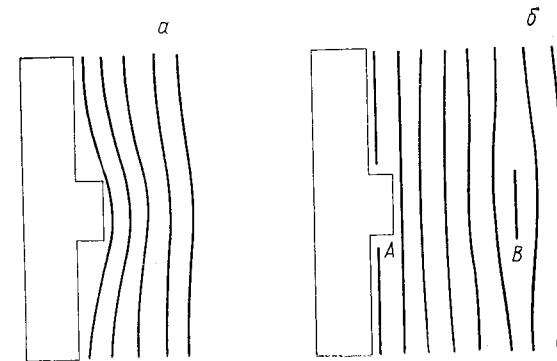


Рис. 2.24. «Выталкивание» в матрицу призматических петель дислокаций из внедренных атомов частицей, имеющей по сравнению с матрицей больший удельный объем

нице, а межузельного происхождения выталкиваются в матрицу, как это схематически изображено на рис. 2.24 (при обратном соотношении удельных объемов картина изменится на противоположную).

На основании подобного предположения [90] и теории Эшелби [189] о структурном несоответствии матрицы и включения было показано [513], что максимальное напряжение на поверхности упругого

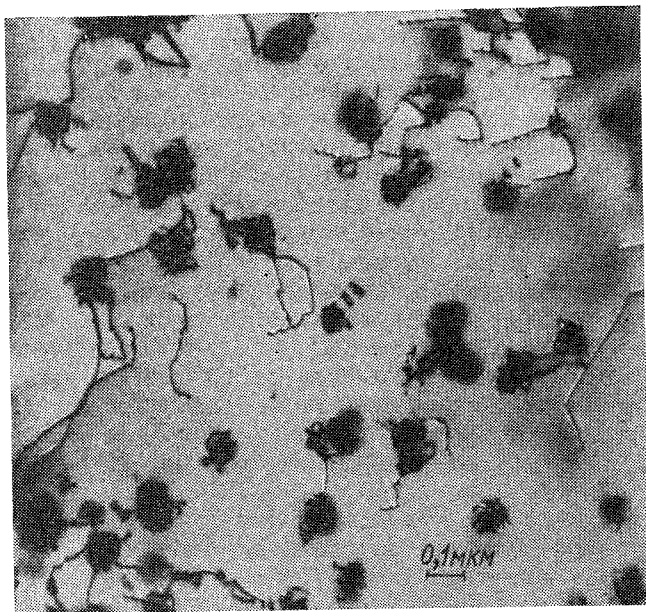


Рис. 2.25. Призматические петли, вытолкнутые в матрицу меди растущими частицами MgO в процессе внутреннего окисления сплава Cu—Mg при 800° С [344]

изотропного эллипсоидного выделения зависит только от степени несоответствия (и от модулей упругости выделения и матрицы), но не от размера этого выделения. Теория успешно предсказывает отсутствие выталкивания дислокационных петель, но не всегда может предсказать возникновение такого выталкивания, хотя одна из попыток оказалась успешной: в случае меди, содержащей частицы MgO, образовавшиеся в результате внутреннего окисления твердого раствора Cu — Mg. На рис. 2.25 приведена [344] микроструктура с призматическими петлями (или вырожденными дислокационными геликоидами с осями скольжения  $\langle 110 \rangle$ ), сопутствующими включениям MgO, утратившим когерентность в результате описанного процесса.

Движущей силой этого механизма вновь служит избыточная энергия упругой деформации на межфазовой границе в условиях когерентности. Путем теоретического анализа показано [213—215], что дислокация, встретившись с полем деформаций вокруг выделения, совершает ряд перемещений, приводящих к возникновению в поверхности раздела такой дислокационной петли, которая ликви-

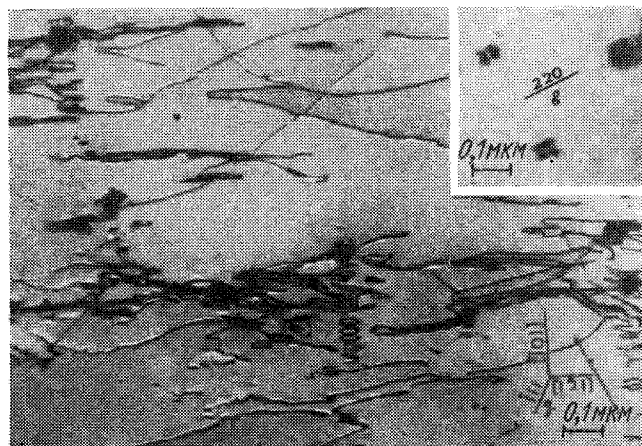


Рис. 2.26. Кристалл сплава меди с 0,9 мас. % кобальта, подвергнутый старению для создания равномерно распределенных когерентных выделений кобальта радиусом  $25 \pm 1$  нм. Участок плоскости (111) кристалла после деформации сдвига, равной 21%, иллюстрирует отсутствие когерентности деформаций у выделений [288]

дирует поле напряжений. Впервые потеря когерентности в результате деформирования обнаружена [82 б, 422] для системы Cu — Co; фотографии микроструктуры [288] отчетливо показывают уменьшение контраста на частицах кобальта при потере когерентности вследствие такого процесса (рис. 2.26).

Переползание дислокаций из источника в матрице является другим возможным механизмом взаимодействия помимо основанного на скольжении дислокаций. Экспериментально обнаружена [516] потеря когерентности у стерженьковых выделений S-фазы в сплавах Al — Cu — Mg; сначала дислокация, составляющая вектора Бюргерса которой ориентирована по оси стерженька, переползает к частице и располагается вдоль одной из ее поверхностей или образует петлю вокруг этой частицы. Затем дислокация расщепляется и возникают призматические петли, изображенные на рис. 2.27. На основании этих наблюдений можно сделать существенный вывод: если старение сплавов, содержащих такие выделения, одновре-

менно сопровождается пластической деформацией ползучести, оно вызовет быстрое переползание дислокаций к поверхности раздела матрица — выделение до полного исчезновения когерентности. Во время испытания на ползучесть при 533 К [516] полная поте-

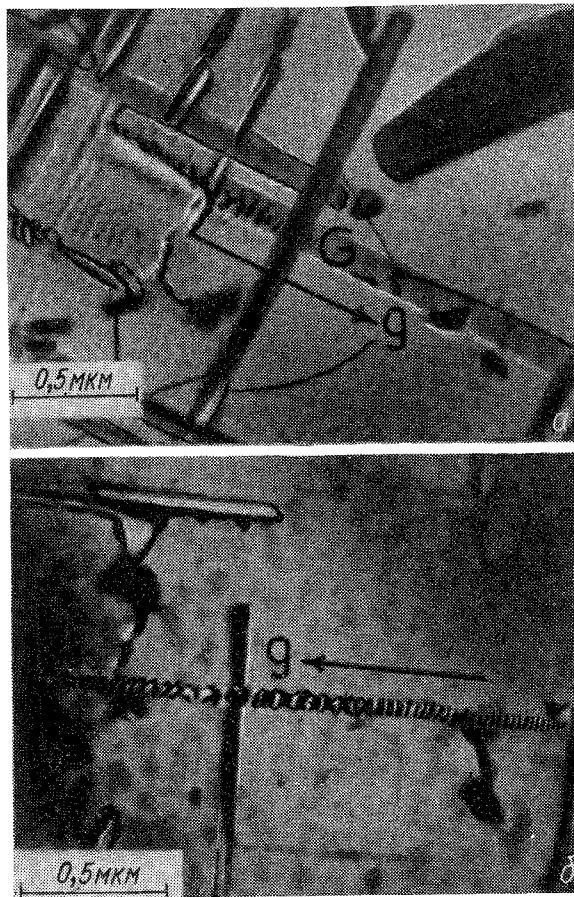


Рис. 2.27. Потеря когерентности в результате образования дислокациями матрицы призматических петель, окружающих стерженьковые выделения S-фазы в сплаве Al—Cu—Mg:

a — образец после старения в течение 24 ч при 325° С; дислокации, переползающие вокруг выделений, образуют диллоль у G; б — образец после старения в течение 60 ч при 325° С; отчетливо выявлены ряды дислокационных петель у выделений S-фазы [516]

ря когерентности наблюдалась уже через 25 мин, тогда как в отсутствие деформаций ползучести когерентность сохранялась после старения в течение 25 сут при той же температуре.

#### Зарождение дислокационных петель внутри выделений

В случае выделений с г.ц.к.-структурой может действовать предложенный [47] механизм зарождения, основанный на двойном сдвиге нормальной петли с дефектом упаковки. По другому варианту небольшое скопление межузельных атомов (если выделение находится в состоянии растяжения) или вакансий (в состоянии сжатия), по-видимому, должно захлопываться и дислокационная петля должна расти в окружающем частицу поле напряжений. Обнаружено [516], что плоские грани выделений  $\theta'$ -фазы в сплавах Al—Cu теряют когерентность в результате происходящего внутри них зарождения и роста небольших дислокационных петель, которые в дальнейшем переползают в поверхность раздела между выделением и матрицей.

В заключение необходимо отметить, что потеря когерентности, возникающая в результате деформации (или разрушения) метастабильных выделений, может повлиять на стабильность микроструктуры материала. Движущей силой для конкурирующего роста ансамбля выделений служит энергия поверхностей раздела (см. гл.4), и, если эта энергия возрастает из-за появления сетки дислокаций, может увеличиваться скорость роста таких выделений.

#### 2.4. РАСТВОРЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЙ ВТОРОЙ ФАЗЫ

Если сплав, содержащий диспергированные частицы второй фазы, выдерживается при температуре, превышающей температуру сольвуса для этого выделения, то происходит растворение кристаллов выделившейся фазы из-за химической нестабильности этих кристаллов при повышенной температуре. Хотя такой процесс переноса массы от нестабильной второй фазы (ограниченной протяженности) к окружающей стабильной матрице не привлекает столь пристального внимания, как процесс роста выделений, все же он имеет существенное практическое значение. Если присутствие второй фазы улучшает свойства материала, то желательно продлить существование выделений, а если выделения второй фазы оказывают вредное воздействие (например, при гомогенизирующем отжиге), то целесообразно ускорить их устранение.

Дальнейшее обсуждение будет основываться преимущественно на результатах предпринятого подробного теоретического рассмотрения процесса растворения выделений [2]. Прежде всего необходимо отметить принципиальную неправомочность трактовки растворения как процесса, обратного росту выделения: схематическое сопоставление процессов растворения и роста дано на рис. 2.28. Из этого рисунка отчетливо виден разный характер изменения концентрации в области, окружающей выделение, что объясняется неодинаковым значением исходного радиуса  $R_0$ . Важно подчеркнуть, что *рост* выделения сопровождается обеднением матрицы растворенным компонентом на участке перед движущейся поверхностью раздела, тогда как во время *растворения* выделения концентрация



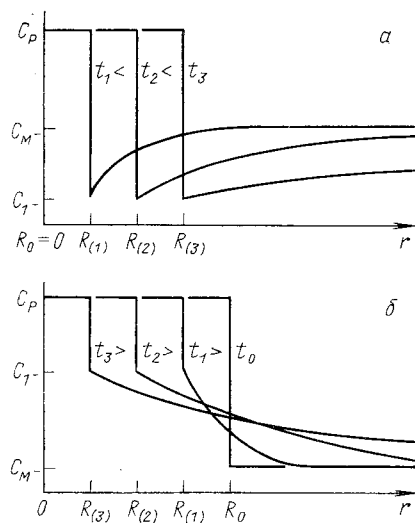


Рис. 2.28. Сопоставление процессов роста и растворения выделений [2], выявляющее неодинаковую эволюцию поля концентраций вокруг выделения из-за различного начального радиуса  $R_0$  [2]:

$a$  — рост;  $b$  — растворение

растворенного компонента в дальних областях матрицы (при  $r \gg R_i$ ) увеличивается с течением времени, а на участке, непосредственно примыкающем к выделению ( $r \lesssim R_i$ ), она непрерывно уменьшается. Из-за сложного характера концентрационных кривых не удается получить полного аналитического решения задачи о контролируемом объемной диффузией

растворении одиночной сферической частицы в бесконечной матрице. Поэтому рассмотрение проводилось лишь для ряда особых случаев [2].

#### 2.4.1. Растворение, контролируемое диффузией

Как и в случае роста выделений, могут существовать два разных механизма, контролирующих скорость растворения выделения: диффузия в матрице и реакция на поверхности раздела матрица — выделение. При помощи микрорентгеноспектрального анализа измерено [238] распределение компонентов в диффузионной области вокруг крупных видманштеттовых пластин  $\theta$ -фазы в сплавах Al—Si после частичного растворения этих выделений. При рассматриваемых значениях температуры и концентрации полученные концентрационные кривые могут быть описаны на основании классических представлений о коэффициенте диффузии в данной системе, из чего следует вывод об определяющей роли диффузии в процессе растворения.

Концентрационные кривые для случая растворения отдельного выделения в бесконечной матрице представлены на рис. 2.29 совместно с соответствующей областью диаграммы состояния. Уравнение диффузии (2.22) остается неизменным как при растворении, так и при росте выделения, причем сохраняются и выбранные (см. п. 2.3.1) граничные условия; кроме того, должно удовлетворяться и независимое уравнение потока (2.23) при  $R_0 > 0$  для случая растворения выделения.

Из трех рассмотренных [1] приближенных решений наибольшую точность вновь обеспечивает основанное на стационарности поверх-

ности раздела, так как лишь оно удовлетворяет всем граничным условиям, не требуя введения каких-либо дополнительных предположений. Скорость растворения сферического выделения может быть найдена из уравнения (2.23) и записана в виде

$$dR/dt = -k [D/R + (D/\pi t)^{1/2}], \quad (2.28)$$

где коэффициент  $k$ , взятый из уравнения (2.25), характеризует степень пересыщения в соответствии с рис. 2.29.

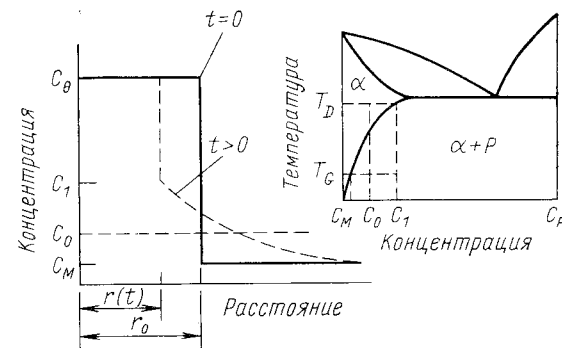


Рис. 2.29. Распределение концентрации растворенного компонента вокруг растворяющегося выделения (первоначально находившегося в равновесии с обедненной матрицей) и соответствующая диаграмма состояния [2]

Для стационарной поверхности раздела найдены [521] приближенные решения диффузионного уравнения, причем в случае растворения плоского выделения в уравнении (2.28) отсутствует слагаемое  $D/R$ . В результате этого отличия скорости растворения сферического и плоского выделения совпадают лишь в начальные моменты времени (рис. 2.30). Основное различие между условиями процесса растворения при этих двух геометрических формах выделений связано с тем обстоятельством, что площадь поверхности переноса непрерывно возрастает по мере удаления от центра сферического выделения, тогда как в случае плоского выделения она остается постоянной. Таким образом, как только радиус сферы становится небольшим, возрастает скорость растворения (см. рис. 2.30), так как резко уменьшается площадь поверхности раздела, что означает уменьшение размера источника растворенного компонента по отношению к площади окружающей диффузионной зоны.

Наряду с этим рассмотрено [2] влияние кривизны поверхности раздела, так как согласно видоизмененному [259] уравнению Гиббса—Томпсона при искривленной поверхности раздела матрица — выделение состав матрицы  $C_1(R)$  зависит от радиуса выделения  $R$ :

$$C_1(R) = C_1(\infty) \exp(\sigma_{\alpha\beta} V_p / kTRC_p), \quad (2.29)$$

$$dQ_{\text{rev}} = TdS.$$

Тогда

$$dU = TdS + \sigma dA.$$

Но свободная энергия Гиббса  $G = U + PV - TS$ , а свободная энергия поверхности  $F = U - TS$ ; тогда при постоянных значениях давления, температуры и объема

$$\begin{aligned} PdV &= 0; VdP = 0; SdT = 0; \\ dG &= dF = dU - TdS; dF = \sigma dA. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Предполагая, что величина  $\sigma$  остается постоянной в процессе увеличения площади поверхности (а это вполне допустимое предположение, для поверхностей раздела типа жидкость — газ или твер-

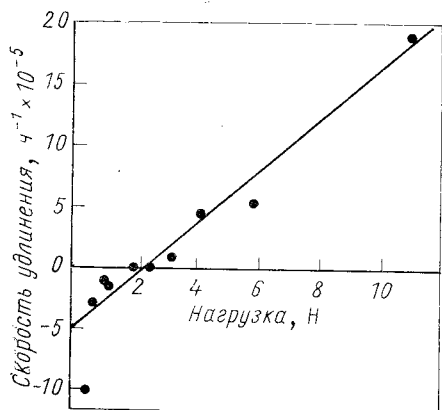


Рис. 4.3. Изменение скорости удлинения проволоки, подвергнутой длительному нагружению весом застывшей капли оплавленного материала проволоки [246]

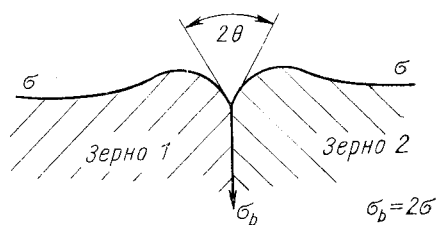


Рис. 4.4. Поперечное сечение зернограничной впадины в месте выхода межзеренной границы на внешнюю поверхность.

Впадина изображена не в масштабе (угол  $2\theta$  должен быть гораздо ближе к  $180^\circ$ , чем это показано на схеме). Выпуклости на поверхности могут иметь место лишь при образовании впадины посредством поверхностной и объемной диффузии и могут отсутствовать, если перенос вещества осуществляется преимущественно по механизму испарение — конденсация

дое тело — газ при температуре, близкой к точке плавления, когда атомы твердого тела наиболее подвижны), получаем

$$\sigma = \Delta F / \Delta A. \quad (4.2a)$$

Это — свободная энергия поверхности (точнее, свободная энтальпия) на единицу площади; тогда  $\sigma$  можно рассматривать как поверхностное натяжение (Н/м) или как свободную энергию поверхности (Дж/м<sup>2</sup>). Поскольку определение поверхностного натяжения может быть затруднено явлениями анизотропии, далее  $\sigma$  рассматривается как свободная энергия на единицу площади поверхности. В этом случае  $\sigma$  можно вычислить из значений избыточной внутренней энергии на единицу площади  $\sigma(U)$  и избыточной энтропии на единицу площади  $\sigma(S)$ , а именно:

$$\sigma = \sigma(U) - T\sigma(S). \quad (4.26)$$

Значения поверхностной энергии и энергии межзеренных границ некоторых чистых металлов

Металл	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> [306]	$\sigma_b$ , Дж/м <sup>2</sup> [274]	Металл	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> [306]	$\sigma_b$ , Дж/м <sup>2</sup> [274]
Al	$1,1 \pm 0,2$	$0,6^*$	Fe(г. ц. к.)	$2,2 \pm 0,3$	$0,79$
Au	$1,4 \pm 0,1$	$0,4$	Pt	$2,1 \pm 0,3$	$0,78$
Cu	$1,75 \pm 0,1$	$0,53$	W	$2,8 \pm 0,4$	$1,07$
Fe(о. ц. к.)	$2,1 \pm 0,3$	$0,8$			

\* Значение энергии определено калориметрически; следовательно, это внутренняя энергия  $\sigma(U)$ , которая больше свободной энергии вследствие добавления к последней энтропийного члена.

### 4.3. ПРИРОДА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ

В качестве примера рассмотрим поверхность (100) металлического монокристалла с г.ц.к.-решеткой (рис. 4.5). Видно, что у каждого атома есть четыре ближайших соседних атома в плоскости поверхности и еще четыре в следующей от поверхности плоскости.

Кроме того, в плоскости над поверхностью в позициях непосредственно над атомами, изображенными штрихами, находятся четыре «недостающих» атома (они удалены). Таким образом, в простой модели, учитывающей только связи с ближайшими соседними атомами, любой атом на поверхности имеет только восемь из двенадцати возможных «связей» — другие четыре будут «разорванными связями». Поскольку каждая связь понижает энергию атома на  $U_r/2$ , то энергия атома, расположенного на поверхности, вследствие порванных связей больше обычной на  $2U_b$  ( $U_b$  — энергия связи между двумя атомами). Это добавочная внутренняя (а не свободная!) энергия.

При любой ненулевой температуре есть пусть небольшое, но определенное давление атомного пара, находящегося в равновесии с кристаллом — все атомы этого пара имеют избыточную энергию  $6U_b$ , но она уравновешена избыточной конфигурационной энтропией газовых атомов, и тем самым обеспечивается одинаковая сво-

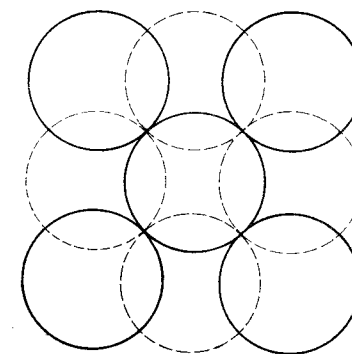


Рис. 4.5. Расположение атомов на поверхности {100} г.ц.к.-кристалла (атомы обозначены кружками).

Показаны позиции атомов в плоскости сразу под поверхностью и эквивалентных атомов в плоскости, которая могла бы находиться над поверхностью (штриховые кружки)

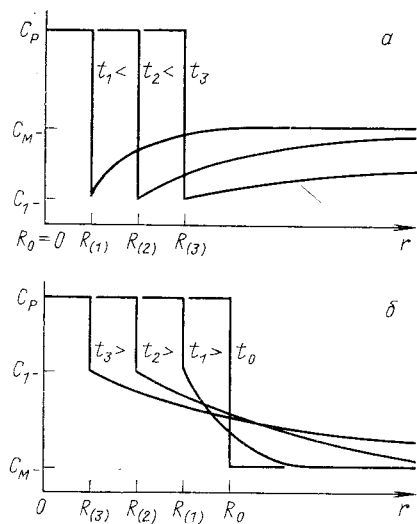


Рис. 2.28. Сопоставление процессов роста и растворения выделений [2], выявляющее неодинаковую эволюцию поля концентраций вокруг выделения из-за различного начального радиуса  $R_0$  [2]:

$a$  — рост;  $b$  — растворение

растворенного компонента в дальних областях матрицы (при  $r \gg R_i$ ) увеличивается с течением времени, а на участке, непосредственно примыкающем к выделению ( $r \lesssim R_i$ ), она непрерывно уменьшается. Из-за сложного характера концентрационных кривых не удается получить полного аналитического решения задачи о контролируемом объеме диффузии

растворении одиночной сферической частицы в бесконечной матрице. Поэтому рассмотрение проводилось лишь для ряда особых случаев [2].

#### 2.4.1. Растворение, контролируемое диффузией

Как и в случае роста выделений, могут существовать два разных механизма, контролирующих скорость растворения выделения: диффузия в матрице и реакция на поверхности раздела матрица — выделение. При помощи микрорентгеноспектрального анализа измерено [238] распределение компонентов в диффузионной области вокруг крупных видманштеттовых пластин  $\theta$ -фазы в сплавах Al—Si после частичного растворения этих выделений. При рассматриваемых значениях температуры и концентрации полученные концентрационные кривые могут быть описаны на основании классических представлений о коэффициенте диффузии в данной системе, из чего следует вывод об определяющей роли диффузии в процессе растворения.

Концентрационные кривые для случая растворения отдельного выделения в бесконечной матрице представлены на рис. 2.29 совместно с соответствующей областью диаграммы состояния. Уравнение диффузии (2.22) остается неизменным как при растворении, так и при росте выделения, причем сохраняются и выбранные (см. п. 2.3.1) граничные условия; кроме того, должно удовлетворяться и независимое уравнение потока (2.23) при  $R_0 > 0$  для случая растворения выделения.

Из трех рассмотренных [1] приближенных решений наибольшую точность вновь обеспечивает основанное на стационарности поверх-

ности раздела, так как лишь оно удовлетворяет всем граничным условиям, не требуя введения каких-либо дополнительных предположений. Скорость растворения сферического выделения может быть найдена из уравнения (2.23) и записана в виде

$$dR/dt = -k [D/R + (D/\pi t)^{1/2}], \quad (2.28)$$

где коэффициент  $k$ , взятый из уравнения (2.25), характеризует степень пересыщения в соответствии с рис. 2.29.

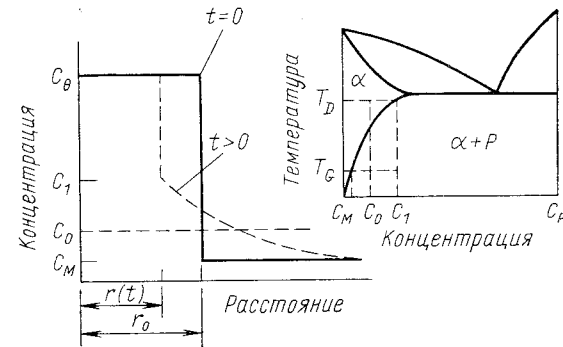


Рис. 2.29. Распределение концентрации растворенного компонента вокруг растворяющегося выделения (первоначально находившегося в равновесии с обедненной матрицей) и соответствующая диаграмма состояния [2]

Для стационарной поверхности раздела найдены [521] приближенные решения диффузионного уравнения, причем в случае растворения плоского выделения в уравнении (2.28) отсутствует слагаемое  $D/R$ . В результате этого отличия скорости растворения сферического и плоского выделения совпадают лишь в начальные моменты времени (рис. 2.30). Основное различие между условиями процесса растворения при этих двух геометрических формах выделений связано с тем обстоятельством, что площадь поверхности переноса непрерывно возрастает по мере удаления от центра сферического выделения, тогда как в случае плоского выделения она остается постоянной. Таким образом, как только радиус сферы становится небольшим, возрастает скорость растворения (см. рис. 2.30), так как резко уменьшается площадь поверхности раздела, что означает уменьшение размера источника растворенного компонента по отношению к площади окружающей диффузионной зоны.

Наряду с этим рассмотрено [2] влияние кривизны поверхности раздела, так как согласно видоизмененному [259] уравнению Гиббса—Томпсона при искривленной поверхности раздела матрица — выделение состав матрицы  $C_1(R)$  зависит от радиуса выделения  $R$ :

$$C_1(R) = C_1(\infty) \exp(\sigma_{\alpha p} V_p / kTRC_p), \quad (2.29)$$

где  $\sigma_{\alpha\beta}$  — удельная энергия поверхности раздела матрица — выделение;  $V_p$  — молярный объем выделения;  $C_p$  — молярная доля растворенного компонента в выделении;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура по абсолютной шкале. Для большинства сплавов влиянием кривизны поверхности на кинетику растворения выделений можно пренебречь, кроме тех случаев, когда разность концентраций ( $C_1 - C_M$ ) чрезвычайно мала [2].

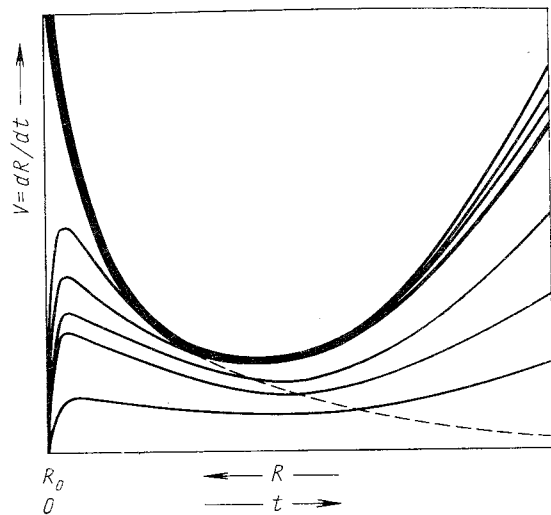


Рис. 2.30. Зависимость скорости растворения от размера выделения (или продолжительности растворения) в случае сферического выделения (жирная сплошная линия) и пластинчатого выделения (пунктирная линия).

При сферическом выделении реакция на поверхности раздела сначала резко снижает скорость растворения, тогда как в дальнейшем изменение кривизны поверхности приводит к некоторому увеличению этой скорости (тонкие сплошные линии) [2]

#### 2.4.2. Кинетика реакций на поверхности раздела

В некоторых случаях на поверхности раздела может возникать процесс, скорость которого оказывается ниже, чем скорость растворения, контролируемого объемной диффузией. Так как реакция на поверхности раздела уменьшает проходящий через эту поверхность поток атомов от выделения в матрицу, то истинная концентрация на поверхности раздела  $C_1$  в процессе растворения ниже «равновесной»  $C_1(R)$ ; положительный прирост концентрации при растворении описывается соотношением

$$\Delta C_K = C_1(R) - C_1. \quad (2.30)$$

Зависимость скорости перемещения поверхности раздела  $V$  от  $\Delta C_K$  при растворении определяется механизмом отделения атомов, находящихся на этой поверхности. При равномерном отделении атомов имеет место соотношение

$$V = -K_0 \Delta C_K, \quad (2.31)$$

где  $K_0$  — кинетический коэффициент.

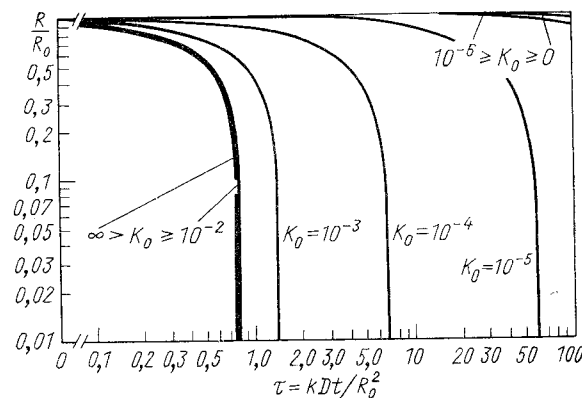


Рис. 2.31. Кинетика растворения при  $P=0,09$  и  $\beta=10^{-6}$  мм.

Представленные кривые показывают, что медленная реакция на поверхности раздела (происходящая путем постепенного отделения атомов) может резко изменить длительность растворения. Кинетический коэффициент  $K_0$  показывает, насколько трудно происходит отделение атомов от выделения: при  $K_0$ , стремящемся к нулю, это отделение атомов все более затрудняется [2]

Изучение методом микрорентгеноспектрального анализа растворения крупных видманшеттовых выделений  $\gamma$ -фазы в сплавах Al—Ag при температуре от 393 до 433° С показало [6], что концентрация серебра в матрице на поверхности раздела матрица — выделение ниже равновесной; это обстоятельство свидетельствует об определяющем влиянии реакции на поверхности раздела на скорость растворения выделения.

Одновременное влияние кривизны поверхности раздела и кинетики реакций на этой поверхности для случая стационарной диффузии учитывается [2] соответствующим изменением граничных условий при численном решении задачи на ЭВМ. Результаты вычисления для параметра  $P = (k/4\pi)^{1/2} \cong 0,09$  (типичного значения для многих рассматриваемых сплавов) и для  $\beta = 2\sigma_{\alpha\beta}V_p/RTC_p = 10^{-6}$  мм представлены в виде графика на рис. 2.31. Из приведенных данных следует, что в противоположность влиянию кривизны поверхности (см. п. 2.4.1) кинетика реакций на поверхности раздела может весьма существенно изменять кинетику растворения и увеличивать общее время, необходимое для исчезновения выделения. При

$K_0 > 10^{-2}$  мм/с реакция на поверхности раздела не оказывает ощутимого воздействия, но при  $K_0 < 10^{-6}$  мм/с частицы второй фазы фактически следует считать нерастворимыми из-за чрезвычайно медленной кинетики процесса.

### 2.4.3. Сетки выделений второй фазы

Во многих практических случаях распределение выделений второй фазы в материале таково, что диффузионные области отдельных выделений почти не перекрываются до полного завершения процесса растворения. При подобной ситуации могут быть использованы все ранее рассмотренные аналитические решения. В работе [2] про-

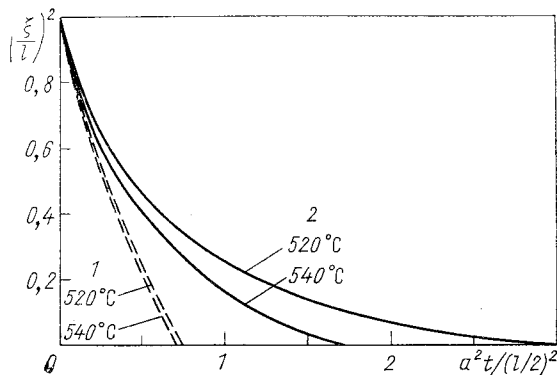


Рис. 2.32. Сопоставление модели «сферическое выделение — бесконечная матрица» (1) [521] и модели «сферическое выделение — конечная матрица» (2) [59].

Кривые зависимости приведенного радиуса от приведенного времени иллюстрируют возрастание длительности растворения в случае конечной матрицы [59]

анализирован промежуточный случай, когда расстояния между частицами не столь велики, чтобы можно было пренебречь взаимным влиянием частиц. При этом предполагается, что все частицы имеют одинаковый радиус (или толщину) и равномерно распределены в матрице, которую, таким образом, можно рассматривать как состоящую из одинаковых симметричных ячеек, причем в центре каждой ячейки располагается выделение второй фазы.

Основное влияние конечных размеров матрицы (по сравнению с результатами анализа для бесконечной матрицы) сводится к значительному замедлению кинетики растворения после того, как возникает перекрытие соседних диффузионных областей. Это можно отчетливо видеть из рис. 2.32 [59], где сопоставляются результаты для сферического выделения, растворяющегося в бесконечной матрице [521] и в матрице конечных размеров.

### 2.4.4. Практическое применение теории

В заключительном разделе теоретического исследования [2], посвященного процессу растворения выделений второй фазы, приведен пример использования результатов анализа для интерпретации экспериментальных данных, полученных при изучении технологически важной проблемы растворения «труднорастворимых» карбидов в сплавах Fe — C — V. Показано, что отсутствие надежных диаграмм состояния может привести к неверному истолкованию экспериментальных данных; одновременно обнаружено легкое растворение карбидов железа и ванадия, тогда как сложные сульфиды, силициды и окислы, если и растворялись, то незначительно.

Легирование стали ванадием может сопровождаться уменьшением прокаливаемости. В связи с легким растворением самих карбидов ванадия этот эффект не может быть объяснен зарождением продуктов распада аустенита на включениях карбида ванадия. Предполагается, что роль центров зарождения играют включения сульфидов, силицидов и окислов; с другой стороны, может влиять измельчение зерна аустенита, вызванное присутствием таких включений (см. п. 2.8.3). Наиболее вероятно, что наблюдаемый эффект вызван совместным влиянием обоих факторов.

### 2.5. СВЕРХВЫСОКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ

#### 2.5.1. Методы получения химически метастабильных структур

В предыдущих разделах этой главы рассматривались фазовые превращения в образующихся обычных микроструктурах. Подобные микроструктуры получают либо путем традиционных термообработок, проводимых после кристаллизации сплава при медленном охлаждении в изложницах, либо путем изменения фазового состава закристаллизовавшегося сплава. Для достижения больших отклонений от равновесного состояния обычно применяют *быструю* закалку; например, быстрая закалка однофазного твердого раствора до температуры, лежащей намного ниже границы двухфазовой области, позволяет получить пересыщенный твердый раствор, распад которого уже рассматривался в предыдущих разделах. В последнее время разработано несколько других методов создания метастабильных структур, состояние которых в еще большей степени отличается от равновесного. К таким методам относятся, в первую очередь, осаждение из паровой фазы на сильно охлажденную подложку (закалка «*vaporsol*»), быстрая закалка небольших капель расплава на холодной подложке, обладающей высокой теплопроводностью (закалка разбрызгиванием, или «*liquisob*»), и безэлектродное осаждение из сильно пересыщенных водных растворов. Результаты первых подробных исследований этих трех разных методов могут быть взяты из соответствующих работ [95, 186 и 87]. При использовании этих методов получают разнообразные микроструктуры от стабиль-

ных фаз с очень мелким зерном (см., например, [494]), до, видимо, аморфных структур [95, 328, 369]. При низкой температуре состояние полностью аморфной структуры в конденсированной фазе, по-видимому, отклоняется от равновесного (см. гл. 1).

Из других полученных интересных структур можно отметить: непрерывный ряд твердых растворов в системе  $\text{Cu} - \text{Ag}$ , в которой обычно существуют две ограниченные области твердого раствора [186]; значительно расширенные области твердых растворов в системах с ограниченной растворимостью в твердом состоянии, в частности твердый раствор алюминия с 4 ат. % железа, хотя равновесная растворимость составляет лишь 0,025 ат. % [495], и совершенно новые метастабильные фазы [187].

Из всех новых методов получения метастабильных микроструктур наибольшее внимание привлекла закалка разбрызгиванием небольших капель расплава. Оригинальный способ «выстреливания», при котором капли расплава с высокой скоростью выбрасываются на криволинейную поверхность медной подложки, позволяет получать скорости охлаждения от  $10^6$  до  $10^8$  К/с [375, 442]. Столь быстрое охлаждение достигается благодаря растеканию расплава тонким (1—20 мкм) слоем по подложке и высокой теплопроводности меди. Более крупные образцы расплава (диаметром 10 мм) при закалке в воде охлаждаются со скоростью всего  $10^2$  К/с [174]. Промежуточные скорости охлаждения от  $10^3$  до  $10^4$  К/с достигались путем распыления струи расплава потоком сжатого воздуха на множество мелких капель [226]. Важное преимущество этого способа заключается в возможности непрерывного получения порошков закаленного металла. Описан [487] метод производства промышленных количеств таких порошков из расплавленного металла. По этому методу капли расплава разбрызгивают, правда с низкой скоростью, на вращающийся медный цилиндр, от которого отделяют закалившиеся частицы.

Более старому способу закалки из паровой фазы уделяется значительно меньшее внимание. При таком способе пары металла, полученные либо испарением, либо распылением, конденсируются на сильно охлажденной подложке, сохраняющей температуру жидкого гелия или жидкого азота. Поскольку конденсированная фаза образуется из отдельных атомов, непрерывно поступающих к подложке, то в данном случае невозможно указать какую-то определенную скорость закалки, но чрезвычайно ограниченная термическая активация во время и по окончании закалки позволяет достичь больших отклонений от равновесного состояния. Так, например, путем закалки из паровой фазы при 80 К удалось получить аморфные сплавы системы  $\text{Cu} - \text{Ag}$  [369], тогда как при закалке разбрызгиванием расплава такого же состава получали кристаллический материал, хотя и в виде метастабильного твердого раствора.

Безэлектролизное осаждение, представляющее собой химическое восстановление металла из водных солевых растворов в присутствии катализатора, роль которого играет соответствующая подложка,

в дальнейшем происходит автокаталитически на образовавшемся металлическом покрытии. Как и в случае осаждения из паровой фазы, покрытие формируется в результате непрерывного поступления отдельных атомов, в связи с чем процесс нельзя характеризовать какой-то определенной скоростью охлаждения. Однако в отличие от осаждения из паровой фазы температура при таком способе ограничивается областью существования водного раствора, поэтому термическая активация в процессе роста покрытия будет значительнее, чем при конденсации паров на очень холодной подложке. Это ограничение дает основание полагать, что полученные таким способом материалы будут более близки к равновесному состоянию. Другим недостатком безэлектролизного осаждения является возможность его использования лишь для ограниченного числа сплавов, например для получения аморфных сплавов никеля или кобальта или кобальта с фосфором [43, 462]. Несмотря на этот недостаток, безэлектролизное осаждение может приобрести важное значение, поскольку непрерывность реакции позволяет наращивать толстые покрытия.

Более подробные сведения о метастабильных сплавах, в целом, и о закалке разбрызгиванием, в частности, могут быть найдены в опубликованных обзорах [12, 307].

### 2.5.2. Теория сплавов и метастабильные структуры

Экспериментальной основой для теории металлических сплавов являются условия образования и структура стабильных фаз в исследуемых сплавах. Однако образование стабильных структур препятствует обнаружению всех прочих потенциально возможных фаз, независимо от значения разности свободных энергий метастабильной и стабильной структур. Посредством уже рассмотренных методов (см. разд. 2.2, п.2.5.1) могут быть получены многие метастабильные фазы, что объясняется значительными изменениями свободной энергии (или энтропии) в процессе происходящих реакций. Так, например, кинетические характеристики процесса закалки дают возможность таким путем сохранить структуру высокотемпературной фазы, хотя согласно положениям термодинамики эта фаза полностью метастабильна. Кроме того, так как свободная энергия высокотемпературной фазы намного выше, чем у стабильной низкотемпературной, она также может оказаться выше, чем у всех других метастабильных фаз. В таком случае становится возможным переход от возникшей после закалки структуры к различным метастабильным структурам, если только такой переход будет происходить с большей скоростью, чем образование стабильной структуры. Многочисленные примеры превращения одной метастабильной микроструктуры в другую, как известно, можно наблюдать в процессе дисперсионного твердения (старения) при низкой температуре (см. п.2.2.4).

Хотя многие метастабильные фазы по своей природе являются промежуточными, низкая скорость их распада обычно позволяет

провести полное исследование структуры и термодинамических свойств (причем во многих случаях в широком интервале температуры и состава), а также практически использовать благоприятные свойства метастабильных сплавов. До сих пор, однако, основной интерес к метастабильным микроструктурам связан с поисками доказательств их существования. В качестве одного из первых примеров можно упомянуть двойной сплав  $\text{Cu} - \text{Ag}$ , который в равновесном состоянии характеризуется ограниченными областями взаимной растворимости, хотя оба металла обладают одинаковой кристаллической структурой и разница между атомными диаметрами составляет менее 15%, в связи с чем они должны были бы образовывать непрерывный ряд твердых растворов в соответствии с правилом Юм-Розери [287]. Это противоречие заставило применить закалку разрызгиванием и таким путем получить ожидаемые, возможно метастабильные, кристаллические твердые растворы [186]. Аналогичные результаты были достигнуты и для других сплавов, например  $\text{Rh} - \text{Cu}$  и  $\text{Rh} - \text{Ni}$  [357]. В то же время для сплава  $\text{Co} - \text{Cu}$  обнаружено лишь незначительное возрастание предела растворимости [327], а в системе  $\text{Cd} - \text{Zn}$  растворимость не увеличилась [46a]. Пока еще не установлено, связаны ли эти различия с неодинаковыми термодинамическими характеристиками, или же они объясняются влиянием чисто кинетических факторов; некоторую ясность в этот вопрос, по-видимому, смогут внести исследования с применением закалки из паровой фазы с более высокой скоростью охлаждения.

При изучении сплавов  $\text{Ag} - \text{Ge}$ , которые в равновесном состоянии не полностью подчиняются правилу Юм-Розери, применение закалки разрызгиванием позволило получить обычно отсутствующую фазу с гексагональной решеткой при электронной концентрации 1,75 [187]. Наряду с объяснением образования новых фаз при закалке разрызгиванием рассмотрены [12] и другие примеры успехов и неудач при попытках использовать этот метод для получения «недостающих» фаз Юм-Розери.

Многообразие метастабильных структур, безусловно, ставит перед металловедом-теоретиком такой же комплекс проблем, как и в случае известных стабильных структур. Кроме того, существует настоятельная необходимость в разработке успешных способов предсказания стабильности, или даже возможности существования, многих потенциально полезных метастабильных состояний сплавов.

### 2.5.3. Превращения метастабильных структур

Известны по меньшей мере три основных превращения, посредством которых промежуточные метастабильные структуры возвращаются в равновесное состояние: а) кристаллизация аморфных сплавов; б) выделение из пересыщенных твердых растворов стабильных и метастабильных фаз; в) распад метастабильных кристаллических фаз.

Два последних превращения не слишком сильно отличаются от происходящих в структурах, образованных путем закалки стабильных фаз (как это уже обсуждалось в разд. 2.2—2.4), поэтому основное внимание следует уделить лишь первому превращению, ответственному за неустойчивость структуры.

#### Стабильность аморфных сплавов

В настоящее время, по-видимому, существуют два весьма различающихся класса умеренно стабильных металлических стеклообразных материалов: а) сплавы из компонентов с разным размером атомов и б) сплавы, аморфная структура которых стабилизирована присутствием около 20 ат. % легирующего «полуметалла», например фосфора или кремния.

Сплавы, относящиеся к первому классу, обычно можно получить лишь путем осаждения из паровой фазы на очень холодную подложку, но это условие оказывается недостаточным для образования умеренно стабильных металлических стеклообразных материалов, так как чистые металлы в аморфном состоянии обладают пренебрежимо низкой стабильностью, даже после осаждения на подложку с температурой всего 4 К [97, 266]. Отмечалось [369], что при совместном осаждении двух разных металлов, атомные размеры которых различаются более чем на 10%, стеклообразная структура возникает лишь в том случае, когда подложка охлаждена до 80 К. В частности, установлено [367], что после осаждения при 80 К аморфное состояние сплавов  $\text{Cu} - \text{Ag}$ , у которых разница между размерами атомов  $2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2)$  составляет 12%, наблюдается лишь при содержании серебра от 35 до 65 ат. %, тогда как в случае сплавов  $\text{Cu} - \text{Mg}$  с разницей атомных размеров 22% стеклообразное состояние возникает при содержании магния от 20 до 90 ат. %. Оказалось возможным имитировать [407] подобную стабильность стеклообразного состояния посредством шариковой модели атомов: «сплавы» из шариков разных размеров при воздействии вибрации лучше сопротивлялись «кристаллизации» до упорядоченного расположения, чем «сплавы» из шариков одинакового размера. Взгляды, согласно которым разный размер атомов облегчает возникновение стеклообразного состояния, получили подтверждение в опытах [463] с двумерной моделью плавающих пузырьков разного размера. Если размеры пузырьков различались более чем на 13%, то легче достигалось расположение, соответствующее аморфной структуре.

Относящиеся ко второму классу металлические стеклообразные материалы, которые содержат значительные количества легирующего «полуметалла», обычно могут быть получены путем менее резкой закалки разрызгиванием из жидкого состояния; максимальная скорость охлаждения, как правило, составляет  $10^6$  К/с, но для некоторых сплавов она не превышает всего  $10^2$  К/с [126]. Имеется предположение [424], что возможность легкого образования стеклообразной структуры, неизменно наблюдаемой при содержании легирующей

щего «полуметалла» около 20 ат. % (в качестве основного компонента обычно используют переходной металл), объясняется *чрезвычайно стабильной структурой жидкой фазы* у сплавов такого состава. Это предположение в значительной мере подкрепляется тем обстоятельством, что при подобном составе, как правило, возникает эвтектическая жидкая фаза с низкой температурой плавления. Предложенная [424] структурная модель основывается на представлениях Бернала о жидкости как системе из жестких сферических частиц [68, 69], причем в данном случае небольшие атомы «полуметалла» занимают наибольшие пустоты в пространственной плотноупакованной структуре. На этой основе успешно объяснены [424] многие известные данные о подобных стеклообразных фазах, в частности их состав, функция радиального распределения и плотность. Кроме того, модель согласуется с обнаруженным избытком энтропии смещения [125], а дальнейшее ее усовершенствование [425] позволило объяснить более высокую, чем обычно, вязкость этих стеклообразных сплавов. Согласно выдвинутому предположению, «упорядоченная» структура должна иметь повышенное, по сравнению с нормальным, сопротивление сдвигу, но, как только происходит некоторый локальный сдвиг, возникшая разупорядоченная структура облегчает дальнейшее деформирование материала. Это представление о локальном «деформационном разупорочении» согласуется с присутствием четких «линий скольжения», обнаруженных [374] в деформированном стеклообразном сплаве Pd — Si.

Была выдвинута и другая гипотеза [472], согласно которой пластические свойства стеклообразных металлических сплавов также можно объяснить снижением вязкости в области локальных поверхностных деформаций под действием растягивающего напряжения. Рост пластической деформации при удлинении может привести к разрушению срезом под углом  $45^\circ$  с образованием характерных поверхностей излома; эта точка зрения подкрепляется полученными экспериментальными данными [413].

Стеклообразное состояние бинарных металлических сплавов на основе  $Pd_{80}Si_{20}$  дополнительно стабилизируют [126] путем легирования небольшими, до 10 ат. %, добавками металлов группы I Б. В результате возникают сплавы типа  $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$ , которые переходят в стеклообразное состояние при весьма низких скоростях охлаждения (около  $10^2$  К/с) и не претерпевают заметной кристаллизации без повторного нагрева до 686 К, тогда как стеклообразное состояние обычного бинарного сплава можно получить лишь путем закалки разбрызгиванием, а кристаллизация происходит при температуре, несколько меньшей 667 К. Из полученных результатов наиболее существенное значение, вероятно, имеет то обстоятельство, что у многих из исследованных сплавов температура перехода в стеклообразное состояние оказалась на 5—40 К ниже температуры кристаллизации. Существование аморфного состояния при температуре, *превышающей* температуру перехода в стеклообразное состояние, когда атомы обладают высокой подвижностью, служит веским

подтверждением взглядов, согласно которым отсутствие быстрой кристаллизации нельзя объяснить только ограниченной *подвижностью* атомов. Ограниченная подвижность играет, по-видимому, решающую роль для аморфного состояния металлических сплавов, стабилизированных компонентами с резким различием атомных размеров, как это рассматривалось ранее. Следовательно, еще больший вес приобретает предположение о том, что легированные «полуметаллом» сплавы в стеклообразном состоянии обладают *необычно низкой термодинамической неустойчивостью*.

Более подробное объяснение этого быстро развивающегося раздела теории сплавов содержится, в частности, в опубликованных исследованиях [160, 499], где обсуждаются образование и стабильность стеклообразных металлических сплавов.

#### Низкотемпературная кристаллизация аморфных металлических сплавов

Разработанная [271] теория кинетики реакции, включающей процессы зарождения и роста, например реакции кристаллизации, предсказывает, что по мере понижения температуры скорость реакции сначала возрастает до максимальной, а затем спадает до нуля (рис. 2.33). Первоначальное повышение скорости вызвано непрерывным увеличением движущей силы при возрастании переохлаждения жидкой фазы, тогда как заключительное снижение объясняется экспоненциальным спадом диффузионной подвижности атомов. Как только при температуре  $\sim 0,8 T_m$  произошло гомогенное зарождение, дальнейший рост новой фазы в большинстве металлов обычно требует лишь низкой термической активации, поэтому приостановить завершение кристаллизации, как правило, не удается, даже при использовании наивысших скоростей охлаждения.

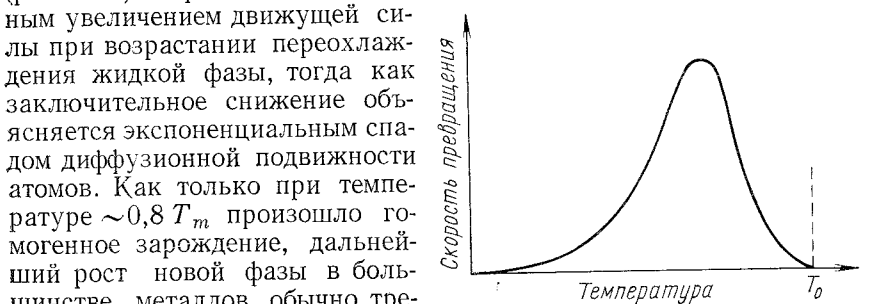


Рис. 2.33. Температурная зависимость скорости превращения, происходящего по классическому механизму зарождения и роста

Это означает, что низкотемпературную кристаллизацию (в области, расположенной слева от максимума на кривой скорости кристаллизации) можно исследовать только для аморфных сплавов, полученных осаждением из паровой фазы или из водных растворов, за исключением одного типа металлических стеклообразных сплавов, рассмотренных в п.2.5.3. За последние годы проведено множество подобных исследований [126, 183, 185, 368, 462]. Во многих случаях в процессе кристаллизации аморфной структуры сначала возникала метастабильная гомогенная однофазная структура и лишь при повышении



температуры происходила дальнейшая реакция с образованием двух равновесных фаз разного состава. Согласно рис. 2.34, электросопротивление аморфного сплава Cu—Ag в процессе непрерывного нагрева до 300 К ( $0,38T_{эвт}$ ) почти не изменяется, но при температуре примерно 400 К происходит быстрый спад электросопротивления. Посредством электронной микроскопии и дифракционных методов установлено, что после такой обработки сплав приобре-

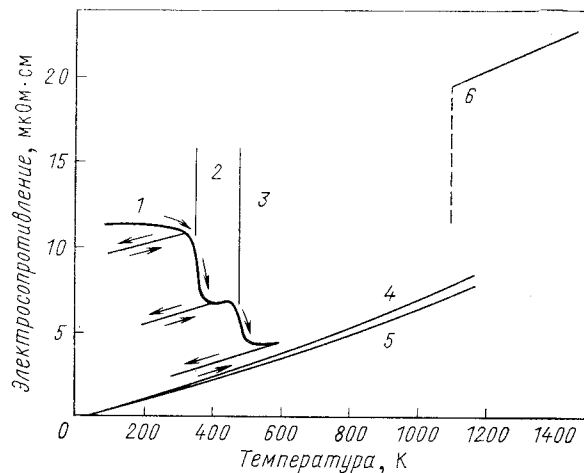


Рис. 2.34. Сопоставление кривых изменения электросопротивления при отжиге пленки сплава меди с 50% серебра и массивных образцов чистых металлов, а также указанного сплава, взятого в виде расплава: 1 — аморфная пленка; 2 — однофазная кристаллическая пленка; 3 — двухфазная пленка; 4 — массивный образец меди; 5 — массивный образец серебра; 6 — жидкий сплав меди с 50% серебра

тает гомогенную однофазную г.ц.к.-структуру с размером зерна 5 мкм. Дальнейший нагрев до 500 К приводит к новому уменьшению электросопротивления, причем образуется двухфазная смесь из кристаллов, обогащенных медью, и кристаллов, обогащенных серебром. Аналогично стеклообразный сплав  $Pd_{80}Si_{20}$  в результате первой кристаллизации при температуре около 630 К ( $0,6T_{эвт}$ ) приобретает гомогенную г.ц.к.-структуру, которая, в свою очередь, превращается в равновесную смесь силицида палладия с металлическим палладием. Полученные безэлектролизным осаждением аморфные сплавы кобальта с фосфором также претерпевают превращение сначала при 530 К ( $0,4T_{эвт}$ ) в гомогенную гекс.п.у.-структуру, а затем в равновесную смесь фосфида кобальта с металлическим кобальтом [462].

При обсуждении природы этого двухстадийного распада отмечено [369], что кристаллизация с образованием однофазной структуры

должна сопровождаться перемещением атомов на расстояния, соизмеримые с диаметром атомов, тогда как при образовании смеси двух фаз разного состава необходима диффузия атомов на расстояния, соизмеримые с диаметром зерен, т. е. пути диффузии увеличиваются по меньшей мере в 10—30 раз. Однако в некоторых случаях при кристаллизации аморфного сплава сразу образуется равновесная структура; так, например, обнаружено [366], что оба аморфных сплава  $CuMg_2$  и  $Cu_2Mg$  непосредственно превращаются в соответствующие равновесные упорядоченные фазы Лавеса. Эти данные служат подтверждением предыдущих соображений, поскольку в указанном случае образование равновесной фазы может происходить без диффузии атомов на сколько-нибудь значительные расстояния.

Изменения электросопротивления были использованы для изучения кинетики изменений структуры сплавов Cu—Ag и Co—Au, полученных осаждением из паровой фазы [368]. Анализ данных о стадии кристаллизации осуществлялся в рамках обычной кинетической теории реакций зарождения и роста, происходящих без изменения состава [271]. Согласно этой теории, объемная доля закристаллизованного сплава составляет

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3}\pi N_V U t^4\right), \quad (2.32)$$

где  $N_V$  — скорость зарождения;  $U$  — скорость роста;  $t$  — длительность отжига. Скорость зарождения описывается уравнением, аналогичным по форме уравнению (2.20):

$$N_V = K \exp\left[-(W^* + \Delta F_D)/kT\right], \quad (2.33)$$

где  $W^*$  — энергетический барьер образования зародыша;  $\Delta F_D$  — энергетический барьер для атомов, присоединяющихся к растущему зародышу;  $K$  — предэкспоненциальный множитель, который может быть найден [368] из приближенного соотношения ( $K = v/\Omega_0$ ) между частотой колебаний атомов  $v \approx 10^{13}$  Гц и атомным объемом  $\Omega_0$ . Энергетический барьер образования зародыша описывается уравнением

$$W^* = 16\sigma^3/3\Delta S_V^2 (T_m - T)^2, \quad (2.34)$$

где  $\sigma$  — свободная энергия поверхности раздела жидкая фаза — зародыш;  $\Delta S_V$  — изменение энтропии объема при кристаллизации;  $T_m$  — равновесная температура плавления.

Скорость роста зародыша находят из приближенного соотношения

$$U = a_0 v \exp(-\Delta F_D/kT), \quad (2.35)$$

где  $a_0$  — атомный диаметр.

В случае низкотемпературной кристаллизации ( $T < 0,3T_m$ ) анализ кинетики процесса существенно упрощается, поскольку при этом  $W^*$  слабо зависит от температуры, в связи с чем для рассматриваемого интервала температуры значение  $(W^* + \Delta F_D)$  можно считать практически постоянным.

Измерения скорости изменений электросопротивления позволили вычислить [368] значения  $W^*$ : для сплавов Cu — Ag  $W^* = 0,3$  эВ, откуда свободная энергия поверхности раздела  $\sigma = 0,115$  Дж/м<sup>2</sup>. Этот результат удивительно хорошо согласуется со значениями  $\sigma$  для меди (0,177 Дж/м<sup>2</sup>) и серебра (0,126 Дж/м<sup>2</sup>), полученными [271] в экспериментах по образованию зародышей при высокой температуре. Необходимо упомянуть, что при низкой температуре критический зародыш состоит всего лишь примерно из десяти атомов, поэтому возникает сомнение, действительно ли эффективные значения  $\sigma$  и  $\Delta S_V$  соответствуют макроскопическим. Другим поразительным результатом явились значения  $\Delta F_D$ , полученные для сплавов Cu — Ag (1,1 эВ) и Co — Au (1,3 эВ). Эти значения намного превышают ожидаемые из опытов по обычной высокотемпературной кристаллизации металлов. Высказывалось предположение [368], что столь высокие значения  $\Delta F_D$  объясняются влиянием эффекта «заклинивания» («log-jam»-эффект), возникающего при низкой температуре (меньшей температуры перехода в стеклообразное состояние) в аморфных сплавах с разными атомными размерами компонентов. Эта гипотеза согласуется с наблюдаемой легкой кристаллизацией чистых металлов, осажденных из паровой фазы, у которых эффект «заклинивания» должен отсутствовать.

На основании полученных значений  $W^*$  и  $\Delta F_D$  было подсчитано [368], что температура, соответствующая максимальной скорости образования зародышей в сплаве Cu — Ag, составляет 590 К, откуда следует, что в случае охлаждения со скоростью  $10^5$  К/с скорость образования зародышей при этой температуре оказалась бы достаточной для возникновения в каждой тысяче атомов по меньшей мере одного зародыша (т. е. через каждые 10 атомов должен располагаться один такой зародыш); эти данные объясняют неудачные попытки применить закалку разбрызгиванием для создания аморфной структуры у сплавов Cu — Ag.

Морфология растущих кристаллов, образовавшихся в результате низкотемпературной кристаллизации, изучалась рядом исследователей, но лишь в двух случаях обнаружен дендритный рост: в сплаве  $Te_{0,85}Ge_{0,15}$  [524] и в одном из образцов сплава Ni — P [43]. Дендритный рост возникает только при диффузионно-контролируемой кристаллизации в условиях градиента температуры или концентрации растворенного компонента вокруг растущего кристалла [121, 169]. В сплавах на основе теллура причина роста дендритов заключается в низкой теплопроводности «полуметалла», вызывающей появление градиента температуры. Однако присутствие дендритов в никелевом сплаве является неожиданным, поскольку при низкой температуре образующийся кристалл и жидкая фаза, как подтверждает практика, должны иметь один и тот же состав, в связи с чем нельзя ожидать возникновения градиента концентрации растворенного компонента. Бездендритная кристаллизация становится возможной при температуре ниже критической, когда существует равенство между свободными энергиями твердой и жидкой

фаз одинакового состава. Этим можно объяснить случаи отсутствия дендритов в сплавах, подвергнутых закалке разбрызгиванием, хотя известны [375] и противоположные случаи, когда в таких сплавах происходит рост дендритов. Подобное различие вызвано, по-видимому, неодинаковой температурой кристаллизации, которая при этом методе может быть как выше, так и ниже критической.

#### Спинодальный распад высокометастабильных сплавов

Многие сплавы, полученные путем закалки разбрызгиванием или осаждением из паровой фазы на охлажденные подложки, могут иметь состав, соответствующий спинодальной области на диаграмме состояния, и поэтому способны претерпевать спинодальный распад (см. п. 2.2.1). Имеющиеся экспериментальные данные [478] позволяют предположить существование спинодального распада в закристаллизовавшихся сплавах Cu — Ag. Это предположение, однако, основывается лишь на косвенных доказательствах. После анализа электронограмм тройного сплава Pd — Au — Si, снятых при температуре, превышающей температуру перехода в стеклообразное состояние, был сделан вывод [126] о возникающем *до кристаллизации* спинодальном распаде аморфного сплава. Возможность подобного «разделения фаз» еще до кристаллизации служит дополнительным подтверждением стабильности жидкого состояния у подобных сплавов (см. п. 2.5.3) и показывает, что существование аморфного состояния твердого сплава не может быть объяснено отсутствием подвижности атомов из-за влияния «заклинивания».

#### 2.5.4. Применимость высокометастабильных сплавов

Необычные микроструктуры, полученные различными методами, рассмотренными в данном разделе, обладают рядом весьма ценных *свойств*. Интерес к этим микроструктурам вызван не только стремлением ученых достичь лучшего понимания связи между микроструктурой и свойствами, но и желанием получить новые полезные материалы. Рассмотрение магнитных свойств аморфных сплавов [184, 462] показало, что отсутствие у них магнитной анизотропии кристаллической структуры может служить предпосылкой для создания новых магнитно-мягких материалов. Однако наибольшее внимание уделяется механическим свойствам; например, отмечаются [226] преимущества быстрого затвердевания расплава, связанные с происходящим при этом уменьшением междендритных расстояний (см. п. 2.1.2), благодаря чему достигается гораздо более высокая дисперсность второй фазы, располагающейся между ветвями дендритов. Применение быстрой закалки из расплава позволило значительно улучшить механические свойства и существующих сплавов. Кроме того, были разработаны новые сплавы (см., например, [487]), рассчитанные на применение закалки разбрызгиванием (см. п. 4.6.4).

## НЕСТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ВЛИЯНИЕМ ЭНЕРГИИ ДЕФОРМАЦИИ

Важная проблема, тесно связанная с использованием сплавов, подвергнутых закалке разбрызгиванием или распылению потоком воздуха, заключается в том, что после таких операций получают порошок из мелких частиц, поэтому производство готовых изделий сопряжено с необходимостью осуществлять спекание предварительно спрессованных заготовок. Заготовки получают либо горячим выдавливанием в оболочке [487], либо изостатическим прессованием, например, порошков инструментальных сталей [250]. Описан плазменный метод нанесения толстого покрытия [388], при котором материал одновременно подвергается закалке из жидкого состояния. Плазма, создаваемая пропусканием инертного газа через электрическую дугу, расплавляет частицы непрерывно вводимого порошка и переносит их к охлаждаемой подложке. Поток капелек металла, попадающих на поверхность подложки и затвердевающих при соударении с ней, вызывает нарастание толщины покрытия; компактный металл покрытия обычно обладает некоторой пористостью, для устранения которой необходима дополнительная высокотемпературная обработка.

При этом у всех готовых изделий, подвергнутых нагреву до умеренной температуры (обычно  $0,6T_m$ ), окажутся разрушенными многие из наиболее метастабильных структур, хотя и могут сохраниться некоторые благоприятные особенности таких структур, например высокая дисперсность стабильных фаз (см. п. 4.6.4). Однако для получения покрытий требуемой толщины может быть использован метод безэлектролизного осаждения, при котором отпадает необходимость в последующей термообработке, благодаря чему устраняется указанное ограничение.

Если некоторые из таких материалов с высокометастабильной структурой найдут (что, по-видимому, возможно) промышленное применение, то это откроет новую область материаловедения и сделает еще более важным достижение полного понимания всех подробностей, относящихся к стабильности этих метастабильных структур.

При пластической деформации металла в процессе холодной обработки преобладающая доля работы, совершенной во время деформирования, превращается в тепло, а оставшаяся доля энергии накапливается в металле в виде добавочной внутренней запасенной энергии. Металлы, подвергнутые пластической деформации, оказываются нестабильными; при благоприятных условиях в них происходят процессы *возврата* и *рекристаллизации*, в течение которых выделяется запасенная энергия. Перед обсуждением этих двух релаксационных процессов в холоднодеформированных металлах будут рассмотрены методы определения и механизмы накопления внутренней энергии, а также различные факторы, влияющие на это накопление.

### 3.1. ЗАПАСЕННАЯ ЭНЕРГИЯ ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

#### 3.1.1. Изменения термодинамических характеристик металла в результате деформирования

Эти вопросы подробно рассмотрены в ряде опубликованных обзоров [72, 492]. Оценка изменений свободной энергии при холодной обработке может быть проведена лишь на основании первого закона термодинамики

$$\Delta U = Q + W, \quad (3.1)$$

где  $\Delta U$  — изменение внутренней энергии;  $Q$  — теплота, сопутствующая процессу деформирования (положительная в случае поглощения);  $W$  — работа (положительная, если совершается над телом).

Некоторые методы измерения запасенной энергии при холодной деформации основываются на происходящих изменениях теплосодержания, или энтальпии,  $\Delta H$ . При постоянном давлении

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (3.2)$$

где  $P$  — гидростатическое давление;  $\Delta V$  — изменение объема, связанное с процессом деформирования. Для кристаллических твердых

тел при атмосферном давлении  $P\Delta V$  пренебрежимо мало и можно принять

$$\Delta H \cong \Delta U. \quad (3.3)$$

Как уже упоминалось в гл. 1, изменение свободной энергии Гиббса  $G$  связано с другими термодинамическими характеристиками уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.4)$$

или

$$\Delta G \cong \Delta U - T\Delta S \cong \Delta F, \quad (3.5)$$

где  $F$  — свободная энергия Гельмгольца;  $T$  — температура по абсолютной шкале;  $S$  — энтропия.

Отсюда следует, что для определения связанных с холодной обработкой изменений свободной энергии необходимо знать изменения энтропии. Полное изменение энтропии для процесса в системе атомов складывается из двух составляющих

$$\Delta S = \Delta S_{\text{конфиг.}} + \Delta S_{\text{колеб.}} \quad (3.6)$$

Коттрелл [152] при оценке конфигурационной и колебательной составляющих энтропии, связанных с присутствием дислокаций, использовал уравнение Больцмана и пришел к выводу, что вклад в энтропийный член уравнения от конфигурационной энтропии одной дислокации равен всего  $2 \cdot 10^{-8}$  эВ на каждое межплоскостное расстояние вдоль дислокации. При комнатной температуре колебательная составляющая энтропии не превышает примерно 0,1 эВ на каждую атомную плоскость, пронизанную дислокацией. Таким образом, вклад в изменение свободной энергии колебательной и конфигурационной составляющих энтропии оказывается незначительным по сравнению с энергией деформации, приходящейся на атомную плоскость вдоль дислокации.

Следовательно, при умеренной и низкой температуре можно пренебречь изменением энтропии за счет образования дислокаций и изменение удельной свободной энергии  $\Delta G$  может быть принято практически равным энергии деформации или изменению внутренней энергии, вызванному единичной дислокацией. Этот вывод можно распространить и на группу дислокаций, например на стенки дислокаций, образующие малоугловые границы. Хотя существует значительная разница между изменениями свободной и внутренней энергии, связанными с присутствием избыточных вакансий, эти энергетические эффекты малы по сравнению с вызванными дислокациями. Поэтому приравнивание свободной и внутренней энергии холодной деформации не приводит к существенной погрешности.

Отсюда следует, что измеренное изменение внутренней энергии  $\Delta U$ , связанное с возникновением деформационных дефектов, практически равно  $\Delta F$  и определяет запасенную энергию при холодной деформации. Экспериментально определяемым параметром является изменение энтальпии  $\Delta H$ , поскольку, как было показано,  $\Delta H \cong \Delta U \cong \Delta F$ .

Рассмотренные выше приближенные соотношения позволяют также из уравнения (3.1) получить значение  $\Delta F \cong \Delta U$ , если могут быть определены значения  $Q$  и  $W$ . Вычисление  $W$ , на первый взгляд, представляется несложным, так как при конечном процессе

$$W = \int f dx, \quad (3.7)$$

где  $f$  — деформирующая сила;  $x$  — расстояние. Если построен график зависимости истинного напряжения от деформации, то площадь под полученной кривой характеризует работу деформации на единицу объема. Однако в большинстве технологических процессов холодной обработки деформирование металла осуществляется при чрезвычайно сложном напряженном состоянии, в связи с чем значительная доля затраченной энергии зачастую теряется неэффективно и не вносит своего вклада в достижение конечной степени деформации. Тогда фактическая работа деформации должна превышать «идеальную», найденную из уравнения (3.7), поэтому прямые расчеты, по-видимому, могут быть проведены лишь для простейших случаев деформирования металла.

### 3.1.2. Измерение запасенной энергии после холодной деформации

Методы измерения запасенной энергии в холоднодеформированном металле можно подразделить на «одноступенчатые» и «двухступенчатые». Если при одноступенчатых методах все измерения осуществляются в процессе деформирования, то при двухступенчатых сначала проводится деформирование, а затем измеряется запасенная энергия. Подробные сведения о применяемых методиках содержатся в опубликованных обзорах [72, 492], причем эти данные крайне важны для правильного истолкования сообщаемых экспериментальных результатов.

#### Одноступенчатые методы

Одно из ранних исследований запасенной энергии [191] основывалось на определении разности между подведенной механической энергией и тепловой энергией, выделившейся в процессе деформирования. Механическая энергия вычислялась путем интегрирования кривой на диаграмме напряжение — деформация, а изменение тепловой энергии определялось по изменению температуры образца.

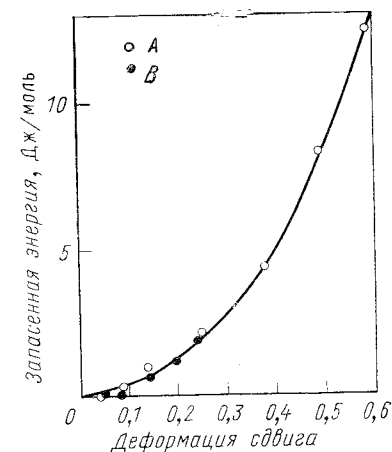


Рис. 3.1. Зависимость запасенной энергии от деформации сдвига для монокристаллов меди [527]

График зависимости запасенной энергии от деформации сдвига для монокристаллов меди (рис. 3.1) получен в результате экспериментов, проводившихся по несколько усовершенствованной методике [527]. Примечательно, что запасенная энергия составляет лишь небольшую долю совершаемой при деформации работы.

#### Двухступенчатые методы

Существуют две группы этих калориметрических методов. В первую группу входят методы, основанные на сопоставлении теплоты растворения деформированного и отожженного образцов. Вторую группу образуют методы, основанные на использовании отжигов, как изотермических (когда определяется кинетика изменения

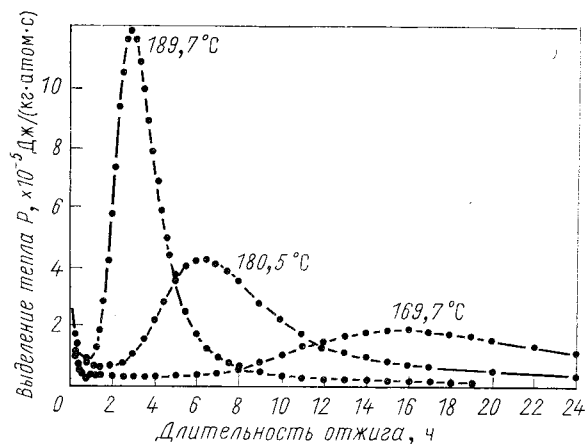


Рис. 3.2. Кинетика выделения запасенной энергии при изотермических отжигах меди (чистотой 99,999%), деформированной растяжением на 30% при комнатной температуре [219]

внутренней энергии  $\Delta U$  деформированного образца), так и неизотермических (когда определяется температурная зависимость  $\Delta U$  при нагреве деформированного образца с заданной скоростью).

*Методы, основанные на растворении образцов.* Главная трудность при калориметрическом определении теплоты растворения возникает из-за больших тепловых эффектов, связанных с водными растворами. Эти эффекты столь значительны, что не могут быть измерены с точностью, необходимой для определения запасенной энергии. Подобное затруднение, однако, можно преодолеть, используя в качестве растворителя жидкое олово [72]. Дополнительные подробности, относящиеся к этим методам, содержатся в обзоре [492].

*Методы, основанные на изотермическом отжиге образцов.* Калориметр с изотермической оболочкой может быть применен для изме-

рения энергии, выделяемой холоднодеформированным образцом во время отжига при постоянной температуре. Созданный микрокалориметр [219], позволяющий поддерживать температуру постоянной с точностью  $10^{-4}^\circ\text{C}$ , был использован для измерений выделяющейся энергии в интервале температуры от  $100$  до  $200^\circ\text{C}$  образцами меди чистотой 99, 999%, претерпевшими 30%-ную деформацию во время растяжения при комнатной температуре (рис. 3.2). Эти

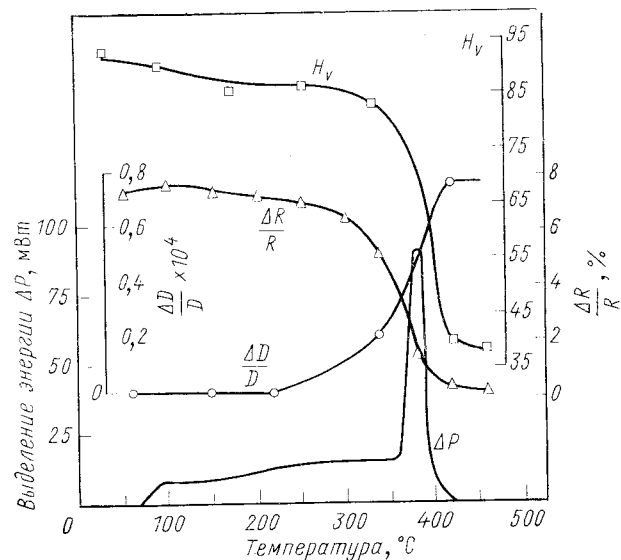


Рис. 3.3. Выделение запасенной энергии (выраженное в виде разности потребляемой мощности при нагреве  $\Delta P$ ) технической меди, исходной и деформированной растяжением на 33% при комнатной температуре. Дополнительно приведены кривые изменения твердости ( $H_v$ ), электросопротивления ( $R$ ) и плотности ( $D$ ) [136]

эксперименты выявили две стадии выделения энергии: для первой стадии характерна наиболее высокая начальная скорость выделения, быстро спадающая с течением времени; вторая стадия (связанная с рекристаллизацией) отличается очень четко выраженным максимумом, когда выделяется 90% запасенной энергии.

*Методы, основанные на неизотермическом отжиге образцов.* Сведения о разработанных способах измерения приводятся в имеющемся обзоре [72]; в частности, один из них [137] связан с использованием дифференциального калориметра, в котором два образца (деформированный и отожженный) медленно нагревают с постоянной скоростью. Оба образца располагают в отдельных идентичных нагревателях и измеряют мощность, необходимую для поддержания одинаковой скорости нагрева каждого образца. Нагрев дефор-

мированного образца требует меньшей затраты мощности, поскольку происходит постепенное выделение энергии, запасенной в процессе холодной деформации; таким образом, различие в мощности  $\Delta P$  пропорционально выделившейся энергии. Некоторые типичные результаты представлены на рис. 3.3 для технически чистой меди, деформированной растяжением на 33% при комнатной температуре. На графике наряду со значениями разности мощности приведены кривые изменения твердости, электросопротивления и плотности образцов.

Из рис. 3.3 следует, что выделение энергии начинается примерно при 70° С и остается почти постоянным до температуры, несколько меньшей 400° С, когда возникает резкий пик (соответствующий, как было показано, началу рекристаллизации в этих образцах). Из графиков также можно видеть, что при температуре рекристаллизации заметно изменяются твердость, плотность и электросопротивление, изменения которых в области более низкой температуры значительно меньше.

Следует подчеркнуть, что все методы измерения запасенной энергии не исключают появления серьезных ошибок, если деформированные образцы перед измерениями длительное время выдерживались при комнатной температуре, достаточной для начала релаксационных процессов.

### 3.1.3. Механизмы накопления энергии

Интерпретация механизмов накопления энергии металлом в процессе холодной деформации основывается на двух концепциях: наличии деформаций решетки и существовании несовершенств кристаллической структуры.

#### Энергия упругих деформаций

Ряд проведенных исследований позволил непосредственно сопоставить энергию упругой деформации и общую запасенную энергию для опилок сплава 75% золота — 25% серебра [42, 379] и для частиц измельченного никеля [380]. В случае опилок сплава энергия упругой деформации (вычисленная по найденной рентгеновским методом среднеквадратичной локальной деформации  $\epsilon$ ) составила всего около 3% от запасенной энергии, измеренной калориметрическим методом. Получено [477] соотношение, связывающее  $\epsilon$  с  $U$  — энергией деформации, приходящейся на единицу объема:

$$U = \frac{3}{2} \frac{E}{(1+2\nu^2)} \epsilon^2, \quad (3.8)$$

где  $E$  — модуль Юнга;  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

В случае измельченного никеля энергия деформации, вычисленная на основании рентгеновских данных, составила 12% от запасенной энергии. Таким образом, результаты показывают, что вклад энергии упругой деформации, как правило, очень невелик,

причем более поздние исследования подтверждают эту общую закономерность. Поэтому смысл полученных результатов заключается в том, что основная доля запасенной энергии должна быть приписана влиянию имеющихся несовершенств кристаллической структуры.

#### Точечные дефекты

Деформирование кристалла, как правило, сопровождается увеличением его электросопротивления. Принято считать, что та часть прироста электросопротивления, которая устраняется при температуре, более низкой по сравнению с вызывающей заметное изменение механических свойств, обязана своим происхождением точечным дефектам ( $\rho_p$ ), а остальной прирост электросопротивления связан с присутствием дислокаций ( $\rho_d$ ), т. е.

$$\rho_{el} = \rho_p + \rho_d. \quad (3.9)$$

Эксперименты показали, что холодная деформация приводит к образованию вакансий, концентрация которых  $c$  зависит от величины пластической деформации  $\epsilon$  согласно приближенному соотношению

$$c = 10^{-4} \epsilon. \quad (3.10)$$

Как предполагают, эти вакансии должны образовываться у ступенек, созданных на дислокационных линиях пересекающимися дислокациями, поскольку было обнаружено, что при деформации, ограниченной простым скольжением, концентрация вакансий (судя по изменению электросопротивления или плотности) относительно мала, тогда как при сложном двухкомпонентном скольжении происходят рост электросопротивления и снижение плотности.

Следует указать, что до сих пор окончательно не установлено, какой конкретный точечный дефект (например, вакансия или межузельный атом) ответствен за тот или иной участок спектра отжига электросопротивления холоднотемпературного металла. Подробная интерпретация экспериментов по отжигу и восстановлению свойств при отжиге оказывается чрезвычайно трудной из-за сложного воздействия разнообразных эффектов, вызванных примесями, дислокациями и взаимодействием точечных дефектов. Необходимо, однако, принять, что вакансии, хотя бы в минимальной степени, участвуют в накоплении энергии. В случае холоднотемпературных металлов энергия, запасенная за счет образования вакансий, по-видимому, составляет лишь небольшую долю от общей запасенной энергии.

#### Дислокации

Приходящаяся на единицу длины энергия дислокации  $E$  может быть найдена из уравнения

$$E = (\mu l^2 / 4 \pi \kappa) (\ln r / r_0) + \text{энергия ядра дислокации}, \quad (3.11)$$

где  $\mu$  — модуль сдвига;  $r$  — внешний ограниченный радиус (который можно принять равным расстоянию между отдельными дислокациями или между скоплениями дислокаций);  $r_0$  — внутренний радиус;  $b$  — модуль вектора Бюргерса;  $K$  — постоянная (равная единице для винтовой дислокации и  $1 - \nu$  для краевой дислокации, где  $\nu$  — коэффициент Пуассона). Согласно оценкам, энергия ядра дислокации равна примерно  $\mu b^2/10$  [44].

По мере того как дислокации образуют плотные скопления, начинают взаимно уничтожаться различные составляющие напряжения, что фактически означает снижение эффективной энергии де-

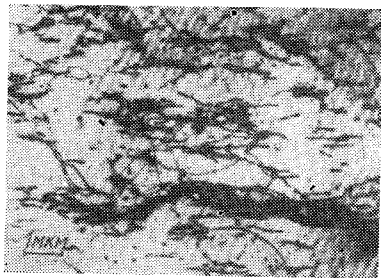


Рис. 3.4. Микроструктура кристалла меди после деформирования сдвигом на стадии I кривой напряжение — деформация; плоскость (111); деформация сдвига  $\gamma=0,10$  [290]

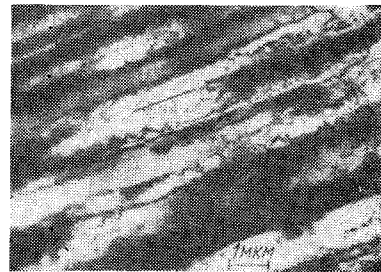


Рис. 3.5. Микроструктура кристалла сплава меди с 0,7 мас. % кобальта; плоскость (101);  $\gamma=0,6$  [290]

формации, приходящейся на единицу длины. Таким образом, любая попытка оценить ту долю запасенной энергии, за которую ответственны имеющиеся дислокации, возможна лишь при наличии сведений о плотности и распределении дислокаций. Эти параметры непосредственно определяют главным образом по ямкам травления и методами электронной микроскопии, причем преимущественно для кристаллов меди; дополнительные подробности можно найти в обзоре [57].

Дислокационная структура кристаллов, деформация которых не выходила за пределы стадии I на кривой напряжение — деформация, состоит преимущественно из отдельных пучков или жгутов длинных, сравнительно прямых краевых дислокаций, находящихся на близкорасположенных основных плоскостях скольжения (рис. 3.4). Отсутствие контраста в направлении поперек пучков, а также астеризма рентгенограмм (см. ниже) показывает, что сумма векторов Бюргерса у дислокаций пучка примерно равна нулю. В данном случае структура образована как бы парами дислокаций противоположного знака.

Стадия II на кривой напряжение — деформация соответствует увеличению числа вторичных дислокаций. Поскольку большинство

дислокаций располагается в плоскостях (111), то при повышенной плотности дислокаций, характерной для стадии II, возникает очень сложная дислокационная структура плоскостей скольжения. На рис. 3.5 представлен полученный с помощью электронного микроскопа снимок кристалла сплава меди, деформированного до наступления стадии II; кристалл разрезан по плоскости (101), перпендикулярной основной плоскости (111). На снимке хорошо выявлены следы плоскостей скольжения, отстоящие друг от друга примерно на 0,75 мкм. Чередование светлого и темного контрастов поперек плоскостей скольжения указывает на разориентировку решеток. Проведенные измерения показали, что эта разориентировка, как правило, лежит в пределах одного градуса. В кристаллах, деформированных до наступления стадии III кривой напряжение — деформация, сетки дислокаций становятся еще более плотными, а создаваемые ими наклоны решеток выражены более отчетливо. Распределение дислокаций сходно с наблюдаемым на стадии II, особенно в случае большой деформации при низкой температуре. Возникающую на данной стадии структуру можно представить состоящей из дислокационных тяжей, располагающихся примерно параллельно основной плоскости скольжения, причем расстояние между ними уменьшается по мере возрастания деформации.

По общему мнению, распределение дислокаций в кристалле, оцениваемое при помощи электронного микроскопа, является чрезвычайно неравномерным: между пучками и сетками обнаруживаются участки, практически не содержащие дислокаций. Дислокационная структура, возникающая при деформировании поликристаллов, обычно состоит из неправильных субзерен, разделенных дислокационными стенками; при увеличении температуры деформации ячейки укрупняются и дислокационные стенки становятся более ровными [512].

#### Плоские дефекты

Рентгеноструктурный анализ по методу Лауэ представляет собой простой способ изучения разориентировки монокристаллов, возникающей в результате холодной деформации. Изгиб плоскостей решетки приводит, как известно, к *астеризму*, т. е. к размытию четких дифракционных пятен, приобретающих форму дуг. Нередко астеризм сопровождается появлением максимумов интенсивности, которые показывают, что при данном типе деформации образующая субструктура является более грубой, чем дислокационные субграницы, подобные изображенному на рис. 3.5.

Эти неоднородности, возникающие при более сложных типах деформации, могут быть выявлены и травлением, если изменения ориентировки обнаруживаются по образованию полос с разной травимостью, называемых *полосами деформации* или *переходными полосами*. Для изучения подобных неоднородностей, образующихся при деформировании монокристаллов и поликристаллических тел, используется метод рентгеновской микроскопии [54, 276]. Установ-

лено наличие двух основных типов полос: *полос перегиба* (сброса), ориентированных по нормали к действующей плоскости скольжения и связанных с областями значительного локального искажения решетки, и *полос вторичного скольжения*, которые, в противоположность полосам перегиба, первоначально располагаются почти параллельно действующей плоскости скольжения. Большие деформационные двойники, видимые в оптическом микроскопе, не вносят заметного вклада в накопление энергии, тогда как на долю возникших в результате деформации более мелких двойников и дефектов упаковки может приходиться значительная часть запасенной энергии. Энергия двойниковых дефектов примерно в два раза меньше, чем дефектов упаковки, поскольку нарушенной оказывается всего лишь половина связей с атомами следующей координационной сферы. Кроме того, значения энергии двойниковых дефектов и дефектов упаковки зависят и от природы металла. Типичные значения энергии дефектов упаковки для никеля, алюминия, меди и серебра составляют 0,4; 0,2; 0,07 и 0,02 Дж/м<sup>2</sup> соответственно.

Рентгеновские методы позволяют определить вероятность появления дефектов упаковки и двойниковых дефектов [56]; поэтому, измерив эти параметры для рассматриваемого материала, можно оценить долю запасенной энергии, за которую ответственны образовавшиеся двойники.

### 3.1.4. Факторы, влияющие на запасенную энергию

Публикуемые экспериментальные данные дают возможность связать запасенную энергию с энергией, затраченной на холодное деформирование (если таковая известна); особый интерес вызывает явление насыщения при изменении запасенной энергии по мере возрастания деформации. Факторы, влияющие на запасенную энергию, можно подразделить на две группы: связанные с процессом деформирования (тип и степень деформации, температура) и связанные с особенностями структуры металла или сплава (состав и состояние).

#### Параметры процесса деформирования

Суммарная работа, совершенная в течение процесса холодного деформирования, может быть выражена соотношением

$$W = W_{th} + W_e + W_i, \quad (3.12)$$

где  $W_{th}$  — работа, теоретически необходимая для придания окончательной формы заготовке;  $W_e$  — внешние потери на трение;  $W_i$  — внутренние потери, связанные с избыточной работой (вся внутренняя работа, не учитываемая двумя первыми слагаемыми).

На практике используются самые разнообразные процессы деформирования, в частности растяжение, сжатие, кручение, волочение и прокатка, а также операции резания, например опиловка,

сверление, координатное фрезерование. Помимо разных значений деформаций и скоростей деформирования между всеми этими процессами существует и более фундаментальное различие. Сравнительно простые процессы деформирования, например растяжение, характеризуются пренебрежимо малыми градиентами напряжений, отсутствием влияния трения и (до начала образования «шейки») избыточной работы. С другой стороны, процессы резания и формования, например сверление и волочение проволоки, отличаются возникновением больших градиентов напряжений и деформаций,

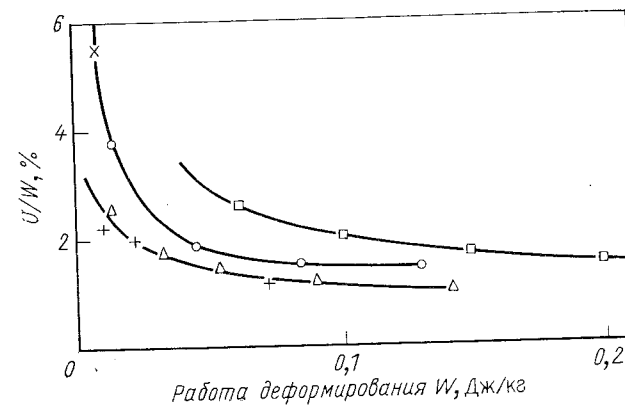


Рис. 3.6. Зависимость относительной доли запасенной энергии от работы деформации для различных металлов при разных способах деформирования:

○ — мышьяковистая медь, кручение; × — мышьяковистая медь, растяжение; □ — никель, кручение; △ — чистая медь, кручение; + — чистая медь, сжатие [138]

неравномерными скоростями деформирования, большим влиянием трения и значительной избыточной работой. По этой причине даже при одном и том же значении деформации очень трудно сравнивать такие процессы, попытки сопоставления весьма немногочисленны. Опубликована сводная таблица измеренных значений запасенной энергии при разнообразных процессах деформирования [72], из которой можно взять необходимые дополнительные сведения; однако приводимые данные показывают, что чем проще условия деформирования, тем меньше запасенная энергия.

График на рис. 3.6 иллюстрирует зависимость относительной доли запасенной энергии от общей затраченной энергии [138]. Можно видеть, что по мере увеличения затраченной энергии доля запасенной энергии непрерывно снижается до некоторого установившегося значения (явление насыщения). Чем сложнее условия деформирования, тем выше это установившееся значение относительной доли запасенной энергии.

Очень важным параметром, влияющим на количество запасенной энергии, является температура обработки. При снижении тем-



температуры обработки обычно возрастают скорости деформационного упрочнения; кроме того, не исключена возможность, что при меньшей температуре в большей степени подавляются процессы выделения энергии, происходящие во время деформирования или непосредственно после его окончания.

#### Характеристики материала

*Природа металла.* Деформирование семи металлов в одной и той же установке позволило получить [526] набор сопоставимых значений запасенной энергии. При одинаковой деформации эти металлы в порядке уменьшения запасенной энергии располагаются следующим образом: Zr, Fe, Ag, Ni, Cu, Al и Pb, т. е. в соответствии, если не считать Ag, с уменьшением их температуры плавления.

*Влияние растворенных элементов.* Добавка посторонних элементов неизменно ведет к возрастанию энергии, запасаемой металлом в процессе холодной деформации. Так, например, для меди чистой 99,55% (мышьяковистая медь) запасенная энергия оказалась на 30% больше, чем для высокоочищенной меди [138]. Подобный эффект наблюдали и для более концентрированных растворов; в частности, увеличение содержания цинка в сплавах системы Cu — Zn сопровождалось, как правило, возрастанием запасенной энергии при одинаковой энергии, затрачиваемой на деформирование [446]; аналогичная закономерность обнаружена и для сплавов системы Cu — Ni [493].

На рис. 3.7 представлена зависимость запасенной энергии от состава сплава Au — Ag [227]; для исследования были использованы стружки, полученные сверлением при комнатной температуре и при  $-195^\circ\text{C}$ . Можно видеть, что в случае обработки при комнатной температуре запасенная энергия у сплава с 75 мас. % золота оказывается почти в четыре раза выше, чем у сплава с 99 мас. % золота. Полученные данные также наглядно иллюстрируют влияние температуры обработки на количество запасенной энергии.

*Размер зерна и ориентировка.* Можно предполагать, что уменьшение размера зерен приводит к возрастанию запасенной энергии, поскольку при одинаковой деформации плотности дислокаций в мелкозернистом материале выше, чем в материале с крупными зернами, из-за более сложных условий деформирования. Деформирование требует возникновения множественного скольжения в зернах, позволяющего при изменениях формы сохранять сплошность материала по обеим сторонам границ зерен; таким образом, решетка мелкозернистого материала претерпевает более сложную деформацию, так как каждое зерно находится в тесном соприкосновении с деформируемыми соседними зернами, имеющими иную ориентировку. Полученные немногочисленные экспериментальные данные [72] в целом подтверждают это предположение.

В ряде исследований изучалась зависимость запасенной энергии от деформации сдвига в монокристаллах с различной ориенти-

ровкой. Опубликованы данные для монокристаллов алюминия и серебра [399], частично представленные на рис. 3.8. Можно видеть, что кривая для кристалла с ориентировкой C, соответствующей центру кристаллографического треугольника, характеризуется нарастающим наклоном, причем у этого кристалла запасенная энергия оказывается меньше, чем у кристаллов с ориентировками A и B. Это различие является следствием неодинакового деформационного упрочнения.

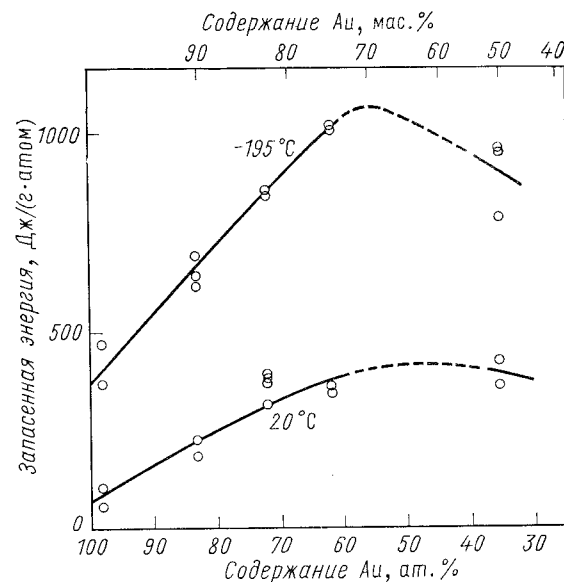


Рис. 3.7. Зависимость запасенной энергии от состава стружек из сплава Au—Ag, полученных сверлением при комнатной температуре и при  $-195^\circ\text{C}$  [227]

Создается впечатление, что сравнительно мало исследований посвящено влиянию исходной ориентировки на распределение дислокаций в деформированных монокристаллах. При исследовании кристаллов меди, деформированных растяжением по осям  $\langle 111 \rangle$  при комнатной температуре, наблюдались сетки дислокаций, слабокоррелированные со следами плоскостей плотной упаковки [429]; в другой работе [504] в кристаллах меди, деформированных по направлениям  $\langle 001 \rangle$ , также не было обнаружено скоплений полос скольжения, подобных представленным на рис. 3.5. Однако нет никакого сомнения в том, что изменение ориентировки кристалла изменяет распределение дислокаций, возникающее после холодной деформации.

*Влияние диспергированной фазы.* До сих пор известны лишь немногие попытки измерить запасенную энергию в случае деформи-

рованных двухфазных сплавов; правда, для подвергнутых выдавливанию образцов меди с диспергированными частицами окиси алюминия было обнаружено [128] одностадийное выделение энергии. Однако этот важный вопрос можно выяснить косвенным методом, путем рассмотрения дислокационных структур, возникающих в процессе деформирования подобных систем.

Кривые зависимости напряжения от деформации для кристаллических материалов, содержащих диспергированные включения второй фазы, можно классифицировать в соответствии со способностью

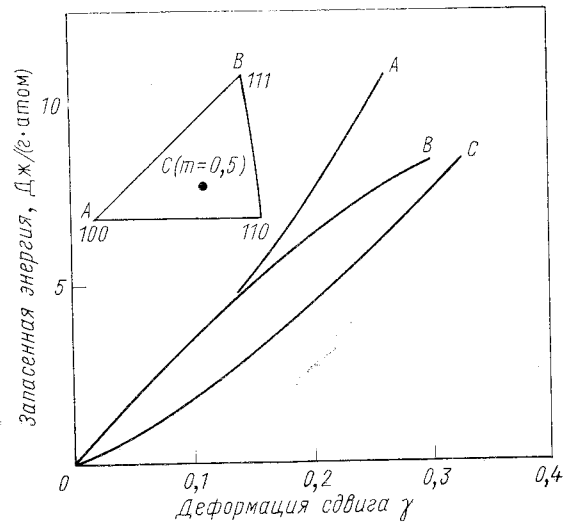


Рис. 3.8. Зависимость запасенной энергии от деформации сдвига в случае нагружения сжатием монокристаллов серебра чистотой 99,99%, имеющих различную ориентировку (данные статьи [399] взяты из работы [72])

этих включений *деформироваться* совместно с матрицей. Изучение систем, содержащих деформируемые включения второй фазы, ограничивается в основном сплавами, в которых присутствуют когерентные выделения. Как установлено, эти выделения увеличивают напряжение текучести из-за когерентности деформаций и ряда возможных механизмов ближнего взаимодействия. Вместе с тем создается впечатление, что в дальнейшем скорость деформационного упрочнения не слишком отличается от полученной для одной только матрицы. Анализ поведения подобных материалов [317] позволяет рассматривать такие системы как особый вариант твердых растворов.

Многие опубликованные исследования посвящены деформации металлов, содержащих *недеформируемые* включения второй фазы, причем до недавнего времени эти исследования проводили лишь для поликристаллических материалов, подвергнутых прокатке или де-

формированных растяжением. Все имеющиеся данные показывают, что присутствие подобных включений второй фазы приводит к гораздо большей плотности дислокаций, чем в случае однофазного металла (при одинаковой деформации). Эта проблема была рассмотрена Эшби [33], предложившим свою интерпретацию происходящих явлений, схематически представленную на рис. 3.9.

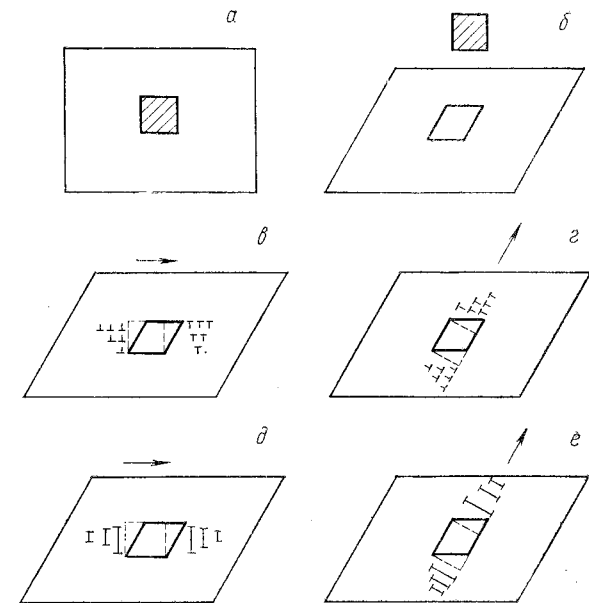


Рис. 3.9. Элемент объема кристалла с твердым включением второй фазы:

*a* — перед деформированием; *b* — после удаления включения и равномерного деформирования сдвигом; *в* и *г* — восстановление исходной формы полости путем испускания скользящих дислокаций в основной (*в*) и вторичной (*г*) системах скольжения; *д* и *е* — восстановление исходной формы полости путем призматического скольжения; стрелкой указано направление вектора Бюргерса образующихся дислокаций

На рис. 3.9, *a* изображен элемент объема недеформированного кристалла с твердым включением второй фазы. Рис. 3.9, *б* показывает предварительно извлеченное включение и кристалл, деформированный сдвигом; поскольку включение не поддается деформированию, то поместить его обратно в кристалл можно лишь после того, как полость, в которой находилось включение, восстановит свою исходную форму.

Рис. 3.9, *в* и *г* иллюстрируют восстановление исходной формы полости посредством смещения дислокационных петель по основной и вторичной системам скольжения соответственно. Такой процесс вызывает локальные искажения решетки матрицы в этих областях, и его можно рассматривать как упрощенный вариант реального

процесса, происшедшего, например, в образце на рис. 3.10. Этот образец представляет собой кристалл меди с диспергированными частицами окиси кремния (образовавшимися в результате внутреннего окисления) после деформирования сдвигом на 20%. Судя по микроструктуре, происходит сложное взаимодействие дислокаций с крупными частицами (в данном случае диаметром более 300 нм), причем в участках матрицы, примыкающих к этим частицам, наблюдается интенсивное вторичное скольжение.

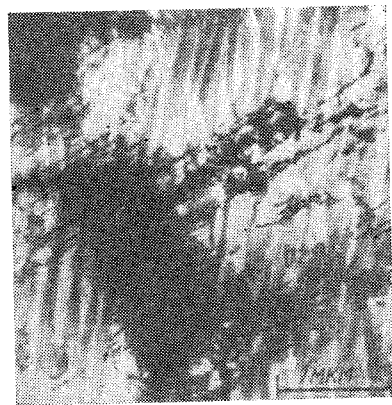


Рис. 3.10. Микроструктура образца с интенсивным локальным вторичным скольжением на участках, примыкающих к крупным частицам окиси кремния. Плоскость (101) [441]

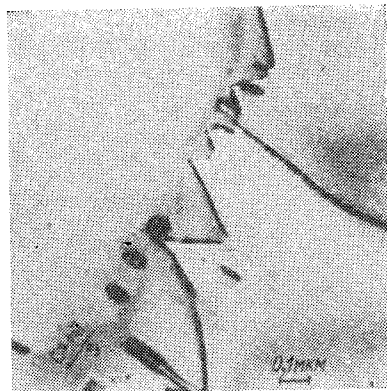


Рис. 3.11. Микроструктура образца с призматическими петлями в основной плоскости скольжения около мелких частиц окиси кремния. Плоскость (111) [290]

На рис. 3.9, *д* и *е* изображена полость, восстановившая свою исходную форму путем призматического скольжения, которое не сопровождается искажением решетки матрицы. На рис. 3.9, *в* показаны образующиеся петли дислокаций с вектором Бюргерса в основной плоскости скольжения, а на рис. 3.9, *е* — во вторичной плоскости скольжения. На рис. 3.11 представлена дислокационная структура образца, соответствующая схеме рис. 3.9; двухфазный кристалл в отличие от изображенного на рис. 3.10 содержит более мелкие диспергированные частицы: можно видеть, что призматические петли с вектором Бюргерса в основной плоскости скольжения располагаются параллельно направлению основного скольжения.

Этот переход от основного к более сложным процессам скольжения в участках матрицы, расположенных около недеформируемых частиц, по-видимому, зависит как от приложенного напряжения, так и от размера частиц. Подробное исследование [292] данного эффекта в латуни с диспергированными частицами окиси кремния позволило выявить условия перехода от возникновения простых рядов первичных дислокаций (подобных изображенным на рис. 3.11)

к более сложному взаимодействию, наблюдаемому при увеличении размера частиц и приложенного напряжения (рис. 3.12).

Первоначально влияние выделений второй фазы на распределение дислокаций при *бóльших* деформациях исследовали преимущественно на поликристаллах и полученные результаты интерпретировали, как правило, на основе представлений о ячеистых структурах, обнаруженных в однофазных поликристаллах. Было установлено, например, что при малых расстояниях между частицами образование ячеистой структуры в случае малых деформаций затруднено, тогда как при больших деформациях размеры возникающей ячеистой структуры совпадают с расстоянием между частицами [343]. При больших расстояниях между диспергированными частицами расположение границ ячеек должно совпадать с расположением частиц [342, 343].

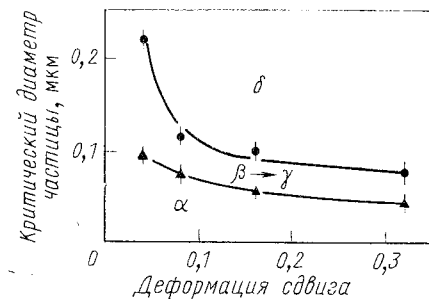


Рис. 3.12. Критический размер частиц при изменении дислокационной структуры:

$\alpha$  — призматические петли в основной системе скольжения;  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  — дислокации с вектором Бюргерса во вторичной системе скольжения [292]

Измерения разориентировки решетки в прокатанных после внутреннего окисления поликристаллических образцах серебра и меди показали [88], что присутствие второй фазы уменьшает разориентировку по обеим сторонам границы ячейки. Анализ расширения линий рентгенограмм [326] также подтвердил, что присутствующие выделения способствуют более равномерному распределению дислокаций. Эти результаты были интерпретированы на основе представлений о существовании многих систем скольжения и рассмотрения частиц не только как барьеров для движущихся дислокаций, но и как источников дислокаций.

Позднее было проведено более подробное количественное исследование [290] распределения дислокаций в двухфазных поликристаллах меди методом электронной микроскопии, успешно использованным для аналогичного исследования однофазных металлов. Изучение микроструктуры различных сечений образцов, подвергнутых деформированию до II стадии по кривой напряжение — деформация, показало, что присутствие выделений второй фазы должно уменьшать разориентировку решеток и способствовать меньшей неравномерности дислокационной структуры по сравнению с наблюдаемыми в однофазных поликристаллических образцах. На рис. 3.13 приведено распределение дислокаций в кристалле сплава меди с 2,1 мас. % кобальта, состаренного для создания диспергированных частиц кобальта (средним диаметром 80 нм) и деформированного сдвигом на 64%. Сопоставление с рис. 3.5 свидетельствует о серьез-

ных изменениях распределения дислокаций. В структуре однофазного кристалла видны четко выраженные плоскости скольжения и отделенные ими чередующиеся светлые и темные полосы контраста, указывающие на разориентировку решеток, которая согласно данным измерений по линиям Кикучи, как правило, составляет  $60 \pm 10'$ . На рис. 3.13 можно также обнаружить первичные плоскости скольжения, но контраст в поперечном направлении незначителен и не обнаружены разориентировки свыше  $10'$ .

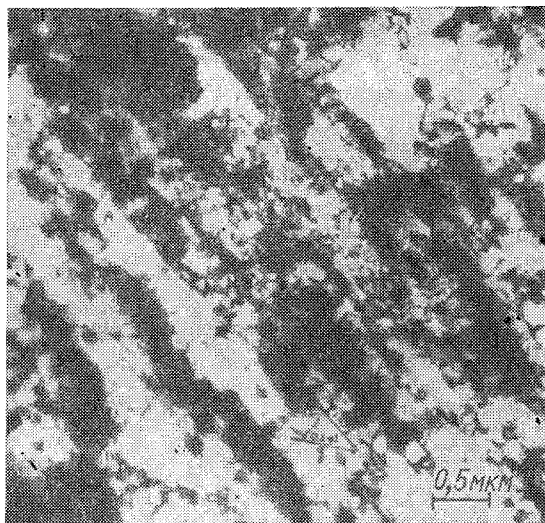


Рис. 3.13. Микроструктура сплава меди с 2 мас. % кобальта; плоскость (101),  $\gamma=0,64$  [290]

Таким образом, можно сделать вывод, что при одинаковых напряжениях расстояния скольжения и число дислокаций, приходящихся на каждую линию скольжения, в двухфазных сплавах оказываются меньшими, чем в однофазных. Поэтому двухфазные сплавы после II стадии деформирования отличаются более равномерной структурой и меньшими разориентировками решеток. Однако при крупных частицах или больших деформациях, или том и другом вместе, взаимодействие дислокаций у этих частиц может вызывать значительные локальные искривления решетки матрицы.

### 3.2. ВОЗВРАТ

При благоприятных кинетических параметрах холодное деформированный металл постепенно возвращается в исходное состояние (или в состояние, возникающее после отжига), причем запасенная энергия служит движущей силой для происходящих процессов.

Прежде всего следует подчеркнуть различие между процессами *возврата* и *рекристаллизации*; термин «возврат» используется для обозначения всех изменений структуры деформированного металла, происходящих без миграции большеугловых границ зерен, тогда как при рекристаллизации в результате прохождения большеугловых границ зерен изменяется кристаллографическая ориентировка любого участка деформированного материала.

#### 3.2.1. Кинетика возврата

В обзоре, посвященном кинетике возврата, Бевер [71] отметил, что любая простая формула для скорости возврата в лучшем случае должна рассматриваться как приближенная. Сложное и неоднородное по объему состояние деформированного металла нельзя удовлетворительно описать посредством какого-либо одного параметра. Поэтому любое уравнение, выражающее зависимость скорости возврата от единственного параметра, вряд ли способно отразить кинетику процесса за пределами весьма ограниченного интервала значений выбранного параметра.

Если обозначить  $x$  мгновенное значение величины, характеризующей какое-либо свойство металла в состоянии после холодной деформации, то вывод уравнения, описывающего кинетику возврата, будет основываться на предположении, что при постоянной температуре скорость убывания  $x$  зависит от значения  $x$ , т. е.

$$dx/dt = -\alpha x. \quad (3.13)$$

Согласно этому уравнению с течением времени  $x$  должно уменьшаться по экспоненциальному закону, что и наблюдали [36] для выделения запасенной энергии во время одной стадии возврата, а также для изменения других характеристик холодное деформированного металла.

Величину  $x$ , входящую в уравнение (3.13), можно рассматривать и как число несовершенств решетки, ответственных за изменение свойств холодное деформированного металла. В таком случае величина  $\alpha$  в уравнении (3.13) выражает вероятность исчезновения одного такого несовершенства в единицу времени и описывается соотношением

$$\alpha = A \exp(-E/kT), \quad (3.14)$$

где  $E$  — энергия активации;  $k$  — постоянная Больцмана;  $A$  — константа. Подставляя (3.14) в (3.13) и интегрируя, получаем

$$\ln(x_0/x) = -K \exp(-E/kT) t, \quad (3.15)$$

если  $E$  не зависит от  $x$ . При постоянной температуре справедливо упрощенное выражение

$$\ln(x_0/x) = Ct, \quad (3.16)$$

где  $C$  — новая постоянная.

В ряде исследований измеренные скорости возврата не соответствовали кинетике реакций первого порядка, описываемой уравнением (3.16), в связи с чем использовалось приближенное соотношение

$$x = b - a \ln t, \quad (3.17)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные, выбранные для данной температуры. Это соотношение, разумеется, не может быть использовано для описания процесса возврата при очень малых или очень больших  $t$ , так как по физическому смыслу в начальный момент времени величина  $x$  должна иметь конечное значение, а при бесконечно больших  $t$  она приближается к нулю.

Скорость возврата, как и других термически активированных процессов, возрастает по мере повышения температуры. Определение энергии активации рассматриваемого процесса может способствовать выявлению механизма (или механизмов), посредством которого осуществляется этот процесс. В ряде случаев эксперименты свидетельствуют о существовании нескольких энергий активации, характеризующих протекание процесса возврата для данного образца, из чего можно заключить, что на разных стадиях возврата превалируют различные процессы или механизмы.

Кульман [338] предположил, что энергия активации возврата при изотермическом отжиге является функцией времени и что скорость возврата выражается соотношением

$$dx/dt = -\alpha \exp [-(E_0 - bx)/kT], \quad (3.18)$$

которое приводит к уравнению типа (3.17), т. е. в том случае, когда энергия активации линейно зависит от восстанавливающегося свойства материала, кинетика процесса изменяется во времени по логарифмическому закону. Возможность увеличения  $E = E_0 - bx$  по мере протекания процесса возврата согласуется с предположением, что возврат в первую очередь происходит в наиболее сильно деформированных областях, характеризующихся наибольшим значением запасенной энергии  $x$  и наименьшей энергией активации. Проведенные экспериментальные исследования возврата в достаточно широком интервале температуры, действительно, выявили существование нескольких механизмов процесса.

### 3.2.2. Механизмы возврата

Все механизмы, посредством которых энергия, запасенная при холодном деформировании металла, постепенно выделяется в течение продолжающегося нагрева, можно разделить на три основных класса: с преобладающей ролью точечных дефектов (случай наименьшей энергии активации), с преобладающей ролью линейных дефектов и, наконец, с преобладающей ролью плоских дефектов (случай наибольшей энергии активации).

В результате рассмотрения накопленных сведений о точечных дефектах в деформированных металлах с г.д.к.-решеткой [48] исследователи пришли к выводу, что подробная интерпретация наблюдаемых явлений чрезвычайно затруднена из-за многочисленных сложностей, вызываемых присутствием дислокаций и примесей, а также взаимодействием между точечными дефектами. Для более полного понимания основных свойств точечных дефектов в металлах проводятся сравнительно простые эксперименты по измерению равновесных концентраций дефектов при повышенной температуре, по закалке дефектов от заданной температуры и по радиационным повреждениям. Ниже будут кратко затронуты лишь некоторые из основных предложенных механизмов, причем рассмотрение ограничится, главным образом, процессами возврата в закаленных металлах [321].

Исследование процессов возврата в подвергнутых закалке металлах проводилось для золота, меди, серебра и алюминия, но лишь в золоте и алюминии удалось идентифицировать дефекты, ответственные за повышение твердости закаленного металла. В закаленном золоте чаще всего обнаруживаются тетраэдр дефектов упаковки, хотя при определенных режимах закалки можно наблюдать вакансионные поры и петли дислокаций. Тетраэдр дефектов упаковки присутствуют в золоте, которое закаляли от температуры  $800^\circ\text{C}$  и выше. В золотых фольгах, подвергнутых закалке от  $800^\circ\text{C}$  и ниже с последующим отжигом, наблюдались небольшие (2,5 нм) дефекты в виде «черных пятен». Образованию наблюдавшихся вакансионных пор [139, 534] благоприятствуют низкая скорость закалки золота (например, в парафиновом масле) и высокая температура старения (примерно  $150^\circ\text{C}$ ). Понимание условий, приводящих к появлению вакансионных пор в результате процессов возврата, особенно важно в случае реакторных материалов, в которых под воздействием облучения образуются точечные дефекты.

В закаленном золоте наблюдали [140] и дислокационные петли разных размеров, причем очень большие петли возникали в случае закалки от  $1030^\circ\text{C}$  с крайне низкой скоростью (закалка в четыреххлористом углероде).

Упрочнение закаленного алюминия в меньшей степени зависит от температуры закалки, чем упрочнение меди и золота. В закаленном и состаренном алюминии присутствуют вакансионные поры, петли полных и призматических дислокаций и петли сидячих дислокаций Франка, а также дислокации, содержащие многочисленные ступеньки. Повышение температуры закалки приводит к увеличению числа петель и уменьшению числа вакансионных пор. В случае меди трудно идентифицировать дефекты, ответственные за упрочнение, вызываемое закалкой, поскольку еще окончательно не установлено, какие наиболее важные факторы влияют на образование продуктов конденсации вакансий — примеси, скорость закалки или

режим отжига. Необходимые дополнительные сведения содержатся в обзоре [321].

**Золото.** Обнаруживаемые в закаленном золоте тетраэдры дефектов упаковки обладают значительной стабильностью, и следовательно, высокой энергией активации, характеризующей процесс их исчезновения при отжиге. Показано [378], что высокое напряжение текучести у упрочненного закалкой золота сохраняется во время отжига при температуре до  $600^\circ\text{C}$ ; эти результаты согласуются с данными изучения возврата электросопротивления после низкотемпературного отжига и наблюдениями за исчезновением тетраэдров дефектов упаковки, проведенными в просвечивающем электронном микроскопе [151].

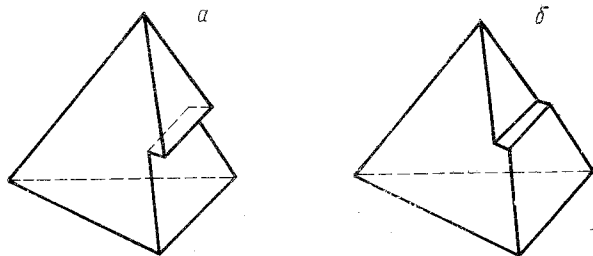


Рис. 3.14. Два типа ступенек на тетраэдре дефектов упаковки:

*a* — ступенька V-типа, движущаяся к вершине, где она должна исчезнуть; *b* — ступенька I-типа, движущаяся к ребру, где она должна исчезнуть; ширина ступенек равна межатомному расстоянию

Рост тетраэдров дефектов упаковки может происходить путем миграции ступенек по граням, причем, как видно из рис. 3.14, существуют два типа ступенек. Если концентрация точечных дефектов (вакансий или межузельных атомов) близка к равновесной, то ступеньки двигаются к вершинам (см. рис. 3.14, *a*) или граням (см. рис. 3.14, *b*), чтобы там исчезнуть. Зарождение новых ступенек невозможно, если концентрация точечных дефектов не отличается от критической  $C_{crit}$ . Миграция ступенек типа I посредством поглощения межузельных атомов маловероятна, поскольку при рассматриваемой температуре отжига не возникает пересыщения межузельными атомами. Столь же маловероятно снижение концентрации вакансий ниже  $C_{crit}$ , так как дефицит вакансий покрывается за счет других источников уже в процессе нагрева до температуры отжига.

Кульман-Вильсдорф [339] предположила, что рост тетраэдров продолжается за счет поглощения вакансий, поставляемых переползающими сетками дислокаций, вакансионными порами или петлями дислокаций. После достижения критического размера тетраэдры спонтанно захлопываются, образуя петли, обладающие меньшей конфигурационной энергией (более подробное описание процесса

приводится в современных учебниках по физическому металлоскопению). Позднее петля испускает вакансии, вызывающие дальнейший рост и, возможно, исчезновение остальных образовавшихся тетраэдров. Другой вариант теории рассматривает зарождение ступенек типа V на ребрах тетраэдров.

**Медь.** Исследование [320] возврата в упрочненной закалкой меди показало, что присущее образцам высокое напряжение текучести сохраняется при отжиге до  $700^\circ\text{C}$ ; кроме того, энергия активации и предэкспоненциальный множитель полностью совпадают

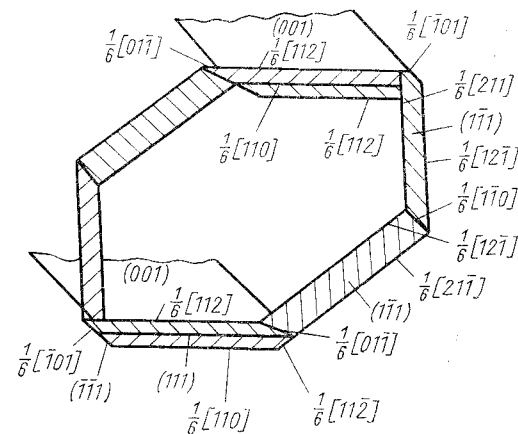


Рис. 3.15. Растянутая петля призматических дислокаций на плоскости (111) с общим вектором Бюргерса  $1/2 [110]$  [320]

с полученными для процесса возврата в золоте. Однако интерпретация происходящих явлений далеко неоднозначна, поскольку упрочнение могут создавать два и более типов дефектов.

Трехмерные вакансионные поры не сохраняются при температуре около  $700^\circ\text{C}$  вследствие испускания вакансий при меньшей температуре; по этой же причине должны быть исключены из рассмотрения сидячие петли Франка. Весьма вероятно, что упрочнение вызвано тетраэдрами дефектов упаковки, как это имело место в случае золота. Однако в меди могут присутствовать и петли призматических дислокаций, если они растянуты по плоскости, параллельной их общему вектору Бюргерса (рис. 3.15). При значительной растянутости петли энергия образования ступенек будет очень велика (около 3 эВ) и появление ступеньки должно сопровождаться испусканием вакансий, приводящим к стягиванию петли. В таком случае общая энергия активации всего процесса составит примерно 5 эВ (сумма 3 эВ и энергии активации самодиффузии, равной 2 эВ), что согласуется с экспериментальными данными.

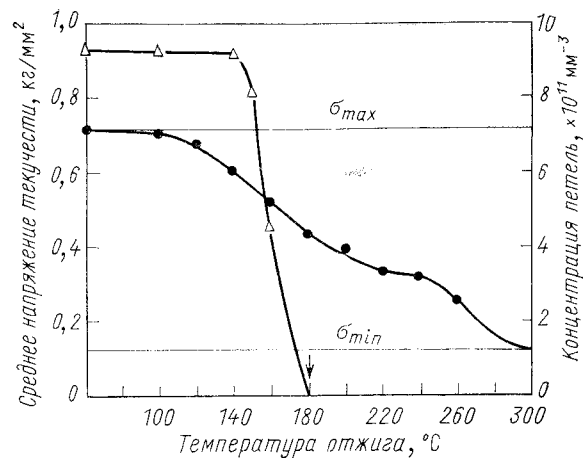


Рис. 3.16. Разупрочнение закаленного алюминия и исчезновение петель дислокаций в результате отжига продолжительностью 30 мин при указанных значениях температуры.

Стрелка — температура, при которой концентрация дислокационных петель приближается к нулю; ● — напряжение текучести; △ — концентрация дислокационных петель [459]

**Алюминий.** На рис. 3.16 (459) представлен график снятия упрочнения, вызванного закалкой, в алюминии чистотой 99,999% и приведена кривая уменьшения концентрации дислокационных петель в результате отжига продолжительностью 30 мин при последовательно увеличивающейся температуре. Если плотность дислокационных петель быстро уменьшается уже при 150° С, то разупрочнение происходит в течение двух стадий: при 100 — 220 и при 260° С. При температуре выше 180° С наблюдались дислокации с перегибами, но уже отсутствовали призматические петли, характерные для области меньшей температуры; это обстоятельство дало основание считать, что дислокации с перегибами образуются за счет призматических петель [459]. Вторая стадия разупрочнения, по-видимому, связана с распрямлением перегибов на дислокациях, которые могли быть стабилизированы сегрегацией примесей.

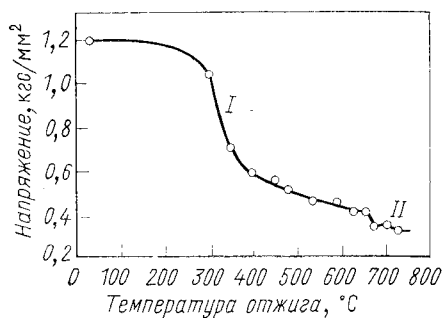


Рис. 3.17. Разупрочнение закаленного серебра во время отжига продолжительностью 1 ч при указанных значениях температуры [385]

**Серебро.** На рис. 3.17 приведена кривая разупрочнения подвергнутого закалке серебра чистотой 99,999% во время отжига продолжительностью 1 ч при последовательно увеличивающейся температуре. Отчетливо видны две стадии разупрочнения: первая, при температуре около 350° С, сопровождается исчезновением контраста в виде «черных пятен», тогда как вторая, при температуре около 700° С, связана с исчезновением тетраэдров дефектов упаковки.

#### Возврат с участием дислокаций в холоднодеформированных металлах

При обсуждении механизмов возврата с участием точечных дефектов неизбежно рассматривалось и поведение дислокаций, порождаемых скоплениями вакансий. Ниже будут рассмотрены холоднодеформированные, а не закаленные металлы, причем основное внимание будет обращено на изменения стенок дислокаций, связанные с деформированным состоянием.

При исследованиях кристаллов меди [290, 291] было отмечено, что в случае деформаций, соответствующих II и III стадиям, последующий отжиг при 700° С вызывал быструю рекристаллизацию, до начала которой не обнаруживалось сколько-нибудь существенной перестройки дислокаций. Однако после деформаций, соответствующих I стадии, рекристаллизация не происходила. Процесс возврата неизменно приводил к возникновению структуры, отличавшейся низкой плотностью дислокаций. Диполи краевых дислокаций, хорошо видимые в структуре деформированного металла (см. рис. 3.4), в данном случае отсутствовали, вероятно, из-за аннигиляции посредством переползания.

Таким образом, создается впечатление, что существуют три основных процесса, в результате которых при возврате может происходить выделение избыточной энергии, запасенной благодаря присутствию дислокаций: во-первых, исчезновение диполей; во-вторых, взаимная аннигиляция дислокаций противоположного знака и, наконец, в-третьих, перестройка оставшихся дислокаций до образования более устойчивых стенок, обладающих меньшей энергией деформации (полигонизация).

Первый из этих элементарных процессов теоретически проанализирован Ли [347], рассмотревшим аннигиляцию диполей винтовых, краевых и смешанных дислокаций. Если принять, что расстояние между дислокациями диполя равно  $x$  и средняя скорость дислокации является степенной функцией силы, действующей на эту дислокацию, то скорость сближения дислокаций описывается соотношением

$$dx/dt = -2 Vf^n, \quad (3.19)$$

где  $V$  — подвижность (скорость перемещения при единичной движущей силе);  $f$  — сила притяжения между двумя дислокациями, образующими диполь.

Простейший диполь представляет собой две параллельные винтовые дислокации противоположного знака; в этом случае  $f = \mu b^2/2\pi x$  ( $\mu$ —модуль сдвига и  $b$ —вектор Бюргера). После подстановки этого выражения в уравнение (3.19) и интегрирования получаем

$$x_0^{m+1} - x^{m+1} = \alpha t, \quad (3.20)$$

где  $\alpha = 2V(m+1)(\mu b^2/2\pi)^m$  и  $x_0$  — расстояние между дислокациями при  $t = 0$ . Поскольку диполь исчезает, как только расстоя-

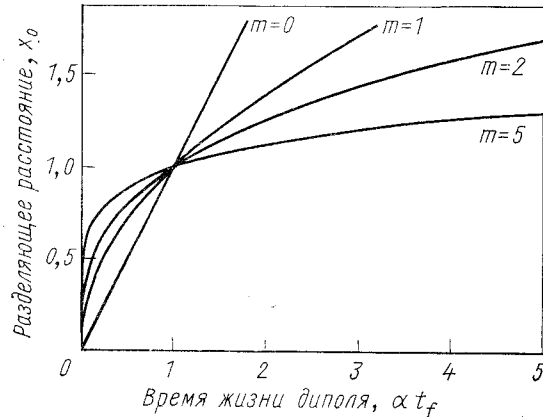


Рис. 3.18. Влияние разделяющего расстояния и подвижности на время жизни диполей винтовых дислокаций  $\alpha t_f = x_0^{m+1}$ ;  $\alpha = 2V(m+1)(\mu b^2/2\pi)^m$ ;  $V = Bf^m$  [347]

ние между дислокациями становится равным радиусу ядра дислокации, т. е. при  $x = r_0$ , то время жизни диполя с расстоянием  $x_0$  составляет

$$t_f = (x_0^{m+1} - r_0^{m+1})/\alpha \simeq x_0^{m+1}/\alpha. \quad (3.21)$$

Влияние подвижности  $B$ , показателя степени  $m$ , характеризующего чувствительность скорости дислокации к действующему напряжению, и расстояния между дислокациями  $x_0$  на время жизни диполя показано на рис. 3.18 в виде графика, построенного по уравнению (3.21).

Приводимые Ли [347] данные о кинетике изменения расстояния между винтовыми дислокациями диполей во время отжига кристаллов фтористого лития представлены в виде графика на рис. 3.19: каждая буква на кривой обозначает экспериментальный результат одного измерения; кроме того, одинаковыми буквами помечены данные, относящиеся к одним и тем же диполям. Из сопоставления рис. 3.18 и 3.19 следует, что показатель степени  $m$  близок к единице,

и это подтверждается результатами измерений при пяти различных значениях температуры.

Поведение диполей краевых дислокаций оказывается более сложным, чем диполей винтовых дислокаций, из-за существования тангенциальных сил, действующих между краевыми дислокациями. Однако и в этом случае проведенный анализ [347] позволяет утверждать, что время жизни диполя можно описать выражением, сходным с уравнением (3.21), т. е. показатель степени  $m$  также близок к единице.

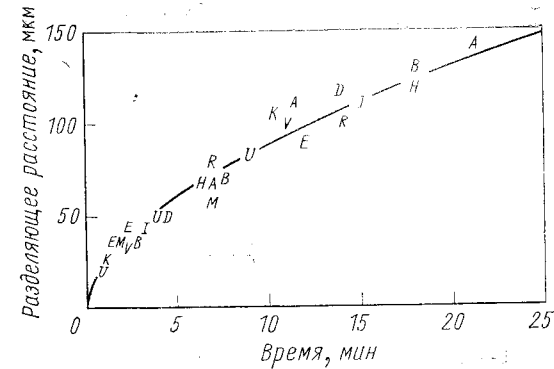


Рис. 3.19. Время жизни диполей винтовых дислокаций в кристаллах фтористого лития при температуре отжига  $140^\circ\text{C}$  [347]

Приведенные выше рассуждения относились к кинетике аннигиляции отдельного диполя, рассмотрение же всей совокупности диполей, присутствующих в деформированном металле, требует статистической обработки данных. Основываясь на предположении о существовании совокупности независимых диполей, Ли показывает, что кинетика их аннигиляции соответствует простому процессу реакции второго порядка

$$d\rho/dt = -k\rho^2, \quad (3.22)$$

где  $\rho$  — плотность диполей;  $k$  — постоянная. Эта идеализированная модель может служить хорошим приближением в случае небольших деформаций; подобные кинетические зависимости были получены, в частности, для кристалла фтористого лития, отжигавшегося при  $500^\circ\text{C}$  после сжатия до деформации равной 1% [347]. График зависимости величины, обратной плотности дислокаций, от длительности отжига приведен на рис. 3.20; судя по наклону прямой на этом графике, постоянная реакции второго порядка составляет  $k = 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ мм}^2/\text{с}$ .

Вслед за аннигиляцией дислокационных диполей во время отжига или одновременно с этой аннигиляцией избыточные дислокации одного знака проявляют тенденцию к перестройке с образо-



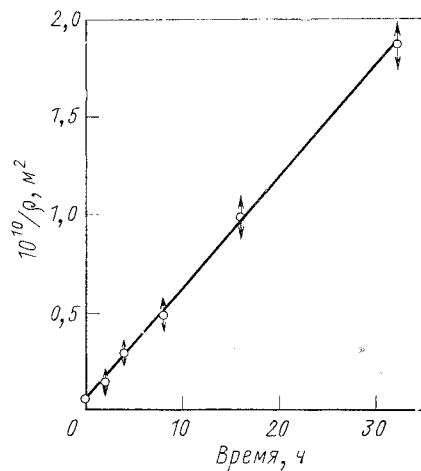


Рис. 3.20. Кинетика реакции второго порядка, описывающей снижение плотности дислокаций во время отжига кристаллов фтористого лития при  $500^\circ\text{C}$  ( $d\rho/dt = -k\rho^2$ ;  $1/\rho - 1/\rho_0 = kt$ ) [347]

съемке, проведенной после отжига каждого изогнутого кристалла при температуре, близкой к температуре плавления, астеризм уже не проявлялся. Р. Кан объяснил это явление образованием стенок дислокаций, расположенных перпендикулярно плоскостям скольжения, как это изображено схематически на рис. 3.21. Термин «полигонизация» отражает то обстоятельство, что определенное кристаллографическое направление составляет часть дуги в случае неотожженного кристалла и часть многоугольника (polygon) после отжига такого кристалла. В результате удлиненные лауэвские отражения заменяются рядами небольших четких пятен,

ванием конфигураций, характеризующихся пониженной энергией. Простейшим из подобных процессов является полигонизация, обсуждаемая в ряде монографий [256, 347].

Р. Кан [114] использовал термин «полигонизация» для описания процесса образования стенок краевых дислокаций во время отжига изогнутых монокристаллов. Монокристаллы цинка, алюминия, магния и хлористого натрия были изогнуты относительно осей, расположенных параллельно активным плоскостям скольжения. Лауэвские дифракционные картины этих кристаллов, снятые в рентгеновском пучке, направленном по нормали к изогнутым плоскостям, характеризуются, как и ожидалось, наличием астеризма. Однако при повторной

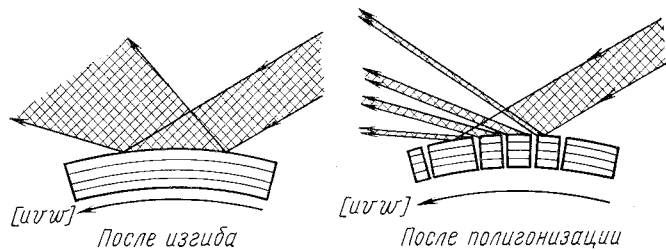


Рис. 3.21. Отражение немонохроматизированного излучения от изогнутой и полигонизованной решеток

каждое из которых создается соответствующим отдельным блоком, образовавшимся между стенками дислокации, которые расположены перпендикулярно активным плоскостям скольжения, действовавшим при изгибе кристалла.

Р. Кану удалось получить и металлографические доказательства происшедшей перестройки дислокаций: на поверхностях, перпендикулярных к направлению активного скольжения, выявлены

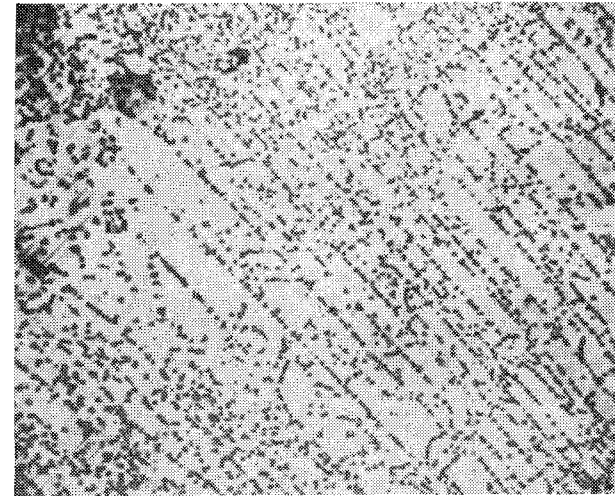


Рис. 3.22. Ямки травления в местах выхода дислокаций, иллюстрирующие расположение в полигонизованной структуре стенок, ориентированных по нормали к плоскостям скольжения.

Плоскости скольжения выявляли посредством дополнительного изгиба и травления образца. Кристалл алюминия после изгиба отжигали при  $625^\circ\text{C}$  [114]

непрерывные ряды ямок травления (рис. 3.22). Для понимания происходящего процесса необходимо иметь в виду, что изгибание кристалла приводит к появлению некоторого числа избыточных дислокаций одного знака, которые должны компенсировать искривление плоскостей решетки. Таким образом, большое различие между размерами внешней и внутренней поверхностей изогнутого кристалла означает присутствие множества избыточных плоскостей решетки в области около внешней поверхности, причем все эти плоскости оканчиваются на краевых дислокациях (см. рис. 3.21). Во время отжига эти дислокации перестраиваются и образуют стенки, обладающие меньшей суммарной энергией упругой деформации, чем совокупность беспорядочно расположенных дислокаций; это уменьшение энергии деформации создает движущую силу для протекания процесса полигонизации.

Образование стенок дислокаций требует переползания и скольжения краевых дислокаций; эти процессы являются термически активированными и определяют скорость полигонизации. Первое количественное исследование полигонизации в цинке [209] показало, что при каждом значении температуры средний угол между полигональными стенками линейно зависит от логарифма времени. Эти и другие аналогичные результаты объяснены [345] на основе предположения, что кинетика полигонизации контролируется процессом зарождения Y-образных стыков, в результате роста которых две

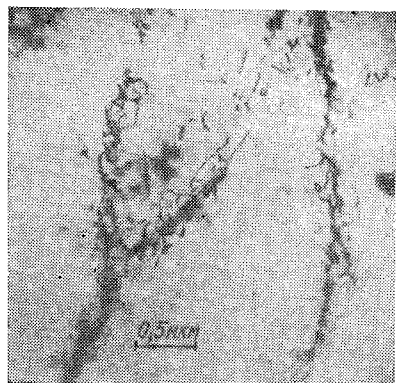


Рис. 3.23. Микроструктура монокристалла меди после деформирования и отжига в течение 15 ч при 950°С. Виден Y-образный стык в плоскости (101) [440]



Рис. 3.24. Микроструктура сплава меди с 2,1% кобальта, отжигавшегося 2 ч при 700°С после деформирования сдвигом до  $\gamma=0,64$ ; плоскость (111) [290]

стенки сливаются в одну (рис. 3.23). Многочисленные подобные стыки наблюдались во всех экспериментах по полигонизации. Математическая обработка экспериментально полученной зависимости между средним углом полигональной стенки и логарифмом времени позволила утверждать [345], что энергия активации процесса полигонизации должна возрастать по мере увеличения угла разориентировки стенки. Предсказанное влияние этого угла на энергию активации подтверждено [194] при анализе результатов экспериментов с цинком [209, 460] и со сплавом Fe — Si [255].

Применение методов электронной микроскопии для изучения распределения дислокаций в металлах изменило представления о полигонизации, которая в настоящее время трактуется как особый вид образования субграниц. Большинство субграниц, как уже отмечалось, возникает во время деформирования в виде так называемых «стенок ячеек». В процессе отжига распределение дислокаций в этих стенках становится более упорядоченным. Подробный анализ распределения дислокаций в прошедших стадию возврата двухфазных сплавах меди [290] проводился с использованием методов

электронной микроскопии на деформированных и отожженных образцах, вырезанных под определенными углами по отношению к активным системам скольжения.

Для исследования были выбраны сплав Cu — Co и дисперсионная композиция Cu — SiO<sub>2</sub> (полученная внутренним окислением меди, легированной небольшим количеством кремния). В обоих случаях диспергированная фаза имела равноосные зерна и отличалась высокой размерной стабильностью при длительных отжигах. Воздействие отжига при 700°С предопределялось условиями предшествующего деформирования.

Как уже обсуждалось ранее, в случае кристаллов, деформированных до I стадии на кривой напряжение — деформация, происшедший при отжиге возврат приводил к низкой плотности дислокаций из-за аннигиляции переползающих диполей. Отжиг однофазных кристаллов, деформированных до II и III стадий, вызывал быструю рекристаллизацию, до начала которой не наблюдалось сколько-нибудь существенной перестройки дислокаций.

Ни один из двухфазных сплавов не рекристаллизовался; тем не менее в результате происшедшего возврата во всех сплавах уже через несколько минут после начала отжига образовались сетки дислокаций. Структура образцов, вырезанных из отожженных кристаллов параллельно основной плоскости скольжения (111), свидетельствует (рис. 3.24) о возникновении обширных сеток дислокаций на плоскостях близких к (111). Сетки отличались сложным строением; лучше всего их рассматривать как совокупность небольших областей протяженностью 1 — 2 мкм, состоящих из относительно простых сеток, но содержащих множество единичных дислокаций.

Анализ векторов Бюргерса, проведенный для сеток на рис. 3.24, показал, что их структура состоит из движущихся от зерна C к зерну B первичных дислокаций  $a/2 [1\bar{0}1]$  с приблизительно винтовой ориентировкой, которые вступили в реакцию с двумя наборами дислокаций. В зерне A происходила реакция с дислокациями  $a/2[101]$  с образованием квадратной сетки, а в зерне B возникало взаимодействие с  $a/2 [01\bar{1}]$  или  $a/2 [1\bar{1}0]$  с образованием гексагональной сетки с векторами Бюргерса, копланарными (111).

Влияние выделений второй фазы на дислокационные сетки проявляется в локальных нарушениях правильного расположения узлов, как в зерне C; кроме того, такие выделения часто связаны с отдельными дислокациями, что приводит к дополнительным искажениям сетки дислокаций в непосредственной близости от частицы.

При исследовании сечений кристалла, перпендикулярных основной плоскости скольжения ( $\bar{1}01$ ), обнаружены (рис. 3.25) границы, состоящие преимущественно из прямолинейных дислокаций, параллельных направлению  $[12\bar{1}]$  и, как установлено, представляющих собой первичные дислокации  $[1\bar{0}1]$ . Ориентировка этих дислокаций позволяет заключить, что они характеризуются краевой конфигурацией и, следовательно, образуют границу наклона. Эту

границу пронизывает множество вторичных дислокаций, и плоскость таких границ обычно ближе к сопряженной плоскости ( $\bar{1}\bar{1}1$ ), чем к плоскости  $(101)$ , которая является плоскостью истинной ненапряженной границы наклона. Подробно рассмотрено и несколько других дислокационных сеток [290], образование и распределение которых объясняет изменения структур, возникших во время деформирования.

Для выяснения закономерностей поведения металлов с о. ц. к.-решеткой исследовали [484] высокочистое железо, полученное методом зонной очистки. Эксперименты показали, что отжиг никогда

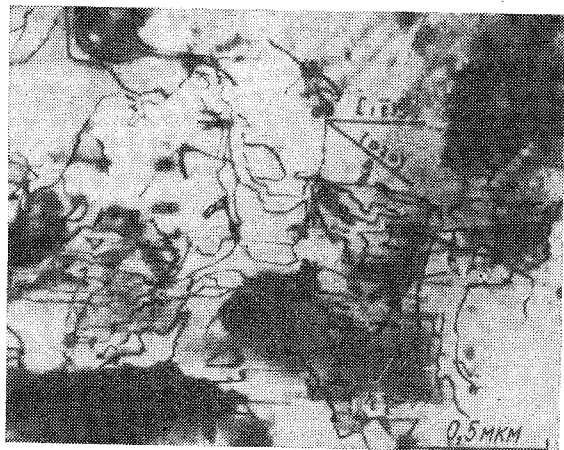


Рис. 3.25. Сложная граница наклона в сплаве меди с 0,05% кремния. Деформирование до  $\gamma=0,52$  с последующим отжигом в течение 2 ч при  $700^\circ\text{C}$ ; плоскость  $(101)$  [290]

не вызывает рекристаллизации в образцах, деформированных растяжением. В образцах сохраняются исходные мелкие зерна, обнаруживающие полигонизованную структуру. Легкое протекание процесса полигонизации является характерной особенностью высокочистого железа. Это связано в первую очередь с высокой энергией дефектов упаковки и отсутствием закрепления дислокаций растворенными примесями; оба эти фактора обеспечивают легкое поперечное скольжение и переползание дислокаций.

Таким образом, экспериментально установлено, что в образцах железа, деформированных растяжением до разрушения, рекристаллизация происходит только в случае недостаточной чистоты металла. Поэтому монокристаллы очищенного зонной плавкой железа не могут быть получены путем последовательных операций критического деформирования и отжига, поскольку необходимая для этого деформация превышала бы удлинение к моменту разрушения. Образовавшаяся полигонизованная структура оказалась очень

стабильной и не исчезала после длительных отжигов при высокой температуре или после термоциклирования от  $850^\circ\text{C}$  до комнатной температуры. Это обстоятельство позволило сделать вывод [484], что полигонизованная структура соответствует стабильному состоянию железа с низкой свободной энергией.

#### Возврат с переориентировкой субзерен

При изучении тонких фольг в просвечивающем электронном микроскопе [203, 284] получены веские доказательства происходящего еще до рекристаллизации постепенного роста субзерен во время отжига деформированного металла.

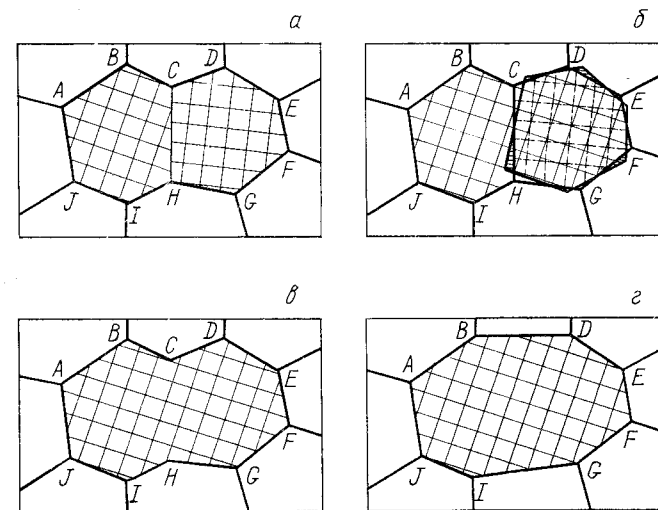


Рис. 3.26. Схема коалесценции субзерен, включающей стадию поворота:

*a* — исходная структура до коалесценции; *б* — момент поворота одного субзерна; *в* — структура сразу после коалесценции; *г* — окончательная структура субзерен после некоторой миграции субграниц [346]

Ли [346] предположил, что увеличение размера субзерен вызвано коалесценцией, при которой постепенно исчезают границы некоторых субзерен и одновременно происходит слияние соседних субзерен, приобретающих одинаковую ориентировку (рис. 3.26). Дислокации в результате некоторого процесса, включающего стадию переползания, должны постепенно уходить из исчезающей субграницы, а соответствующее субзерно должно повернуться на определенный угол. Исчезновение границы *CH* на рис. 3.26 сопровождается поворотом одного субзерна за счет диффузии атомов по субграницам, в результате которой осуществляется перенос материала из заштрихованных областей в соответствующие неза-

штрихованные участки. Такая коалесценция наблюдалась в меди, прокатанной с большим обжатием [285], и в холоднокатаном алюминии [60].

Ли [346] провел более подробный анализ энергетических и кинетических соотношений для процесса переориентировки, поскольку без этого процесса невозможна коалесценция субзерен. В рамках дислокационной модели (см. п. 1.3.3) свободная энергия субграницы может быть представлена как функция угла  $\Theta$ :

$$E = E_0 \Theta (A - \ln \Theta) \text{ на единицу площади,} \quad (3.23)$$

где  $E_0 A$  — свободная энергия при  $\Theta = 1$ ;  $A$  — логарифм угла, при котором свободная энергия максимальна. Значения  $E_0$  и  $A$  должны зависеть от типа границы, но если две границы имеют одинаковые  $E_0$  и  $A$  и значения углов  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$ , то процесс их коалесценции с образованием единой границы, имеющей угол  $(\Theta_1 + \Theta_2)$ , происходит под действием движущей силы (приходящейся на единицу площади):

$$\Delta F = E_0 \ln [(\Theta_1 + \Theta_2)/\Theta_1]^{\Theta_1} [(\Theta_1 + \Theta_2)/\Theta_2]^{\Theta_2}, \quad (3.24)$$

которая всегда положительна. Таким образом, коалесценция двух однотипных границ всегда возможна.

Всякое субзерно может совершить поворот относительно любого соседнего субзерна, причем движущая сила зависит от положения оси вращения и ориентировок окружающих субзерен. Значение этой движущей силы может быть вычислено по изменениям энергии в результате поворота окружающих субграниц; наибольшая движущая сила действует на субграницу, отличающуюся наибольшей площадью поверхности, наименьшим углом, наибольшим значением  $E_0$  и, кроме того, наименьшим расстоянием между осью разориентировки и рассматриваемой осью поворота. Ли [346] подробно проанализировал распад вертикальной стенки краевых дислокаций, предположив, что этот процесс происходит либо путем кооперативного переползания краевых дислокаций, когда расстояния между ними остаются постоянными, либо путем кооперативной диффузии вакансий, когда при любых углах разориентировки субграница сохраняет свою форму, соответствующую меньшей энергии. В случае первого процесса скорость поворота описывается уравнением

$$d\Theta/dt = (3E_0 \Theta B b / L^2) \ln (\Theta / \Theta_m), \quad (3.25)$$

где  $b$  — вектор Бюргера краевых дислокаций в стенке; угол  $\Theta_m = \exp(A)$ , как это следует из уравнения (3.23);  $L$  — половина размера стенки;  $B$  — подвижность краевых дислокаций, определяемая уравнением

$$B = D b^2 j / kT, \quad (3.26)$$

в которое входят  $D$  — коэффициент самодиффузии;  $j$  — плотность ступенек (число на единицу длины) по длине дислокации;  $k$  — постоянная Больцмана. После интегрирования уравнения (3.25) полу-

чаем

$$\ln \ln (\Theta_m / \Theta) = (3B b E_0 / L^2) t + \text{постоянная.} \quad (3.27)$$

Второй процесс (происходящий путем кооперативной диффузии вакансий) приводит к следующему уравнению для скорости поворота:

$$d\Theta/dt = (4 D E_0 / kT) (b/L)^3 \ln (\Theta / \Theta_m), \quad (3.28)$$

которое после интегрирования принимает вид

$$li (\Theta / \Theta_m) = (4 D E_0 / \Theta_m kT) (b/L)^3 t + \text{постоянная,} \quad (3.29)$$

где  $li$  — интегральный логарифм.

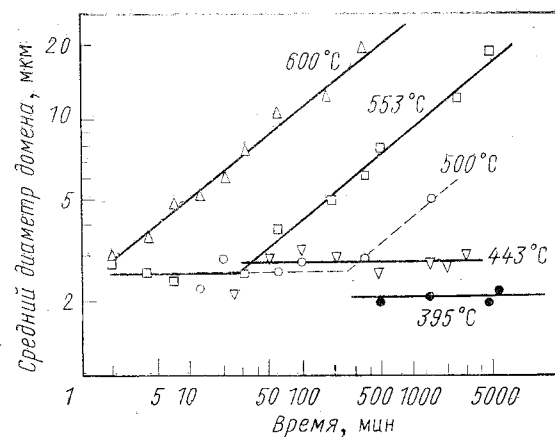


Рис. 3.27. Кривые изотермического роста доменов (субзерен) в цирконии, подвергнутом холодной прокатке с обжатием 97%. Наклон прямых составляет 0,36 [359]

Ли предположил, что первый процесс играет определяющую роль в следующих случаях: при низкой плотности ступенек на дислокациях, небольших размерах субзерен, малых углах и при наличии около зерна множества источников и стоков вакансий, тогда как в противоположных ситуациях контролирующим фактором является второй процесс. При определяющей роли первого процесса время, необходимое для коалесценции, пропорционально  $L^2$ , т. е. в случае коалесценции, происходящей посредством переползания дислокаций, величина  $L^2$  линейно зависит от времени. Если же коалесценция происходит посредством диффузии вакансий, то линейно зависит от времени величина  $L^3$ .

Подобную закономерность роста зерен наблюдали [359] при отжиге холоднокатаного циркония, как это следует из данных на рис. 3.27. С другой стороны, измеренная [167] скорость роста субзерен в деформированном поликристаллическом железе оказалась намного выше предсказанной Ли. Это противоречие не означает невозможности коалесценции, но позволяет предположить, что об-

щий рост субзерен путем миграции границ происходит (по меньшей мере в отдельных случаях) с большей скоростью. Понимание механизмов роста субзерен играет важную роль при рассмотрении стадии зарождения рекристаллизованных зерен. В одном из последних обзоров [170] высказано предположение, что коалесценция субзерен, вероятнее всего, будет возникать в областях, примыкающих к границам зерен или переходным слоям, так как движущая сила, ответственная за эту коалесценцию, равна разности между высокой энергией дислокации на малоугловой границе и низкой энергией дислокации на большеугловой границе.

### 3.3. РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Рекристаллизация происходит в результате прохождения большеугловых границ через объем материала посредством процесса, включающего стадию *зарождения* в деформированном материале новых свободных от напряжений зерен, которые растут до полной перестройки деформированной структуры. Обсуждаемая ниже формальная теория кинетики рекристаллизации разработана Бурке и Тарнбаллом [99].

#### 3.3.1. Кинетика рекристаллизации

На рис. 3.28 приведена сигмоидальная кривая, характеризующая рост доли рекристаллизованного материала во время изотермического отжига. Рекристаллизация после инкубационного периода  $\tau$  может быть описана на основе представлений о скорости зарождения  $\dot{N} = dN/dt$ , где  $N$  — число зародышей в единице объема, и о линейной скорости роста новых зерен  $g$ . Запись выражения, описывающего зависимость доли рекристаллизованного объема  $X$  от времени  $t$ , при подобных условиях осложняется тем обстоятельством, что по мере протекания процесса рекристаллизации непрерывно уменьшается объем, в котором могут образовываться зародыши новых зерен. Джонсон и Мейл [299] при анализе этой задачи рассматривали число зародышей  $dn'$ , образующихся за промежуток времени  $dt$  с учетом числа «фантомных» зерен, которые могли бы возникнуть в объеме  $X$ , если бы этот объем не был занят рекристаллизованными зернами, т. е.

$$dn' = dn + \dot{N}Xdt, \quad (3.30)$$

где  $dn$  — истинное число зародышей, образующихся за время  $dt$  (при рекристаллизованном объеме, равном  $X$ );  $\dot{N}Xdt$  — число «фантомных» зерен. Если объем рекристаллизующегося зерна в момент времени  $t$  равен  $v$ , то так называемый «продолженный объем» рекристаллизованного материала

$$X_x = \int_0^t vdn'. \quad (3.31)$$

Наряду с этим при линейном росте зерен по трем координатным направлениям и исходном размере  $g(t - \tau)$  можно записать

$$v = fg^3(t - \tau)^3, \quad (3.32)$$

где  $f$  — коэффициент формы. Тогда с учетом уравнения (3.31) получим

$$X_x = fg^3 \int_0^t (t - \tau)^3 \dot{N} dt. \quad (3.33)$$

Теперь необходимо найти соотношение, связывающее  $X$  и  $X_x$ . С этой целью следует рассмотреть существующую в момент времени  $t$  долю нерекристаллизованного материала  $1 - X$ . В следующий интервал времени  $dt$  продолженный объем увеличится на  $dX_x$ , а истинный объем — на  $dX$ . Из всего прироста объема  $dX_x$  некоторая часть  $(1 - X)dX_x$  будет приходиться на долю нерекристаллизованного материала, т. е.  $dX = (1 - X)dX_x$ , откуда следует

$$dX/dX_x = 1 - X. \quad (3.34)$$

Поэтому

$$X_x = \int_0^x dX_x = \int_0^x dX/(1 - X) = -\ln(1 - X), \quad (3.35)$$

или

$$-\ln(1 - X) = fg^3 \int_0^t (t - \tau)^3 \dot{N} dt.$$

Таким образом, при  $t \gg \tau$  и постоянстве  $\dot{N}$  для случая трехмерной рекристаллизации получаем

$$X = 1 - \exp(-fg^3 \dot{N} t^4/4). \quad (3.36)$$

При рекристаллизации в тонкой пластине, когда боковые размеры растущих зерен становятся много больше толщины этой пластины, фактически происходит переход к двумерной рекристаллизации; уравнение (3.32) принимает вид

$$v = fg^3(t - \tau)^2\delta, \quad (3.37)$$

где  $\delta$  — толщина пластины, и уравнение (3.36) можно заменить на

$$X = 1 - \exp(-fg^2\delta \dot{N} t^3/3). \quad (3.38)$$

Аналогично рекристаллизацию тонких проволок, когда длина рекристаллизованного зерна оказывается много больше диаметра проволоки  $\delta$ , можно рассматривать как одномерную и использовать уравнения

$$v = fg\delta^2(t - \tau) \quad (3.39)$$

и

$$X = 1 - \exp(-fg\delta^2 \dot{N} t^2/2). \quad (3.40)$$

В действительности значение  $\dot{N}$ , разумеется, не остается постоянным, а является некоторой функцией времени. Мейл с сотрудниками провели классическую серию экспериментов по измерению  $\dot{N}$  статистическим методом и установили существование экспоненциальной зависимости

$$N = a \exp(bt), \quad (3.41)$$

причем  $\exp(bt) \gg a$  при всех значениях  $t$ .

По другим предположениям [13], при двумерной рекристаллизации растущие зародыши имеют форму правильных окружно-

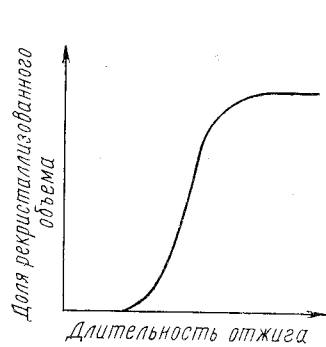


Рис. 3.28. Зависимость доли рекристаллизованного объема от продолжительности изотермического отжига

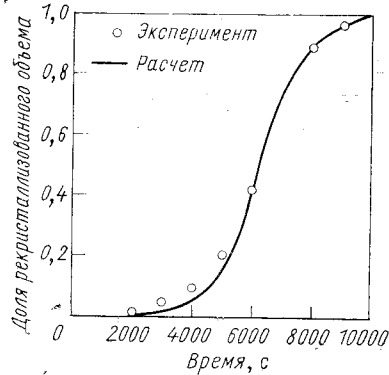


Рис. 3.29. Сопоставление экспериментальных данных с расчетной кривой рекристаллизации алюминия, полученной с учетом столкновений зерен. Температура 350° С, деформация 0,051 [13]

стей; кроме того, величина  $\dot{N}$  экспоненциально зависит от времени, а  $g$  остается постоянной. Измерения  $\dot{N}$  и  $g$  проводились во время отжига при 350° С на образцах алюминия после 5%-ной деформации растяжением. Для расчета кинетики изменения  $X$  использовали соотношение

$$X = 1 - \exp \{ (2\pi g^2 a / b^3) [\exp(bt) - b^2 t^2 / 2 - bt - 1] \}. \quad (3.42)$$

График на рис. 3.29 свидетельствует о весьма хорошем совпадении экспериментальных точек с вычисленной кривой.

Одновременно было обнаружено [13], что во время отжига при ~310° С образцов алюминия, прокатанных с обжатием 15 и 90%, скорость роста зерен была практически одинакова. Выявлено постепенное уменьшение окончательного размера рекристаллизованных зерен, которое должно рассматриваться как следствие возрастания  $\dot{N}$  при больших степенях деформации. Наблюдаемое увеличение запасенной энергии вызывает возрастание движущей

силы для протекания процессов возврата и рекристаллизации; таким образом, число возможных центров зародышей новых зерен окажется больше, чем при меньшей запасенной энергии.

### 3.3.2. Зарождение центров рекристаллизации

По существующим представлениям, анализ кинетики рекристаллизации, подобный изложенному в предыдущем разделе, не может считаться вполне удовлетворительным, поскольку не позволяет выяснить механизм зарождения центров рекристаллизации. Предложенные модели зарождения этих центров основываются преимущественно на экспериментальных данных и подробно рассмотрены в обзорах [115 — 117, 172]. Для объяснения механизма зарождения центров рекристаллизации используют три принципиально различные модели: классическую теорию зарождения, рост субзерен и миграцию границ зерен, вызванную напряжениями.

#### Классическая теория зарождения

Бурке и Тарнбалл [99] первыми рассмотрели возможность распространения классической теории зарождения на случай рекристаллизации. Критический зародыш остается стабильным, если необходимая энергия поверхностей раздела между зародышем и матрицей равна разности между энергиями деформации на единицу объема после холодной деформации и после завершения рекристаллизации.

Эта модель может объяснить существование значительного инкубационного периода, так как именно в этот период происходят последовательные термические флуктуации, которые завершаются возникновением избыточной энергии, приводящей к образованию стабильного зародыша. Бурке и Тарнбалл на основе рассмотрения энергетических соотношений пришли к выводу об осуществимости такой модели, поскольку преобладающая доля измеренной запасенной энергии (которая, как было показано, относительно мала) сосредоточена в немногочисленных компактных участках. С другой стороны, из предложенной количественной модели [102] следует, что для образования зародыша с критическим размером около  $6 \cdot 10^{-10}$  м потребовались бы аномально большие локальные деформации до 20%.

Модель Бурке и Тарнбалла дает основания полагать, что ориентировка образовавшегося зародыша всегда близка к ориентировке матрицы, так как в этом случае возникают лишь малоугловые границы, характеризующиеся низкой энергией поверхностей раздела, и таким образом обеспечивается меньший критический размер зародыша. Это, как правило, не наблюдается на практике. Однако в настоящее время, по-видимому, не существует экспериментальных методов опровержения такой модели и она не используется лишь

потому, что другие предложенные модели позволяют объяснить экспериментальные данные, не постулируя существование очень больших локальных деформаций.

### Рост субзерен

Предложенная Каном модель [115, 117] схематически представлена на рис. 3.30. Небольшая область с высокой плотностью дислокаций (и, следовательно, высоким градиентом деформации и высокой локальной разориентировкой) в результате переползания и перестройки дислокаций превращается в небольшую свободную от искажений ячейку. Образовавшееся субзерно может расти путем «выме-



Рис. 3.30. Зарождение центров рекристаллизации посредством роста субзерен.

Границы субзерен, содержащих множество дислокаций (показанных точками), отличаются большим углом разориентировки и поэтому способны мигрировать

«тания» дислокаций в поглощаемом объеме. Некоторые из этих дислокаций претерпевают аннигиляцию при взаимодействии с другими дислокациями в движущейся субгранице, но большинство встраиваются в субграницу, вызывая тем самым увеличение плотности дислокаций и, следовательно, удельной энергии этой поверхности раздела.

Кан [117] отметил, что основная причина роста субзерен связана с разницей между значениями полной энергии «выметенных» дислокаций: если дислокации окажутся захваченными «выметающей» субграницей, их полная энергия будет меньше, чем если бы они сохранились в виде изолированных дислокаций или в виде составляющих малоугловых субграниц, исчезнувших в процессе «выметания». Таким образом, растущее субзерно, по мере того как его граница в результате «выметания» захватывает все больше дислокаций, постепенно становится все более разориентированным по отношению к соседним. Наконец, угол границы субзерна приблизится к такому, при котором начнет изменяться характер отдельных дислокаций, т. е. будет происходить как бы превращение субграницы в обычную межзеренную границу. Завершение этого превращения следует рассматривать как зарождение центра рекристаллизации, и в дальнейшем движущаяся граница растущего зерна будет разрушать (а не «выметать») дислокации, в связи с чем резко

возрастет скорость выделения запасенной энергии; это дает основание ожидать и ускорения роста зародившегося центра кристаллизации.

Рассмотренный Ли [346] процесс коалесценции можно трактовать как вариант модели зарождения центров рекристаллизации посредством механизма роста субзерен. Последние стадии роста центра рекристаллизации по этому механизму, по-видимому, будут совпадать с наблюдаемыми при коалесценции, однако остается неизвестным, какие обстоятельства делают более предпочтительной коалесценцию, а не рост субзерен.

### Миграция границ зерен под действием напряжений

Впервые этот процесс обнаружен в алюминии [64а], и характеризующие его энергетические соотношения проанализированы Бейли и Хиршем [45]. Схема на рис. 3.31 дает основания использовать для описания процесса модель «зарождения выступов». В данном случае предполагают, что верхнее зерно отличается от нижнего более

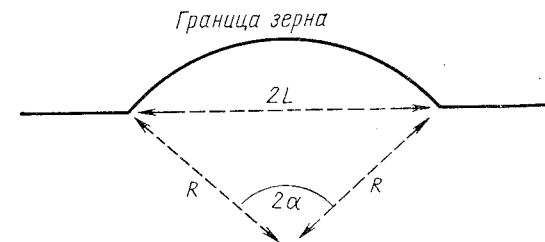


Рис. 3.31. Модель зарождения «выступов»

высокой плотностью дислокаций, в результате чего возникает тенденция к образованию выступов на границе зерна, если выполняются определенные энергетические соотношения.

Пусть  $\Delta E/v$  равно разности между значениями запасенной энергии для этих двух зерен,  $\sigma$  — удельная энергия границы зерна и  $A$  — площадь поверхности выступа на границе зерна. Тогда число перескоков атомов, необходимое для увеличения объема выступа на  $dV$ , составит  $dV/b^3$ , где  $b^3$  — атомный объем, а соответствующее изменение свободной энергии будет равно

$$[(\Delta E/v) - \sigma (dA/dV)] dV.$$

Если  $\Delta F$  — энергия активации, необходимая для перескока атома, и  $\nu$  — частота таких перескоков, то скорость перехода атомов через границу (в расчете на один узел решетки) составит

$$(\nu k/RT) [(\Delta E/v) - \sigma (dA/dV)] \exp(-\Delta F/RT), \quad (3.43)$$

где  $k$  — коэффициент, учитывающий отношение атомного веса к плотности.

Поскольку число мест, занимаемых атомами на границе, равно  $A/b^2$ , то общее число перескоков  $dV/b^3$  за время  $dt$  описывается выражением

$$dV/b^3 = (A/b^2) [(\Delta E/v) - \sigma (dA/dV)] (vk/RT) \exp(-\Delta F/RT), \quad (3.44)$$

откуда

$$dV/dt = Abf [(\Delta E/v) - \sigma (dA/dV)], \quad (3.45)$$

где  $f = (vk/RT) \exp(-\Delta F/RT)$ . По мере роста выступа увеличивается и угол  $\alpha$ , поэтому уравнение скорости роста может быть представлено в виде

$$d\alpha/dt = (2bf/L) [(\Delta E/v) - (2\sigma/L) \sin \alpha] (1 + \cos \alpha). \quad (3.46)$$

Из последнего выражения следует, что рост выступа может происходить лишь в том случае, если разность  $(\Delta E/v) - (2\sigma/L) \sin \alpha$  положительна при всех значениях  $\alpha$ , т. е. при всех конфигурациях выступа. Этот расчет соответствует классическому варианту Фольмера — Беккера для вычисления критического радиуса зародыша, так как при данном  $\Delta E/v$  значение  $L$  должно превышать критическое. Поэтому необходимым условием применимости рассматриваемой модели является существование неравномерного распределения дислокаций на достаточно протяженных участках. Фактически это означает, что некоторое наиболее крупное субзерно, примыкающее к межзеренной границе, будет вызывать появление выступа на этой границе, простирающегося на всю ширину субзерна. Таким образом, условие Бейли и Хирша эквивалентно введению понятия о критическом размере субзерна, располагающегося в области около межзеренной границы. Процесс образования зародышей выступов иллюстрирует рис. 3.32, где представлена [67] структура алюминия, отжигавшегося в течение 1 ч, при  $328^\circ \text{C}$  после 40%-ной деформации сжатием.

Экспериментально обнаружено, что образование зародыша рекристаллизации происходит, как правило, в областях с большим градиентом деформации, например на границах зерен или в полосах деформации (см. п. 3.1.3). Исследование частично рекристаллизованного после 20%-ной деформации алюминия показало, что почти все новые зерна возникали в результате вызванной напряжениями миграции существовавших до этого границ зерен и лишь очень немногие новые зерна образовались из переходных полос. Однако при 40%-ной деформации большинство новых зерен, появившихся в результате вызванной напряжениями миграции границ, уже располагались по сторонам от полосы деформации. Обсуждение этих экспериментальных данных привело к выводу [172], что вызванная напряжениями миграция границ зерен происходит гораздо сложнее, чем это считалось ранее; кроме того, было высказано предположение, что такая миграция возможна лишь после предварительной коалесценции субзерен у межзеренных границ.

Таким образом, локальная разориентировка решеток является необходимым и достаточным условием зарождения центров рекри-

сталлизации: чем больше градиент деформации, тем больше может образовываться зародышей рекристаллизации. Большие макроскопические деформации, не сопровождающиеся локальными искажениями решетки, по-видимому, не должны вызывать образования зародышей рекристаллизации во время отжига. Действительно, монокристаллы цинка или кадмия можно деформировать простым скольжением до удлинения 100% и более, но они не рекристаллизуются при последующем отжиге. Аналогичная картина наблюдалась [504] в случае деформирования при комнатной температуре кристаллов меди с

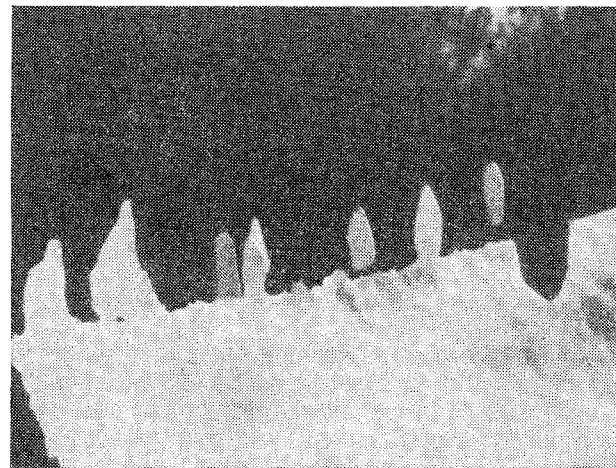


Рис. 3.32. Алюминий, деформированный сжатием на 40%. Отжиг в течение 1 ч при  $328^\circ \text{C}$  [67]

ориентировкой [001] до стадий II и III. Из-за чрезвычайно *равномерного* (по сравнению с возникающим при других ориентировках) распределения дислокаций кристаллы можно было отжигать при температуре до  $1000^\circ \text{C}$ , не опасаясь развития рекристаллизации.

Большеугловые границы способны играть роль стоков для дефектов, возникших в результате пластической деформации, поэтому во время миграции этих границ в деформированной матрице будет происходить аннигиляция подобных дефектов, являющихся основой всего процесса рекристаллизации. Обычно при этом большеугловые границы рассматривают как идеальные стоки, но проведенные эксперименты [222] показывают, что относительная энергия границы зерна возрастает от равновесного значения 0,25 после рекристаллизационного отжига при  $600^\circ \text{C}$  до  $\sim 0,6$  после дополнительной 15%-ной деформации. (Относительная энергия границы зерна равна отношению свободной энергии границы зерна к свободной энергии поверхности и определяется путем измерения двугранного угла у канавок термического травления.) Предполагают, что возникновение



этого эффекта связано с вытеснением дефектов решетки на границу зерна во время рекристаллизации, в результате чего изменяется структура и возрастает энергия границы зерна. Было установлено, что последующий высокотемпературный (при 1000° С) отжиг восстанавливает прежнее равновесное значение энергии границы зерна. Наблюдавшиеся явления существенно меняют представления о структуре границ и о самом процессе рекристаллизации и поэтому заслуживают большего внимания.

### 3.3.3. Рост новых зерен при рекристаллизации

Как было показано в предыдущем разделе, процесс зарождения центров рекристаллизации требует, чтобы потенциальный зародыш был способен расти в деформированной микроструктуре матрицы, поэтому полное разделение этих двух стадий оказывается невозможным. Однако при обсуждении факторов, относительно которых известно, что они должны влиять на скорость миграции границ зерен, можно учитывать их воздействие как на начальное зарождение, так и на рост новых зерен.

#### Подвижность границ зерен в чистых металлах

Граница, разделяющая два зерна на рис. 3.33, *a*, движется слева направо под влиянием разности между свободными энергиями атомов в этих двух зернах. При рекристаллизации разные значения свободной энергии объясняются неодинаковой запасенной энергией, но этот же аргумент можно распространить и на другие случаи, когда, например, неодинаковы значения химической свободной энергии (см. гл. 2) или уменьшается поверхностная энергия границ зерен (см. гл. 4).

Для рассмотрения движения границы можно непосредственно применить простую теорию скоростей реакции, используя соотношение, характеризующее зависимость энергии от расстояния (рис. 3.33, *b*).

Частота перехода атомов\* от зерна 2 к зерну 1 составляет

$$v \exp(-\Delta F^A/kT) \text{ с}^{-1},$$

тогда как в обратном направлении она равна

$$v \exp[-(\Delta F^A + \Delta F)/kT] \text{ с}^{-1},$$

\* Предполагается, что каждый атом, покидающий одно зерно, может найти свободное место в решетке соседнего зерна. В противном случае в уравнении перехода [121] необходимо ввести коэффициент аккомодации *A*. При *A* → 0, что может иметь место при неподвижной когерентной двойниковой границе, соответственно снижается и скорость миграции. Значения коэффициента аккомодации рассмотрены для миграции границы между твердой и жидкой фазами [121, 295], но не для миграции границ зерен, хотя существующие взгляды [3, 5] о неподвижности некоторых межфазовых границ основываются на представлениях о затрудненной аккомодации.

где *v* — частота колебаний атомов, находящихся рядом с границей в любом из этих зерен, равная примерно 10<sup>13</sup> с<sup>-1</sup>. В итоге при каждом нескомпенсированном переходе одного атома из зерна 2 в зерно 1 граница будет продвигаться вперед на расстояние *b* со скоростью

$$v = bv \exp(-\Delta F^A/kT) [1 - \exp(-\Delta F/kT)]. \quad (3.47)$$

Разлагая множитель  $\exp(-\Delta F/kT)$  в степенной ряд с учетом обычно выполняющегося неравенства  $\Delta F \ll kT$  и принимая во внимание, что  $\Delta F^A = \Delta U^A - T\Delta S^A$ , получаем

$$v = bv (\Delta F/kT) \exp(\Delta S^A/k) \exp(-\Delta U^A/kT). \quad (3.48)$$

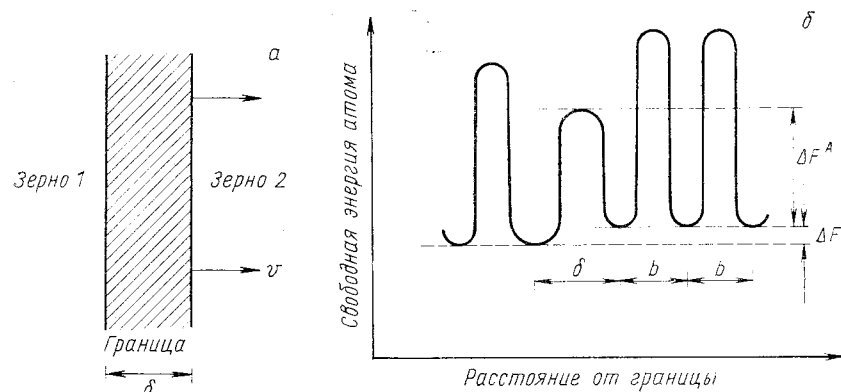


Рис. 3.33. Граница между зернами 1 и 2, движущаяся направо со скоростью *v* (*a*); изменение свободной энергии атома по направлению нормали к границе зерна (*b*); минимумы на кривой соответствуют стабильным узлам решетки, которые в зерне 2 разделены расстоянием *b*

Уравнение (3.48) обычно приводят в сокращенном виде

$$v = M\Delta F, \quad (3.49)$$

где *M* — подвижность границы, или скорость перемещения при единичной движущей силе. В данном случае *M* описывается выражением

$$M = (bv/kT) \exp(\Delta S^A/k) \exp(-\Delta U^A/kT),$$

параметры которого — энергия активации  $\Delta U^A$  и предэкспоненциальный множитель  $(bv/kT) \exp(\Delta S^A/k)$  — обычно определяют путем построения графика зависимости  $\ln M = f(1/T)$ .

Рассмотрение миграции границ зерен [221] подтвердило справедливость использования подобного выражения для высокочистых (подвергнутых зонной очистке) металлов. Одновременно было установлено, что измеренные значения энергии активации неизменно оказывались намного ниже, чем при объемной диффузии в решетке, и приближались к найденным для граничной диффузии. Примечательно, что экспериментально полученные значения энергии ак-

тивации для миграции границ зерен в свинце и олове были даже ниже значения энергии активации для диффузии по границам зерен. Однако это заключение основывалось на сравнении первоначально полученной энергии активации для граничной диффузии в свинце, равной 65,9 кДж/моль, с энергией активации для миграции границ зерен, составившей 25 — 30 кДж/моль. Более поздние исследования граничной диффузии в высокочистом свинце показали [476], что энергия активации этого процесса равна примерно 21 кДж/моль. Таким образом, можно, по-видимому, полагать, что найдены искомые энергии активации для двух сходных процессов: переноса атомов через границу (миграции) и переноса атомов по этой границе (диффузии).

Наряду с этим растет число доказательств существования кристаллической структуры границ зерен [75, 448, 449 и др.]. Теоретический анализ граничной диффузии на основании этих представлений позволил воспроизвести экспериментальные данные [500] об анизотропии скорости диффузии по границам наклона. Согласно этим данным, скорость диффузии в плоскости границы по направлению, параллельному оси наклона, оказывается выше, чем по направлению, перпендикулярному к этой оси.

*Подвижность малоугловых и среднеугловых границ.* Дозрты и Кан [172] отметили наличие веских доказательств меньшей подвижности границ, разделяющих зерна, ориентировки которых разнятся менее чем на 10 — 15°. Эта меньшая подвижность затрудняет протекание многих обсуждавшихся ранее процессов зарождения, поскольку развитие зародыша зависит уже от двух факторов: от энергетических соотношений, определяющих способность к росту (например, увеличенных размеров по сравнению с соседними субзернами), и от присутствия границы с разориентировкой, достаточной для обеспечения подвижности этой границы.

#### Влияние атомов растворенных элементов на миграцию границ зерен

Имеющиеся экспериментальные результаты позволяют предположить, что примеси влияют главным образом на процесс роста, а не на зарождение центров кристаллизации, хотя на практике не всегда легко разделить эти два процесса. Рост рекристаллизующихся зерен в присутствии примесных атомов, разумеется, привлекает большее внимание как в отношении разработки теории процесса, так и проведения экспериментальных исследований; поэтому достаточно ограничиться рассмотрением этого аспекта проблемы.

*Теория увлечения примесей границами зерен.* Первые попытки разработать количественную теорию влияния примесей на миграцию границ зерен предприняты Люкке и Детертом [355]. При этом в качестве основной гипотезы принято, что атомы растворенных элементов, находящиеся около границ зерен, обладают меньшей энергией по сравнению с атомами, окруженными идеальной решет-

кой. Тогда, в соответствии с этой гипотезой, между атомом растворенного элемента и границей зерна должна действовать притягивающая сила, определяемая выражением

$$F(x) = -dU(x)/dx, \quad (3.50)$$

где  $x$  — расстояние между рассматриваемым атомом и границей зерна;  $U(x)$  — свободная энергия взаимодействия (рис. 3.34, а).

В результате такого взаимодействия атомы примесей накапливаются около поверхности, отделяющей новое рекристаллизованное зерно от холоднореформированной матрицы. Возникшая атмосфера

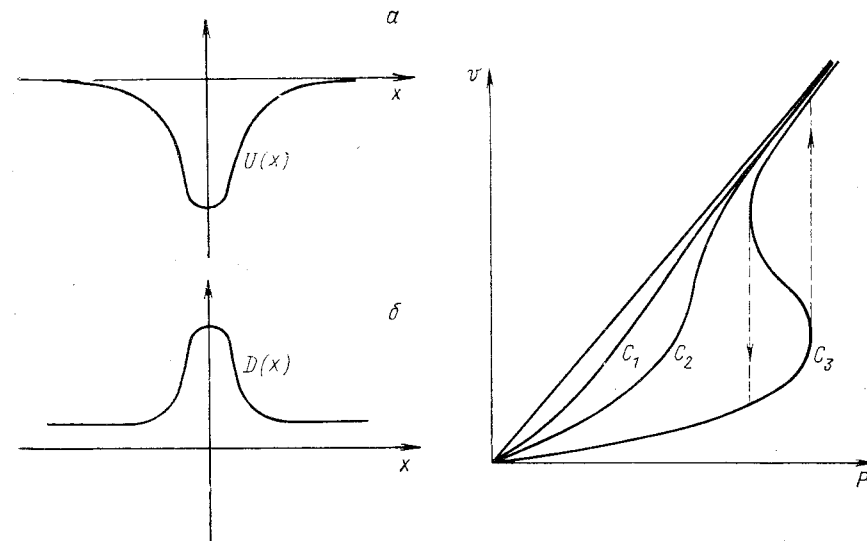


Рис. 3.34. Зависимости энергии взаимодействия  $U_b(x)$  и коэффициента диффузии  $D(x)$  от расстояния до плоскости границы зерна

Рис. 3.35. Зависимость скорости границы зерна  $v$  от движущей силы  $P = v/m$  при различных концентрациях растворенного элемента  $C_3 > C_2 > C_1$  (схема)

из примесных атомов должна увлекаться движущейся границей, что приведет к снижению скорости перемещения этой границы. Более строгий анализ происходящих явлений провели Люкке и Штюве [356] и Кан [107].

Скорость миграции границы пропорциональна изменению свободной энергии или так называемой движущей силы, действующей на эту границу:

$$v = (1/\lambda) (\Delta F - P_i), \quad (3.51)$$

где  $\lambda$  — величина, обратная подвижности границы в чистых образцах;  $\Delta F$  — движущая сила, возникающая из-за уменьшения свободной энергии кристалла при перемещении границы;  $P_i$  —

сила, действующая на границу со стороны увлекаемых атомов примесей.

Значение силы  $P_i$  зависит от концентрации примесей и от скорости движения границы. Кан рассчитал  $P_i$  как функцию от  $U(x)$  и  $D$  — коэффициента диффузии примесей в направлении, перпендикулярном к границе зерна. Зависимость  $D$  от расстояния  $x$  до плоскости границы схематически представлена на рис. 3.34, б. В результате суммирования всех сил, действующих на границу зерна, Кан получил следующее соотношение, связывающее скорость миграции границы с движущей силой, составом и, косвенным образом, с температурой:

$$\Delta F = \lambda v + \alpha C v / (1 + \beta^2 v^2), \quad (3.52)$$

где  $C$  — объемная концентрация примесей;  $\alpha$  и  $\beta$  — параметры, значения которых зависят от точной формы кривых  $U(x)$  и  $D(x)$ . Полученные зависимости скорости миграции от движущей силы при различных концентрациях растворенного элемента  $C_3 > C_2 > C_1$  схематически представлены на рис. 3.35.

В случае низких концентраций кривая носит монотонный характер, лишь незначительно отклоняясь от прямой линии, соответствующей идеально чистому металлу. Это означает, что инородные атомы уже не могут следовать за мигрирующей поверхностью раздела после того, как произошел отрыв их атмосферы от этой поверхности. В случае высоких концентраций кривая приобретает S-образную форму и ее центральный участок становится нестабильным; при некотором критическом значении движущей силы скорость миграции будет изменяться скачком от одной ветви кривой до другой в соответствии с пунктирными линиями на рис. 3.35. Таким образом, соотношение (3.52) оказывается весьма сложным, но может быть упрощено при рассмотрении определенных экстремальных случаев.

Если, например, скорость миграции границы значительно ниже скорости диффузии примесных атомов по этой границе, т. е. если  $v \ll 1/\beta$ , то соотношение (3.52) упрощается до

$$\Delta F = \lambda v + \alpha C v \quad \text{или} \quad v = \Delta F / (\lambda + \alpha C). \quad (3.53)$$

Низкая скорость возникает либо при малой движущей силе  $\Delta F/\lambda < 1/\beta$ , либо при высоком содержании примесей  $\Delta F/\alpha C < 1/\beta$ . Из соотношения (3.53) следует, что величина, обратная скорости миграции, должна линейно зависеть от  $C$  и, кроме того, эффективная энергия активации близка к средней энергии активации для диффузии примесей в области границы.

Другой экстремальный случай возникает, если скорость миграции границы намного превышает скорость диффузии атомов примесей. Таким образом, при  $v \gg 1/\beta$  получаем

$$v = \Delta F / \lambda - (\alpha/\beta^2) (C/\Delta F). \quad (3.54)$$

При малых значениях  $C$  или больших значениях  $\Delta F$  второй член пренебрежимо мал и, следовательно, влияние примесей на скорость миграции границы невелико. Энергия активации определяется главным образом парциальной подвижностью  $1/\lambda$  и должна не слишком сильно отличаться от энергии активации самодиффузии границ зерен, которая в данной ситуации меньше, чем в первом экстремальном случае, характеризующемся низкой скоростью миграции границы.

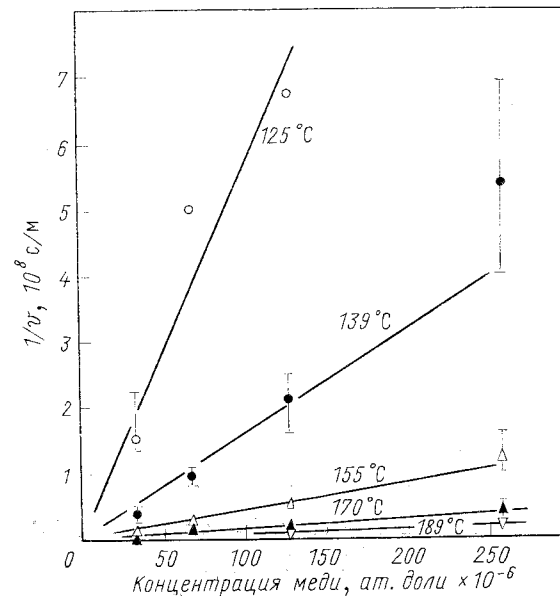


Рис. 3.36. Экспериментально полученная зависимость величины, обратной скорости миграции, от концентрации меди в алюминии, очищенном зонной плавкой [221]

Представляется целесообразным рассмотреть, в какой мере теоретические предсказания подкреплены экспериментальными данными. Правда, такое сопоставление можно проводить лишь со значительными ограничениями, обусловленными введенными предположениями о значениях ряда переменных параметров.

**Экспериментальные данные.** Имеются весьма немногочисленные данные, которые можно использовать для сопоставления с рассмотренными теоретическими выводами. Идеальный эксперимент, предназначенный для проверки теории, следует проводить при постоянной и известной движущей силе рекристаллизации на чрезвычайно чистом металле, содержащем лишь точно установленное количество растворенного элемента. Эти требования выполняются сравнительно

но редко, поэтому необходим отбор экспериментальных данных, в наибольшей степени удовлетворяющих названным условиям.

Описываемый соотношениями (3.53) случай с низкой скоростью миграции обычно преобладает при сравнительно высоких содержаниях примесей; в подобных материалах величина, обратная скорости миграции, должна линейно зависеть от концентрации растворенного элемента при постоянной движущей силе и температуре. Данные на рис. 3.36 [221] показывают, что подобная зависимость действительно имеет место в случае очищенного зонной плавкой

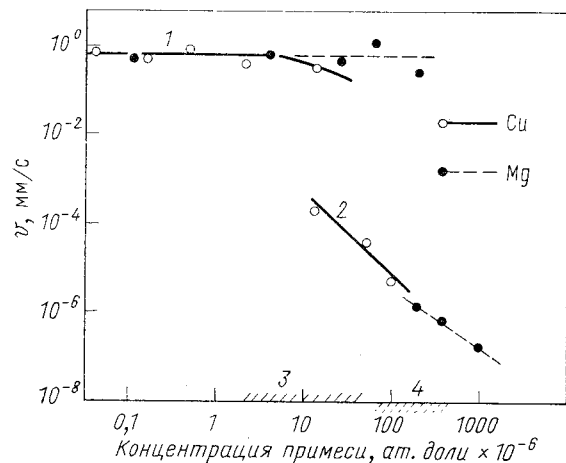


Рис. 3.37. Скорость роста новых зерен при 132° С в холоднокатаном алюминии, содержащем добавки меди или магния [168]:

1 — рост по типу I; 2 — рост по типу II; 3 — переходная область при легировании медью; 4 — переходная область при легировании магнием

алюминия, содержащего более  $17 \cdot 10^{-6}$  атомных долей меди. Проведенные прямые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными в пределах погрешностей измерения скорости миграции, отмеченных для некоторых точек вертикальными отрезками.

Наиболее характерные результаты изучения сплавов алюминия [201, 202], содержащих небольшие добавки меди или магния, приведены на рис. 3.37 и рассмотрены Димитровым и др. [168]. На этом рисунке можно выделить три области концентрации.

1. Область высоких концентраций ( $50 \cdot 10^{-6}$  атомных долей для меди и  $390 \cdot 10^{-6}$  атомных долей для магния), в пределах которой увеличение содержания примесей приводит к снижению скорости роста. Из рис. 3.37 следует, что здесь, безусловно, не выполняется предсказанное [221] линейное соотношение между величиной, обратной скорости миграции, и концентрацией: при изменении концентрации скорость изменяется быстрее, чем это пред-

сказывает теория. Таким образом, концентрация примесей в этих сплавах выходит за пределы той области, в которой еще обеспечивается низкая скорость миграции и удовлетворяются соотношения (3.53), и правильнее считать, что она соответствует некоторой переходной области.

2. Область низких концентраций (ниже  $2 \cdot 10^{-6}$  атомных долей для меди и  $65 \cdot 10^{-6}$  атомных долей для магния), отличающаяся крайне незначительным влиянием растворенных элементов. Для этой области целесообразно использовать соотношение (3.54), из которого следует, что примеси не должны вызывать существенных эффектов.

3 — 4. Переходная область, на протяжении которой в одном образце наблюдаются два типа роста зерна; показанный на рис. 3.37 скачкообразный переход от одной ветви кривой к другой сопровождается уменьшением скорости в  $10^4$  —  $10^6$  раз. В зависимости от природы легирующего элемента переход может осуществляться как постепенно, так и скачком. Данные рис. 3.37 позволяют установить критическую концентрацию, при достижении которой еще не обнаруживается существенного влияния посторонних элементов, а также определить (для области, соответствующей низкой скорости миграции) скорость роста при интересующих значениях температуры и движущей силы. Вообще говоря, каждый из растворенных элементов следовало бы характеризовать значениями энергии взаимодействия и коэффициента диффузии (см. рис. 3.34), а также изменениями этих значений при переходе в область границы зерна.

По поводу влияния температуры на скорость миграции в этих условиях достаточно отметить, что эффективную энергию активации можно определить по наклону прямой на графике Аррениуса  $\ln v = f(1/T)$ . Этой эффективной энергии активации не обязательно приписывать определенный физический смысл, но ее значения могут быть сопоставлены с предсказанными теоретически.

Влияние температуры на скорость миграции изучали в экспериментах на алюминии, содержащем добавки меди [221], а также в опытах по измерению скорости миграции границы рекристаллизованного зерна в прокатанных монокристаллах золота, содержащих в качестве основной примеси  $20 \text{ млн}^{-1}$  железа. Температурная зависимость скорости миграции для границы наклона [111] с углом  $30^\circ$  приведена на рис. 3.38. Можно видеть, что эффективная энергия активации изменяется по мере повышения температуры: при низкой температуре она составляет 1,32 эВ, затем возрастает до максимального значения при  $\sim 310^\circ \text{C}$  и вновь снижается до установившегося значения 0,83 эВ в области высокой температуры. Подобные изменения можно интерпретировать на основании рассмотренных ранее теоретических представлений, если проанализировать промежуточный вариант по отношению к двум предельным случаям, описываемым соотношениями (3.53) и (3.54). Здесь существует переходная область, в которой изменения энергии активации зависят от движущей силы. При малой движущей силе энергия активации посте-

ленно увеличивается, тогда как при очень большой движущей силе энергия активации в переходной области меняется скачком. Если же рассматривать промежуточные значения движущей силы, то значение эффективной энергии активации проходит через максимум в интервале между значениями, соответствующими этим двум предельным случаям, что полностью согласуется с данными, приведенными на рис. 3.38.

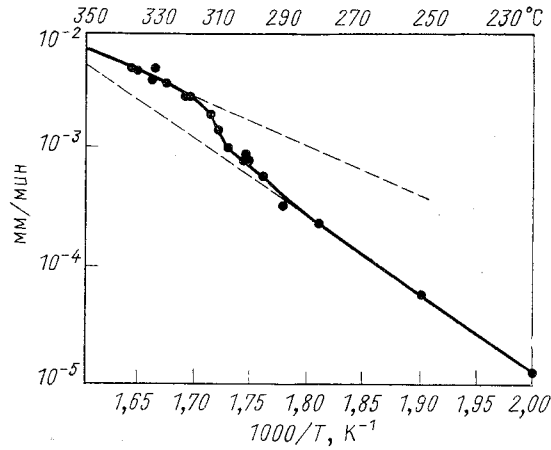


Рис. 3.38. Зависимость скорости миграции границы наклона  $30^\circ$  [111] в прокатанном золоте от температуры [235]

Таким образом, можно заключить, что механизм, основанный на теории увлечения примесей мигрирующей границей, позволяет удовлетворительно интерпретировать влияние примесных элементов на процесс рекристаллизации. Хотя экспериментальные данные согласуются с предложенной теорией, нет никакого сомнения в том, что строгое сопоставление затруднительно из-за влияния многочисленных переменных факторов на получаемые результаты. Разумеется, некоторые вопросы еще остаются невыясненными, например вопрос о влиянии относительной ориентировки двух граничащих зерен на увлечение атомов растворенных элементов, а также о связи наблюдаемых эффектов со *структурой* границы зерна.

#### Влияние ориентировки на подвижность границ в присутствии атомов растворенных элементов

Согласно данным Оста и Раттера [41], так называемые «особые» границы, которые близки к частично сопряженным, испытывают меньшее воздействие со стороны примесей, чем произвольные границы. (Соотношения, характеризующие частично сопряженные

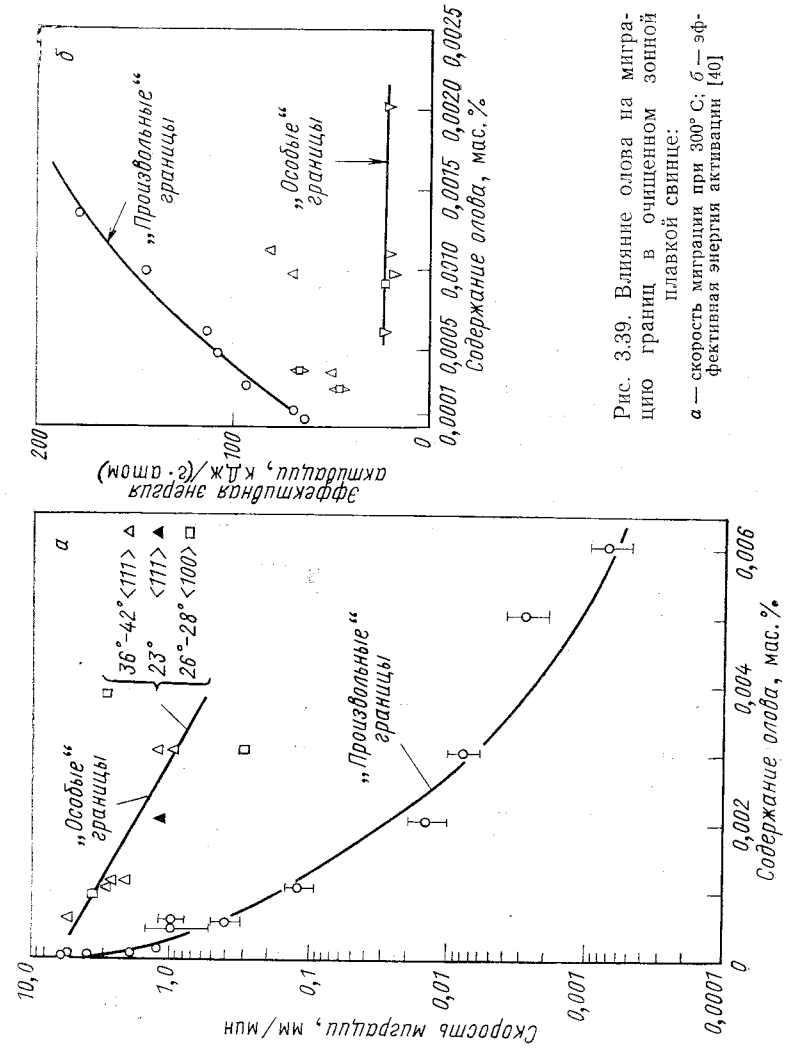


Рис. 3.39. Влияние олова на миграцию границ в очищенном зонной плавкой свинце:  
а — скорость миграции при  $300^\circ\text{C}$ ; б — эффективная энергия активации [40]

границы, описаны Шьюмоном [456].) Иллюстрацией этого эффекта может служить график на рис. 3.39, построенный Остом и Раттером в результате исследования влияния примесей на миграцию границ в очищенном зонной плавкой свинце. Отчетливо видно, что в отсутствие примесей произвольные границы не менее подвижны, чем особые (высказываются предположения [221], что они могут быть даже более подвижными), но примеси оказывают большее воздействие на произвольные границы, по-видимому, из-за большой адсорбции, вызванной, главным образом, более открытой структурой произвольной границы. Эти взгляды подтверждены экспериментальными исследованиями [448, 449], показавшими существование упорядоченного расположения дислокаций на частично сопряженных границах, причем такое расположение дислокаций обеспечивает локальный атомный порядок на идеально сопряженной границе (подобно тому, как дислокации на малоугловых границах обеспечивают локальное атомное сопряжение).

Наблюдения Оста и Раттера играют большую роль в объяснении образования текстур отжига во время рекристаллизации металлов с хорошо выраженной текстурой деформации; эта актуальная проблема рассмотрена в обзоре [62].

По-видимому, следует отметить, что Ост и Раттер в своих исследованиях использовали очень чистые материалы и низкие значения движущей силы (создаваемой за счет субструктуры, образовавшейся при кристаллизации). Поэтому необходима известная осторожность при распространении их выводов на случай обычной рекристаллизации технических материалов, когда действует более значительная движущая сила и сравнительно велико содержание примесей.

### 3.3.4. Рекристаллизация двухфазных сплавов

При рассмотрении рекристаллизации двухфазных сплавов необходимо проанализировать три основных случая: во-первых, рекристаллизацию материала, который еще до пластической деформации и отжига содержит мелкодиспергированные выделения второй фазы; во-вторых, рекристаллизацию материала, представляющего собой крупнодисперсный двухфазный сплав (например,  $\alpha$ - и  $\beta$ -латунь), в котором фазы фактически образуют отдельные зерна; наконец, в-третьих, более сложный случай рекристаллизации материала, который во время деформирования представлял собой однофазный пересыщенный твердый раствор и в котором во время рекристаллизации образуются выделения второй фазы.

#### Влияние диспергированной фазы на рекристаллизацию

Зинер [536] первым отметил, что диспергированная вторая фаза тормозит миграцию границ зерен под действием постоянной движущей силы. Используемый им подход к решению этой задачи

более подробно рассмотрен в следующей главе, где анализируется влияние диспергированной фазы, ограничивающей предельные размеры растущих зерен; другими словами, рассматривается случай, когда в процессе роста зерен происходит непрерывное уменьшение движущей силы. Предпринятый Зинером анализ можно принять для отыскания соотношения, связывающего тормозящее воздействие на единицу площади границы с характеристиками диспергированной фазы.

На рис. 3.40 изображена мигрирующая вверх граница зерна, пересекающая сферическое включение. Создаваемая включением тормозящая сила в направлении  $y$  равна  $\pi r \sigma_v \sin 2\theta$ , где  $\sigma_v$  — удельная поверхностная энергия границы (практически эквивалентная поверхностному натяжению). Максимальное значение тормозящей силы, равное  $\pi r \sigma_v$ , возникает при  $\theta = 45^\circ$ .

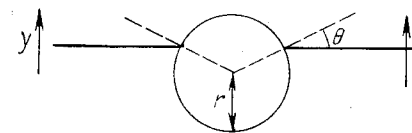


Рис. 3.40. Взаимодействие мигрирующей границы зерна с включением

Если в единице объема материала присутствует  $N$  таких частиц, то занимаемая ими доля объема  $f$  составит  $(4/3)\pi r^3 N$ . Единичная площадь поверхности границы пересекает все частицы в объеме  $2r$ , или  $2rN$  частиц, откуда число частиц, пересекаемых единицей площади поверхности границы, равно  $n = 3f/2\pi r^2$ . Таким образом, максимальное тормозящее усилие, действующее на единицу площади поверхности границы, определяется формулой

$$p_r = 3f\sigma_v/(2r). \quad (3.55)$$

Это соотношение получено в предположении, что взаимодействие между границей зерна и частицей не зависит от природы этой частицы и что частицы равномерно распределены в объеме матрицы. Из полученного соотношения следует, что при заданной объемной доле диспергированной второй фазы более мелкие частицы должны сильнее тормозить миграцию границы зерна. Поэтому при больших степенях деформации и крупных диспергированных частицах можно пренебречь влиянием этой тормозящей силы. Следовательно, например, при объемной доле  $f = 0,04$  диспергированной фазы в виде частиц с  $r = 1$  мкм и поверхностной энергии границы  $0,5$  Дж/м<sup>2</sup> значение тормозящей силы окажется равным всего лишь  $3 \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup>. С другой стороны, движущую силу  $p$  можно оценить из рассмотрения фронта рекристаллизации, мигрирующего в деформированную область и вызывающего изменение плотности дислокаций  $\delta\rho$ ; в таком случае  $p$  определяется увеличением энергии на единицу объема, пройденного границей рекристаллизующегося зерна:

$$p \simeq \mu b^2 \delta\rho, \quad (3.56)$$

где  $\mu$  — модуль сдвига;  $b$  — вектор Бюргерса. Для сильнодеформированных металлов значение  $p$  лежит в области  $10$  МН/м<sup>2</sup>, в свя-

зи с чем можно пренебречь влиянием тормозящей силы, создаваемой рассмотренными выше частицами. Это означает, что эффективное торможение диспергированными частицами, по-видимому, может иметь место лишь при низких значениях движущей силы. Поэтому в случае большой движущей силы для заметного тормозящего воздействия на мигрирующую границу зерна необходимо, чтобы объемная доля частиц диаметром около 0,1 мкм составляла примерно 0,05. Поскольку величины  $r$ ,  $f$  и  $\lambda$  (среднее расстояние между частицами) связаны между собой соотношением

$$\lambda = r (4 \pi / 3 f)^{1/3}, \quad (3.57)$$

то возникновение тормозящего эффекта можно приписать относительно близкому расположению частиц.

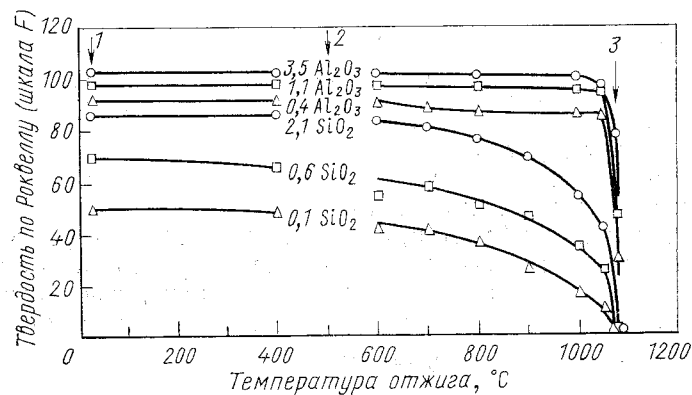


Рис. 3.41. Влияние отжига длительностью 1 ч при указанной температуре на твердость (при комнатной температуре) дисперсионных композиций на основе меди, приготовленных методами порошковой металлургии и подвергнутых выдавливанию после внутреннего окисления при 950°С [428]:

1 — твердость после выдавливания; 2 — содержание введенного окисла, об.%; 3 — температура плавления меди

Согласно опубликованным данным фактически существуют три эффекта.

1. Торможение рекристаллизации. (Малое расстояние между частицами и малый диаметр частиц:  $\lambda < 1$  мкм и  $r \leq 0,15$  мкм.) Этот часто наблюдаемый эффект впервые обнаружен для вольфрама, содержащего частицы окиси тория [503]. В случае сплавов меди, подвергнутых внутреннему окислению, отмечена [377] легкая рекристаллизация центральной области образцов, где отсутствуют частицы окислов, тогда как окисленные внешние области противостоят рекристаллизации, даже при нагреве до температуры, близкой к температуре плавления меди. Согласно результатам количественного исследования [428], при наименьших размерах дисперги-

рованных частиц окислов достигается наибольшая стойкость к рекристаллизации (рис. 3.41).

2. Ускорение рекристаллизации. (Большое расстояние между частицами и большой диаметр частиц:  $\lambda \geq 1$  мкм и  $r > 0,15$  мкм.) Эксперименты с подвергнутыми внутреннему окислению монокристаллами сплава Cu — Si [372] привели к выводу об ускорении рекристаллизации в присутствии частиц окиси кремния, причем наибольший эффект достигается при наибольшей объемной доле и наибольшем диаметре таких частиц. Это относится и к другим сплавам, особенно к содержащим крупные частицы. Применение трансмиссионного электронного микроскопа позволило установить, что зарождение центров рекристаллизации в железе происходит у крупных включений [212, 342]; аналогично ускорение рекристаллизации двухфазного сплава железа с алюминием было приписано [389] влиянию частиц, способствующих зарождению центров рекристаллизации.

3. Ускорение и торможение рекристаллизации. При анализе процесса рекристаллизации в прошедших холодную прокатку поликристаллических образцах двухфазного сплава Al — Cu установлено [175, 176], что  $\theta$ -фаза может либо ускорять, либо замедлять первичную рекристаллизацию. Для приближенной оценки скоростей зарождения центров рекристаллизации и роста зерен при собирательной рекристаллизации вычислялись параметры  $\dot{N}'$  и  $\dot{G}'$  для полностью рекристаллизованных образцов:

$$\dot{N}' = \frac{\text{число зерен в единице объема}}{\text{время для завершения рекристаллизации}}$$

и

$$\dot{G}' = \frac{\text{средний радиус образовавшихся зерен}}{\text{время для завершения рекристаллизации}}$$

Хотя эти две величины не вполне идентичны обычно используемым  $\dot{N}$  и  $\dot{G}$ , применение их в целях сравнения результатов не приводит к существенным погрешностям. На основании полученных данных сделан вывод, что в рассматриваемой дисперсионной композиции тормозится главным образом не рост, а зарождение центров рекристаллизации. Кроме того, согласно рис. 3.42, поведение материала при рекристаллизации в значительно большей степени зависит от среднего расстояния между частицами (в диапазоне от 1 до 4 мкм), чем от размера (в данном случае использовались частицы диаметром от 0,5 до 2,0 мкм) или объемной доли диспергированных частиц. Аналогичный эффект обнаружен [289] и для подвергнутых внутреннему окислению сплавов Cu — Si при диаметре частиц от 0,05 до 0,2 мкм и расстоянии между частицами от 0,5 до 1,0 мкм.

Ускорение рекристаллизации при значительном расстоянии между диспергированными частицами вызвано увеличенной скоростью деформационного упрочнения двухфазного сплава (см.

п. 3.1.4). В процессе роста субзерен угол и подвижность субграниц возрастают до тех пор, пока не образуются большеугловые границы, обладающие высокой подвижностью. Для облегчения зарождения центров рекристаллизации в двухфазных сплавах критическая разориентировка субзерен должна быть достигнута до того, как субзерна встретятся с окружающими частицами. Если еще до достижения такой разориентировки граница субзерна окажется закрепленной этими частицами, то соседние субзерна приобретут способность расти до сопоставимых размеров, что при-

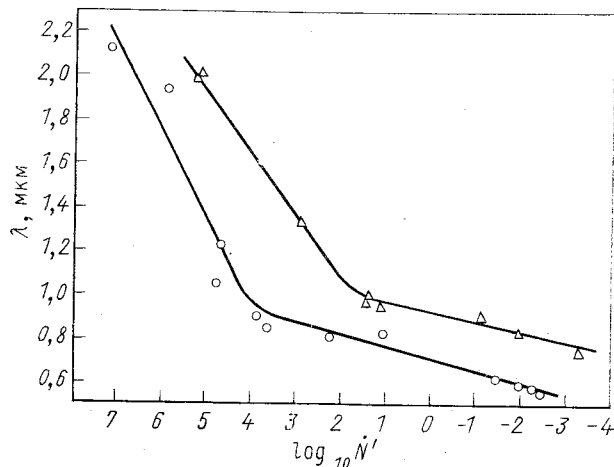


Рис. 3.42. Зависимость эффективной скорости зарождения центров рекристаллизации  $\dot{N}'$  от расстояния между частицами  $\lambda$  в монокристаллах ( $\Delta$ ) и поликристаллических ( $\circ$ ) сплавах [176]

ведет к снижению движущей силы, ответственной за дальнейший рост зерен. Таким образом, можно заключить (см. рис. 3.42), что в сплавах, характеризующихся большим расстоянием между частицами, значение  $\dot{N}'$  велико и весьма слабо зависит от изменений  $\lambda$ , тогда как при  $\lambda$ , меньших критического (0,8 — 1,0 мкм), скорость зарождения центров рекристаллизации очень быстро снижается по мере уменьшения  $\lambda$ .

Развитие электронной микроскопии позволило наблюдать исходную конфигурацию дислокаций в деформированных двухфазных сплавах (с.109—111), а также дальнейшую перестройку дислокаций при последующем отжиге. Это дало возможность утверждать, что сопротивляемость рекристаллизации зависит, главным образом, от структуры, возникшей после деформирования, хотя частицы второй фазы, разумеется, тормозят образование и миграцию большеугловых границ зерен. Эксперименты с серебром, содержащим диспергированные частицы окиси магния диаметром 10 нм, находящи-

еся друг от друга на расстоянии 50 нм, и с медью, содержащей частицы окиси алюминия диаметром 60 нм, отделенные расстоянием 250 нм, выявили образование ячеистой дислокационной структуры после холодной прокатки [89]. На основании статистического анализа разориентировок (вычисленных по поворотам сетки дифракционных рефлексов на электронограммах различных ячеек) в деформированных чистых металлах и двухфазных сплавах был сделан вывод о существовании в двухфазных сплавах малоугловых границ субзерен, в связи с чем в деформационной структуре двухфазных сплавов отсутствуют области, сильно искаженные пластической деформацией; по этой причине затрудняется увеличение разориентировки, приводящее к образованию подвижных поверхностей раздела.

Измерение разориентировок структуры, возникших в деформированных сплавах Cu — Si и Cu — Co (см. рис. 3.13), показало [290, 291], что при деформировании сдвигом соответствующим образом ориентированных кристаллов на стадии II кривой напряжение — деформация присутствие частиц второй фазы увеличивает число активных плоскостей скольжения. В таком случае уменьшается число дислокаций, накапливающихся на этих плоскостях (по сравнению с возникающим в одинаково деформированных однофазных кристаллах), в результате чего уменьшается разориентировка решеток, разделенных основными плоскостями скольжения. Было показано, что такие конфигурации дислокаций чрезвычайно устойчивы к воздействию отжига; присущая этим конфигурациям высокая стабильность подтвердилась при отжиге кристаллов с выделениями кобальта при температуре, соответствующей области твердого раствора. Более подробное исследование [440] этого эффекта позволило выявить те деформации, при которых возникают высокостабильные конфигурации, и те, при которых важную роль играет закрепление субграниц частицами второй фазы. Эти эксперименты подтвердили, что деформирование кристалла растяжением в области, характеризуемой высокой скоростью деформационного упрочнения (например, на стадии II в случае кристаллов, ориентировка которых позволяет реализоваться единственной системе скольжения), вызывает образование высокоустойчивых стенок дислокаций. Примером может служить структура сплава меди с 2% кобальта на рис. 3.43. В результате старения, проведенного с целью получить диспергированные некогерентные частицы кобальта и последующего деформирования, соответствующего стадии II на кривой напряжение — деформация, должна была бы образоваться такая же структура, как на рис. 3.13. Дополнительный отжиг в течение 98 ч при 950° С, как это можно видеть из рис. 3.43, еще не вызвал рекристаллизации, а между тем при этой температуре все частицы кобальта должны были бы раствориться уже за несколько секунд. Стенки дислокаций, расположенные примерно вдоль следов плоскостей (111), очерчивают полосы с измеренной разориентировкой менее 1°. Подобная чрезвычайно высокая устойчивость к рекристаллизации



не обнаруживается ни у подвергнутых значительному деформированию растяжением кристаллов с исходной ориентировкой, допускающей скольжение по одной или двум плоскостям, ни у кристаллов, деформированных путем прокатки. На основании этого был сделан вывод, что конфигурации дислокации теряют присущую им стабильность из-за возникновения неодинакового нагруженного система скольжения и, следовательно, появления заметного поперечного скольжения; все это в сочетании со скольжением по первичным и сопряженным плоскостям приводит к неламнарному скольжению и большой локальной неравномерности деформации.

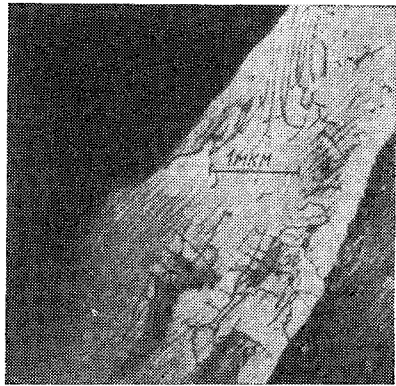


Рис. 3.43. Микроструктура образца после отжига при 950° С в течение 98 ч; плоскость  $(112)$ ;  $g=020$  [440]

Наряду с этим исследовали [441] влияние размера частиц второй фазы на деформационную структуру и поведение ее при рекристаллизации. Образование во время отжига разориентированных субзерен, связанных с диспергированными частицами второй фазы, наблюдалось лишь в том случае, когда взаимодействие дислокаций во время деформирования приводило к появлению локальных искажений решетки в этих областях матрицы (см., например, рис. 3.10). Совместное рассмотрение выводов, полученных на основании результатов исследований кристаллов меди [441] и сплавов Cu — Zn [292] (см. рис. 3.12), позволяет утверждать, что существуют два типа взаимодействия дислокаций с частицами второй фазы, характеризующихся размером частиц и значением пластической деформации матрицы. При больших деформациях или крупных частицах (или при том и другом вместе) дислокации образуют вторичные петли скольжения, что сопровождается локальным искажением решетки вокруг каждой частицы. В случае малых деформаций или небольших размеров диспергированных частиц (или того и другого вместе) возникают лишь первичные призматические дислокации, которые не создают локальных искажений решетки матрицы, и тогда после отжига уже не обнаруживаются докритические зародыши центров рекристаллизации.

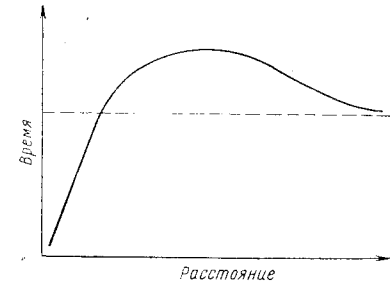
Если дисперсионно-упрочненный поликристаллический материал в процессе его использования подвергается механическим и термическим воздействиям, то согласно вышеприведенным соображениям нет никаких оснований считать, что повышенная однородность дислокационной структуры будет причиной торможения рекристаллизации. Такая однородность возникает лишь при определенных,

специально подобранных значениях размера частиц и деформации, поэтому в большинстве практически важных случаев сопротивляемость рекристаллизации будет вызвана преимущественно закреплением границ субзерен частицами второй фазы. Этот вывод подтверждается и результатами [242] изучения рекристаллизации в дисперсионных композициях Al — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методами порошковой металлургии.

Сравнительно мало исследований посвящено изучению рекристаллизации сплавов, содержащих когерентные выделения второй фазы. В подобных структурах при деформировании матрицы перерезаются частицы второй фазы, в связи с чем нет необходимости

Рис. 3.44. Влияние расстояния между диспергированными частицами на время, необходимое для завершения на 50% процесса рекристаллизации [332]

Восходящая ветвь свидетельствует о торможении, а спадаящая ветвь — об ускорении рекристаллизации. Пунктиром указано время рекристаллизации однофазного сплава



сбразовании дислокаций для сохранения геометрической формы этих частиц (с. 97). Исследование сплавов Cu — Co с когерентными выделениями второй фазы показывает, что подобные выделения сдерживают процесс рекристаллизации в образцах, подвергнутых холодной прокатке с большими обжатиями [421] или ковке [486].

На рис. 3.44 представлены обобщенные данные [332] о влиянии расстояния между частицами на кинетику рекристаллизации двухфазных сплавов. В сплавах с диспергированными крупными частицами, расположенными друг от друга на значительном расстоянии, наблюдается ускорение рекристаллизации из-за возрастания плотности дислокаций и присутствия локальных искажений решетки матрицы; правда, по мере увеличения расстояния между частицами такие сплавы должны вести себя (в предельном случае) так, как если бы они имели однофазную структуру. Уменьшение расстояния между частицами (и размера частиц) вызывает значительное снижение скорости рекристаллизации, что объясняется более равномерным распределением дислокаций (плотность которых, однако, может еще возрасть) и закреплением субграниц этими частицами.

#### Рекристаллизация грубодисперсных двухфазных сплавов

Известно мало исследований подобных структур, в которых присутствующие фазы фактически образуют отдельные зерна. Хоникомб и Боас [278] методами оптической микроскопии и рентгеновского анализа изучали деформацию и рекристаллизацию  $\alpha$ - и  $\beta$ -

латуни, содержащей 60% меди и 40% цинка. Аналогичное исследование выполнено [134] для сплавов Ag — Mg, у которых  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы являются пластичными.

При деформировании  $\alpha$ - и  $\beta$ -латуни растяжением или сжатием пластическая деформация  $\alpha$ -фазы начинается раньше, чем деформация  $\beta$ -фазы. Поэтому в деформированных агрегатах зерен более значительную деформацию претерпевают зерна  $\alpha$ -фазы. Во время отжига рекристаллизация  $\alpha$ -фазы начинается в беспорядочно расположенных центрах, тогда как зародыши центров рекристаллизации  $\beta$ -фазы склонны образовываться преимущественно на границах, разделяющих эти две фазы. Таким образом, создается впечатление, что определяющим фактором является деформационная структура, которая, в свою очередь, зависит от соотношения между механическими свойствами обеих фаз. Кроме того, имеют значение и другие факторы, например, создаваемая полная деформация, отношение объемов, занимаемых каждой фазой, а также размеры зерен обеих фаз.

Всесторонний анализ рекристаллизации в подобных системах можно провести лишь после подробного исследования методами трансмиссионной электронной микроскопии.

#### Образование выделений при рекристаллизации

В последние годы этому аспекту проблемы уделяется значительное внимание, о чем свидетельствуют опубликованные обзоры [282, 332]. За исключением того случая, когда рекристаллизация завершается еще до зарождения выделений второй фазы, оба эти процесса — образование выделений и рекристаллизация — влияют друг на друга. Так, например, диспергированные выделения второй фазы тормозят образование и миграцию «фронтов рекристаллизации», а дефекты решетки способствуют зарождению таких выделений.

Влияние температуры на процессы рекристаллизации и образования выделений можно оценить, рассматривая значения  $t_r$  — времени до начала рекристаллизации (предполагая при этом, что зародыши центров рекристаллизации имеют одинаковый размер):

$$t_r = K_r \exp(Q_r/kT), \quad (3.58)$$

где  $K_r$  — коэффициент, учитывающий движущую силу процесса, энтропийный член и геометрические факторы, а  $Q_r$  — энергия активации процесса образования фронта рекристаллизации.

Время до начала образования выделения новой стабильной фазы находится из уравнения

$$t_p = K_p \exp[(Q_n + Q_D)/kT], \quad (3.59)$$

где  $K_p$  — коэффициент, учитывающий движущую силу, энтропийный член и геометрические факторы, а  $Q_n$  — энергия активации процесса зарождения второй фазы, в значительной степени завися-

щая от переохлаждения по отношению к равновесной температуре  $T_1$ . Таким образом, при большом переохлаждении, когда  $Q_D \gg Q_n$ , время до начала образования выделений определяется только энергией активации диффузии ( $Q_D$ ). В результате зависимость  $1/T$  от  $\ln t$  будет выражена хорошо известной С-образной кривой. Подобная кривая позволяет определить температуру  $T_2$ , при которой  $t_r = t_p$  (рис. 3.45).

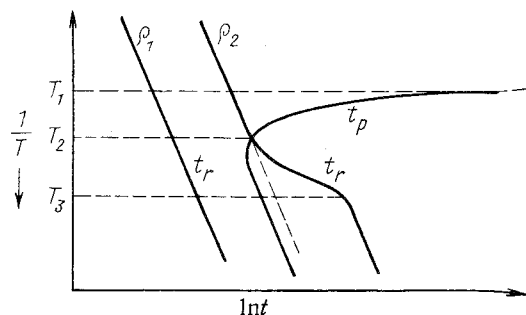


Рис. 3.45. Температурная зависимость инкубационного периода для образования выделений второй фазы  $t_p$  и для рекристаллизации  $t_r$  при различной плотности дислокаций  $\rho$ .

Предполагается, что дислокации мало влияют на начало образования выделений. При плотности дислокаций  $\rho_1$  рекристаллизация всегда завершается до образования выделений. При плотности дислокаций  $\rho_2 < \rho_1$ : если  $T > T_1$ , сплав остается однофазным; если  $T_1 > T > T_2$ , рекристаллизация завершается до образования выделений; если  $T_2 > T > T_3$ , происходит ступенчатая рекристаллизация, заторможенная вследствие закрепления границ выделениями второй фазы; если  $T < T_3$ , возникает только непрерывная рекристаллизация. Эта схематическая диаграмма построена на основании данных для сплавов Cu—Co [33]

При температуре меньшей  $T_2$  имеет место взаимное влияние процессов рекристаллизации и образования выделений в сплаве известного состава с определенной плотностью дислокаций. В результате увеличения плотности дислокаций  $\rho$  уменьшается время  $t_r$  и снижается температура  $T_2$ . После превышения некоторой критической плотности дислокаций рекристаллизация неизменно завершается еще до появления выделений второй фазы. Этот случай представлен на рис. 3.45, причем предполагается, что дислокации слабо влияют на начало образования выделения.

Скорость роста фронта рекристаллизации  $v$  зависит от подвижности границ зерен  $m$  и от движущей силы  $p$ , как это следует из уравнения  $v = mp$ . На значение  $m$  очень сильно влияют такие факторы, как температура, структура границ зерен и содержание примесей. Движущая сила  $p$  представляет собой результат сложения трех сил: во-первых,  $p_\rho$  — движущей силы, вызванной исчезновением дислокаций, приближенное значение которой может быть найдено из уравнения (3.56); во-вторых,  $p_c$  — движущей силы, вызванной изменением химического состава при ступенчатом образовании выделений второй фазы; в-третьих,  $p_f$  — тормозящей силы, создаваемой образовавшимися выделениями, которая может быть оп-

ределена посредством уравнения (3.55). При снижении температуры эта тормозящая сила  $p_f$  резко возрастает, поскольку увеличивается объемная доля  $f$  диспергированных выделений второй фазы и уменьшается средний радиус  $r$  этих выделений.

В области температуры меньшей  $T_2$  (см. рис. 3.45), где проявляется взаимное влияние процессов образования выделений и рекристаллизации, может происходить как *ступенчатая*, так и *непрерывная* рекристаллизация.

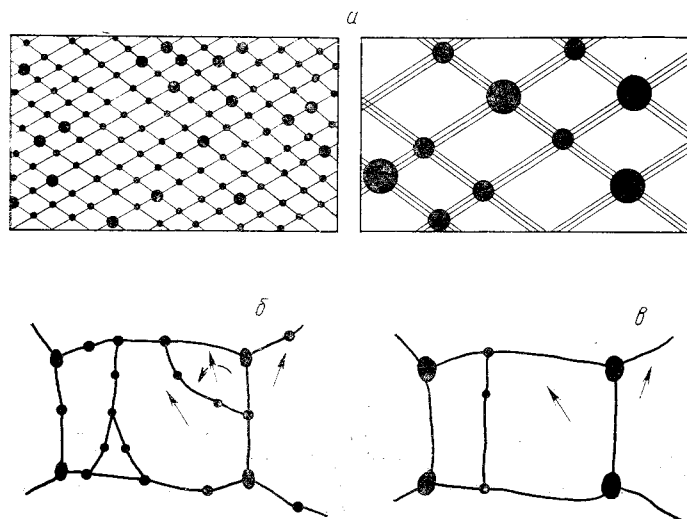


Рис. 3.46. Схема процесса непрерывной рекристаллизации [281]:

*a* — отсутствуют границы зерен, которые могли бы перемещаться, выполняя роль фронта рекристаллизации; аннигиляция и перестройка дислокаций контролируется процессом роста частиц; образуются субзерна, размеры и разориентировка которых (характеризуемая толщиной линий) постепенно возрастают; *б* — субграницы закреплены частицами второй фазы; *в* — после растворения самых мелких частиц субзерна могут исчезать либо в результате движения Y-образного стыка (слева), либо в результате поворота субзерна (справа)

Во время *ступенчатой рекристаллизации* граница зерна играет роль фронта реакции и уменьшает плотность дислокаций. Такая рекристаллизация имеет место, если существует способная мигрировать граница зерна и если сумма движущих сил превышает тормозящую силу, т. е. если

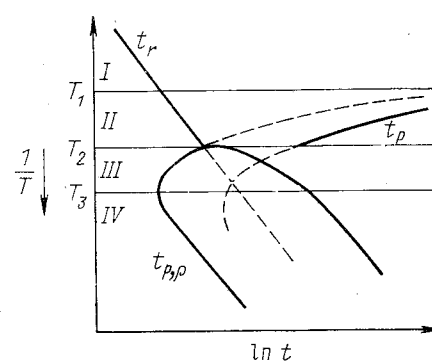
$$p_D + p_c > p_f.$$

При отсутствии таких границ зерен или при закреплении имеющихся границ в результате преимущественного образования на них выделений второй фазы не может происходить *ступенчатая* рекристаллизация и процесс термообработки контролируется ростом частиц второй фазы. В этом случае происходит так называемая *непрерывная рекристаллизация*, схематически изображенная на рис. 3.46. Перестройка дислокаций контролируется растворением малых частиц, закрепляющих субграницы, в связи с чем растворе-

ние может сопровождаться исчезновением этих границ. В итоге, даже без миграции «фронта рекристаллизации», может образовываться полностью рекристаллизованная структура. Подобную рекристаллизацию наблюдали в сплавах Al — Cu Кестер и Хорнбоген [333] и Альборн, Хорнбоген и Кестер [11], предложившие для описания этого процесса использовать новый термин «непрерывная рекристаллизация» вместо применявшегося ранее «рекристаллизация на месте (*in situ*)». О возможных вариантах взаимного влияния процессов рекристаллизации и образования выделений удобнее

Рис. 3.47. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая возможные варианты взаимного влияния процессов рекристаллизации и образования выделений второй фазы:

$t_r$  — время до начала рекристаллизации;  $t_p$  — время до начала образования выделений в недеформированном кристалле;  $t_{pD}$  — время до начала непрерывного образования выделений на дислокациях [332]; I — обычная рекристаллизация (зависящая от сегрегации);  $p = p_D$ ; II — обычная рекристаллизация; выделения образуются только в полностью рекристаллизованной структуре;  $t_p > t_r$ ;  $p = p_D$ ; III — превалирующая рекристаллизация, на которую влияет образование выделений второй фазы;  $p = p_D + p_c - p_r > 0$ ; IV — непрерывная рекристаллизация, контролируемая коалесценцией частиц второй фазы;  $p_r \geq p_D + p_c$  или фронт кристаллизации отсутствует



судить по построенной Кестером [332] обобщенной диаграмме (рис. 3.47). На этой диаграмме  $T_1$  обозначает температуру, соответствующую линии растворимости для выделения второй фазы, поэтому при  $T < T_1$  происходит обычная рекристаллизация. В том случае, когда  $T_1 > T > T_2$ , также происходит обычная рекристаллизация, но выделения второй фазы образуются в полностью рекристаллизованной структуре; здесь  $t_p$  обозначает время до начала образования выделений в недеформированном кристалле [см. уравнение (3.59)]. Если же  $T_2 > T > T_3$ , то имеющиеся дефекты решетки влияют на входящую в уравнение (3.59) энергию активации образования выделений  $Q_n$ . В результате зарождения выделений на дислокациях ускоряется весь процесс образования выделений, в связи с чем кривая, характеризующая этот процесс, смещается влево до меньших значений времени, соответствующих кривой  $t_{pD}$ . В этом случае происходит ступенчатая рекристаллизация, причем по мере снижения температуры результирующая движущая сила также уменьшается. Наконец, при некоторой температуре  $T_3$  эта движущая сила становится равной тормозящей силе  $p_D + p_c \leq p_f$  и ступенчатая рекристаллизация прекращается. При  $T < T_3$  может происходить только непрерывная рекристаллизация со скоростью, определяемой скоростью роста выделившихся частиц второй фазы.

## НЕСТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ, ВЫЗВАННАЯ ВЛИЯНИЕМ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

### 4.1. ВВЕДЕНИЕ

В металлических системах обычно выделяют три основных вида поверхностей раздела: поверхность раздела типа твердое тело — газ (внешняя поверхность), поверхность раздела между двумя разориентированными кристаллитами одной и той же фазы (межзеренная граница) и поверхность раздела между двумя различными фазами (межфазовая граница). Последний вид представляет собой почти неограниченный набор разновидностей, так как кроме возможных случаев разориентировки двух кристаллитов могут быть различия еще и в структуре или химическом составе или в том и другом одновременно.

Поверхности раздела обладают рядом важных свойств, которые обуславливают развитие микроструктуры. Примерами служат поверхностная диффузия и подвижность поверхностей, но в рамках данной главы наибольший интерес представляет поверхностная энергия. Как будет показано, эта энергия является свободной энергией; она обеспечивает движущую силу для любых изменений структуры: достижения равновесной формы, роста выделений, сфероидизации пластинчатой структуры, роста зерен и т. п., — т. е. таких изменений, которые сокращают избыточную площадь поверхности до возможного минимума. Для однофазного материала заключительной стадией этого процесса должно быть образование монокристалла, имеющего равновесную форму, а для двухфазного сплава — образование некоторой сложной равновесной формы, которая должна содержать единственную границу раздела с предельно минимальной энергией. Недостижимость этой конечной стадии за времена, которыми мы обычно располагаем, делает этот вопрос интересным и вместе с тем трудным, поэтому для практики более важно исследовать не конечную равновесную форму, а кинетику изменений структуры.

### 4.2. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ $\sigma$

Известно, что поверхность жидкости, такой, как вода, ведет себя так, словно она покрыта стягивающим поверхностным слоем. Это легко показать с помощью отрезка согнутой проволоки (рис. 4.1), подвешенного к химическим весам. Проволоку сначала погружают

в сосуд с водой, а затем частично извлекают оттуда. Внутри проволочной рамки формируется водяная пленка, на которую действует направленная вниз сила, равная  $2\sigma l$ ; эту силу можно измерить весами. Этот наглядный эксперимент, иллюстрирующий поведение поверхности жидкостей, общеизвестен; осуществить аналогичный опыт с твердым телом намного труднее. Задача заключается в измерении влияния нагрева до температуры, чуть меньшей точки плавления металла, на тонкую металлическую фольгу или проволоку. В этом случае сечение или длина образца должны уменьшаться, что означает сокращение площади поверхности. Это явление известно уже давно, но для металлов оно впервые было использовано [501] при определении поверхностного натяжения тонкой проволоки методом «нулевой ползучести», при котором сила поверхностного натяжения проволоки приравнивается к весу маленькой капли металла на ее конце (рис. 4.2). Существенное различие в поведении твердых тел и жидкостей при воздействии малых сил поверхностного натяжения обусловлено различием их вязкостей на несколько порядков\*.

Метод «нулевой ползучести», который, возможно, является наиболее надежным методом измерения поверхностного натяжения твердых тел, заслуживает подробного описания, так как он наиболее убедительно демонстрирует основное свойство поверхностной энергии (наряду с ним рассматривались и другие методы для поверхностей раздела твердое тело — газ [79, 294]).

В проволоке длиной  $l$ , показанной на рис. 4.2, имеется  $n + 1$  зерно, причем каждое зерно занимает все поперечное сечение проволоки; в результате возникает так называемая «бамбуковая структура», содержащая  $n$  межзеренных границ. Такая структура может быть легко получена путем отжига при температуре, близкой к точке

\* Байкерман [73] подверг критике представление о поверхностной энергии твердых тел в целом, и, в частности, ряд методов, используемых для ее измерения. Его принципиальное возражение заключалось в том, что поверхности твердых тел неровные и остаются таковыми сколь угодно долго, в то время как поверхности жидкостей быстро становятся гладкими. Он не признавал того факта, что при температуре, обеспечивающей значительную подвижность атомов, неровности поверхности сглаживаются, что может быть использовано для измерения поверхностной энергии [80, 394]. Главное различие в свойствах жидкостей и твердых тел заключается в различии их вязкостей, и если бы жидкости имели столь высокую вязкость, как, например, оконное стекло при комнатной температуре, то можно было бы видеть, как царапины на поверхности сохраняются неограниченно долгое время. Байкерман не в состоянии ответить на два простых вопроса. Если твердые тела не обладают никакой поверхностной энергией, то: а) как быть с энергией разорванных связей у атомов, находящихся на поверхности тела, и, что то же самое, б) почему твердые тела не разваливаются на части под действием малейшей нагрузки. Несмотря на эти очевидные просчеты, многие критические замечания по поводу поверхностной энергии и ее определения являются интересным поводом к размышлению для тех материаловедов, которые заходят с ними познакомиться. Правда, все поднятые Байкерманом вопросы получили исчерпывающее объяснение в работе [32].

плавления металла ( $0,9 T_m$  или выше), или в результате рекристаллизации (если проволока холоднотянутая) и роста зерен.

Проволока радиусом  $r$  имеет на конце каплю металла массы  $m$ . Среднее поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело — газ равно  $\sigma$ , а среднее поверхностное натяжение на межзеренной границе —  $\sigma_b$ . Как будет показано в следующем разделе, поверхностные натяжения  $\sigma$  и  $\sigma_b$  численно равны свободной энергии поверхности и межзеренных границ, так что  $\sigma$  и  $\sigma_b$  представляют собой отнесенные к единице площади свободные энергии поверхности и межзеренных границ.

Свободная энергия всей поверхности  $\sigma_T = 2\pi r l \sigma + \pi r^2 \sigma_b$ . Если проволока вытягивается в длину на  $\partial l$  при неизменном объеме (т. е. пластически) и давлении, то

$$\partial \sigma_T / \partial l = 2\pi r \sigma + 2\pi l \sigma (\partial r / \partial l) + 2\pi r \sigma_b (\partial r / \partial l).$$

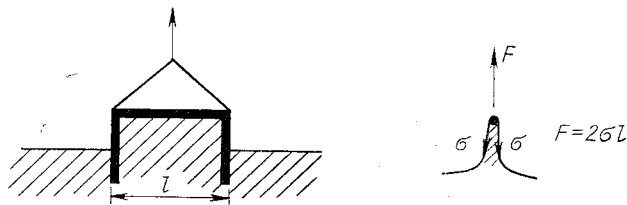


Рис. 4.1. Определение поверхностного натяжения  $\sigma$  на границе раздела жидкость — воздух разделным взвешиванием проволоки, соприкасающейся с водяной пленкой и свободно подвешенной

Если поверхностные силы уравновешены весом капли  $mg$ , где  $g$  — ускорение гравитационного поля Земли, то

$$mg = \partial \sigma_T / \partial l$$

(предполагается, что масса капли много больше массы проволоки). Но так как объем постоянен, то

$$V = \pi r^2 l; \quad \partial V / \partial l = \pi r^2 + 2\pi r l (\partial r / \partial l) = 0.$$

Следовательно,

$$\partial r / \partial l = -r / 2l; \quad mg = \pi r \sigma - \pi r^2 \sigma_b / l. \quad (4.1)$$

Обычный экспериментальный прием основывается на использовании набора проволок с каплями различного размера. После предварительного отжига в образцах возникает «бамбуковая» структура, затем образцы измеряют с возможно большей точностью и отжигают при той же повышенной температуре в течение некоторого периода времени, который иногда составляет несколько дней. Чтобы воспрепятствовать испарению или загрязнению поверхностного слоя, отжиг выполняют при высоком вакууме в камере, изготовленной из того же материала, что и образцы. По окончании отжига определяют удлинения всех образцов, а затем строят график зависимости удлинения от массы капли (рис. 4.3). Из графика следуют два важных

результата: во-первых, линия графика пересекает ось абсцисс на ее положительной ветви — полученный отрезок представляет собой критическое значение  $mg$ , при котором силы уравновешены и имеет место нулевая ползучесть; во-вторых, зависимость деформации от результирующей силы линейна. Критическое значение  $mg$ , обеспечивающее нулевую ползучесть, может быть подставлено в уравнение (4.1) для определения соотношения между  $\sigma$  и  $\sigma_b$ ; для нахождения абсолютных значений  $\sigma$  и  $\sigma_b$  необходимо дополнительное уравнение. Лучше всего для этой цели использовать измерения угла при вершине впадины, образуемой на поверхности межзеренной границей (рис. 4.4) [210].

Типичные значения  $\sigma$  и  $\sigma_b$  приведены в табл. 4.1. Значение  $\sigma$ , как показано в работе [306], монотонно возрастает с ростом энергии связи в металлах. Зависимость между поверхностной энергией и энергией связи линейная, поскольку одни и те же силы формируют кристалл и обуславливают его поверхностное натяжение. Аналогичные соотношения уже установлены между энергией связи (или температурой плавления) и энергией поверхностей раздела твердое тело — жидкость [498], жидкость — пар [462] и твердое тело — твердое тело (или межзеренная граница) [274]. В работе [308] приведены табличные значения  $d\sigma/dT$ , которые для чистых металлов в вакууме, где абсорбция на поверхности не играет большой роли, всегда отрицательны и находятся в интервале  $0 - 3$  мДж/(м<sup>2</sup> · К).

Легко показать, что поверхностное натяжение и свободная энергия поверхности — понятия идентичные. Поверхность\* с действующим параллельно ей напряжением  $\sigma$  необратимо увеличивает свою площадь на некоторую малую величину  $dA$ , изменяя форму образца при постоянных значениях объема, температуры и давления. При этом выполняется работа, равная

$$dW = \sigma dA.$$

Но в соответствии с первым законом термодинамики

$$dU = dQ + dW,$$

\* В случае анизотропной поверхности могут существовать дополнительные силы, направленные по нормали к поверхности и стремящиеся повернуть ее до положения с низкой свободной энергией [396].

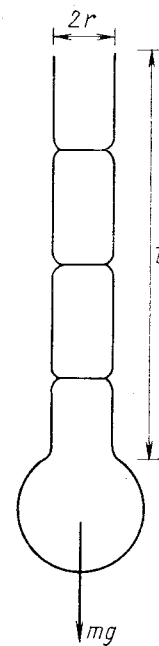


Рис. 4.2. Метод нулевой ползучести для измерения поверхностной энергии  $\sigma$  твердых тел.

Для опыта используется проволока радиусом  $r$ , имеющая только поперечные межзеренные границы («бамбуковая структура»), с большой каплей наплавленного металла на ее конце. Энергия межзеренной границы равна  $\sigma_b$

а по второму закону

$$dQ_{rev} = TdS.$$

Тогда

$$dU = TdS + \sigma dA.$$

Но свободная энергия Гиббса  $G = U + PV - TS$ , а свободная энергия поверхности  $F = U - TS$ ; тогда при постоянных значениях давления, температуры и объема

$$PdV = 0; VdP = 0; SdT = 0;$$

$$dG = dF = dU - TdS; dF = \sigma dA. \quad (4.2)$$

Предполагая, что величина  $\sigma$  остается постоянной в процессе увеличения площади поверхности (а это вполне допустимое предположение, для поверхностей раздела типа жидкость — газ или твер-

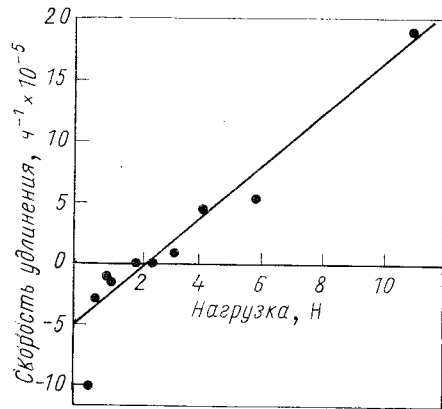


Рис. 4.3. Изменение скорости удлинения проволоки, подвергнутой длительному нагружению весом застывшей капли оплавленного материала проволоки [246]

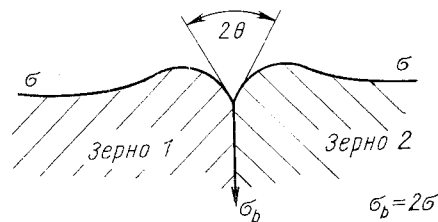


Рис. 4.4. Поперечное сечение зернограничной впадины в месте выхода межзеренной границы на внешнюю поверхность.

Впадина изображена не в масштабе (угол  $2\theta$  должен быть гораздо ближе к  $180^\circ$ , чем это показано на схеме). Выпуклости на поверхности могут иметь место лишь при образовании впадины посредством поверхностной и объемной диффузии и могут отсутствовать, если перенос вещества осуществляется преимущественно по механизму испарение — конденсация

дое тело — газ при температуре, близкой к точке плавления, когда атомы твердого тела наиболее подвижны), получаем

$$\sigma = \Delta F / \Delta A. \quad (4.2a)$$

Это — свободная энергия поверхности (точнее, свободная энтальпия) на единицу площади; тогда  $\sigma$  можно рассматривать как поверхностное натяжение (Н/м) или как свободную энергию поверхности (Дж/м<sup>2</sup>). Поскольку определение поверхностного натяжения может быть затруднено явлениями анизотропии, далее  $\sigma$  рассматривается как свободная энергия на единицу площади поверхности. В этом случае  $\sigma$  можно вычислить из значений избыточной внутренней энергии на единицу площади  $\sigma(U)$  и избыточной энтропии на единицу площади  $\sigma(S)$ , а именно:

$$\sigma = \sigma(U) - T\sigma(S). \quad (4.2b)$$

Значения поверхностной энергии и энергии межзеренных границ некоторых чистых металлов

Металл	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> [306]	$\sigma_B$ , Дж/м <sup>2</sup> [274]	Металл	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> [306]	$\sigma_B$ , Дж/м <sup>2</sup> [274]
Al	1,1 ± 0,2	0,6*	Fe(г. ц. к.)	2,2 ± 0,3	0,79
Au	1,4 ± 0,1	0,4	Pt	2,1 ± 0,3	0,78
Cu	1,75 ± 0,1	0,53	W	2,8 ± 0,4	1,07
Fe(о. ц. к.)	2,1 ± 0,3	0,8			

\* Значение энергии определено calorиметрически; следовательно, это внутренняя энергия  $\sigma(U)$ , которая больше свободной энергии вследствие добавления к последней энтропийного члена.

### 4.3. ПРИРОДА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ

В качестве примера рассмотрим поверхность (100) металлического монокристалла с г.ц.к.-решеткой (рис. 4.5). Видно, что у каждого атома есть четыре ближайших соседних атома в плоскости поверхности и еще четыре в следующей от поверхности плоскости.

Кроме того, в плоскости над поверхностью в позициях непосредственно над атомами, изображенными штрихами, находятся четыре «недостающих» атома (они удалены). Таким образом, в простой модели, учитывающей только связи с ближайшими соседними атомами, любой атом на поверхности имеет только восемь из двенадцати возможных «связей» — другие четыре будут «разорванными связями». Поскольку каждая связь понижает энергию атома на  $U_b/2$ , то энергия атома, расположенного на поверхности, вследствие порванных связей больше обычной на  $2U_b$  ( $U_b$  — энергия связи между двумя атомами). Это добавочная внутренняя (а не свободная!) энергия.

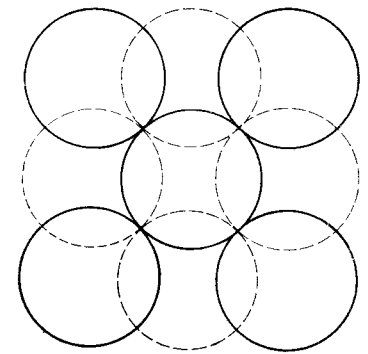


Рис. 4.5. Расположение атомов на поверхности {100} г.ц.к.-кристалла (атомы обозначены кружками).

Показаны позиции атомов в плоскости сразу под поверхностью и эквивалентных атомов в плоскости, которая могла бы находиться над поверхностью (штриховые кружки)

При любой ненулевой температуре есть пусть небольшое, но определенное давление атомного пара, находящегося в равновесии с кристаллом — все атомы этого пара имеют избыточную энергию  $6U_b$ , но она уравновешена избыточной конфигурационной энтропией газовых атомов, и тем самым обеспечивается одинаковая сво-

бодная энергия на один атом в обеих фазах — кристалле и паре. Необходимое большое значение конфигурационная энтропия атомов газа может принимать при очень большом объеме, приходящемся на один атом, т. е. при наличии достаточно низкого парциального давления.

Атомы на поверхности кристалла имеют значительно меньшую способность увеличивать конфигурационную и колебательную энтропию. Так как эти составляющие энтропии ограничены по величине и не могут компенсировать энтальпию, особенно при низкой температуре, то поверхность всегда имеет определенную избыточную свободную энергию; поэтому, как уже упоминалось, единственный путь к равновесию для чистого материала — сокращение площади

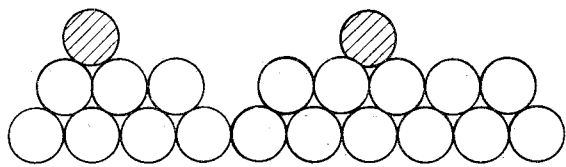


Рис. 4.6. Сечение поверхностных слоев кристалла. Показаны «недостающие» атомы (поверхностные вакансии) и атомы, адсорбированные на поверхности. Такие дефекты можно ожидать при любой температуре, значительно превышающей абсолютный нуль.

поверхности. Адсорбция на поверхности системы, имеющей примеси, может также снижать свободную поверхностную энтальпию [272].

Причинами роста поверхностной энтропии являются, как известно, колебательные и конфигурационные эффекты. Пониженная энергия связи атомов на поверхности обуславливает более низкую частоту их колебаний, что увеличивает колебательную энтропию (например, [483]); кроме того, при умеренной температуре на поверхности (рис. 4.6) могут образовываться вакансии за счет атомов, которые покидают плоскость поверхности и становятся адсорбированными (как и при образовании вакансий внутри кристалла). Этот процесс повышает поверхностную энергию и энтропию, но несколько снижает свободную энергию. Следовательно, можно предположить наличие положительной поверхностной энтропии; другими словами, в этом случае существует отрицательное значение температурного коэффициента свободной энергии поверхности.

Если удельные поверхностная энергия  $\sigma(U)$  и поверхностная энтропия  $\sigma(S)$  приблизительно постоянны, то из соотношения (4.26) получаем

$$d\sigma/dT = -\sigma(S).$$

Уже упоминалось, что энтропия чистых металлов в высоком вакууме (таком, чтобы не было адсорбции и, следовательно, изменений ад-

сорбции с температурой) положительна и изменяется в интервале 0 — 3 мДж/(м<sup>2</sup> · К); для Cu, Ag, Au она равна 0,5 мДж/(м<sup>2</sup> · К).

Для указанных плотноупакованных металлов отношение скрытой теплоты испарения на один атом к свободной энергии поверхности на один атом вблизи точки плавления изменяется от 7 (для Cu) до 4 (для Ag) при среднем значении, равном 5 [120].

Чтобы перевести в пар плотноупакованный г.ц.к.-кристалл, необходимо разорвать связи ближайших соседних атомов; тогда свободная энергия поверхности будет соответствовать определенному числу (12/5, т. е. 2,4) разорванных связей (двенадцать разорванных связей дают два атома пара и пять разорванных связей у двух поверхностных атомов). Однако скрытая теплота является не свободной энергией, а внутренней, поэтому в вычислениях лучше использовать не свободную энергию поверхности  $\sigma$ , а поверхностную энергию  $\sigma(U)$ . Предположим, что  $\sigma(U)$  и  $\sigma(S)$  постоянны, тогда

$$\sigma(U) = \sigma + T\sigma(S).$$

При 1300 К получаем  $\sigma(U) \simeq 2,4$  Дж/м<sup>2</sup>, так как  $\sigma(S) \simeq 0,5 \times 10^{-3}$  Дж/(м<sup>2</sup> · К), а  $\sigma(U) \simeq 1,65$  Дж/м<sup>2</sup> (для Cu). В результате этой замены значение поверхностной энергии, которое ранее применяли в вычислениях, увеличивается на 50%, благодаря чему возрастает предсказываемое число разорванных связей с 2,4 до 3,6 на каждый атом поверхности. Новое число является более реальным, так как для плотноупакованной плоскости (111) получаются в таком случае три «разорванные связи», а для плоскости (100) — четыре; для плоскостей с другими ориентировками число разорванных связей будет еще больше. Такое простое вычисление дает веские основания предполагать, что измеренные значения  $\sigma$  достаточно близки к истинным.

#### 4.4. АНИЗОТРОПИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ — $\sigma$ -ДИАГРАММА И ТЕОРЕМА ГИББСА — ВУЛЬФА

Известно, что различные поверхности кристаллов отличаются числом разорванных связей. Поскольку свободная энергия поверхности зависит от этого числа, то можно предположить, что измеренные значения  $\sigma$  будут анизотропны, т. е. неодинаковы для различных кристаллических поверхностей, что обычно и наблюдается на практике. Шьюмон и Робертсон [458] проанализировали основные результаты по данному вопросу, полученные до 1963 г., Дан и Уолтер [182] рассмотрели данные за два последующих года.

Основные теоретические представления демонстрируются на простой двумерной квадратной решетке с химическими связями у ближайших соседних атомов (рис. 4.7). Эта модель была разработана на основе анализа термодинамики кристаллических поверхностей [395].

Пусть поверхность кристалла, составленная из серии террас и ступенек, но имеющая минимальное число разорванных связей, рас-

положена под углом  $\Theta$  к плоскости (01). Эта поверхность получена отделением от совершенного кристалла некоторой сопряженной части (см. рис. 4.7). Энергия, необходимая для создания этих двух поверхностей, равняется произведению  $U_b \cdot f(\Theta)$ . Величина  $f(\Theta)$  представляет собой число разорванных связей, возникших при образовании поверхности, проекция которой на базовую плоскость (01) имеет единичную длину:

$$f(\Theta) = 1/a + \operatorname{tg}\Theta/a,$$

где  $a$  — межатомное расстояние. Первое слагаемое означает число связей в плоскости (01), второе — число связей в вертикальных

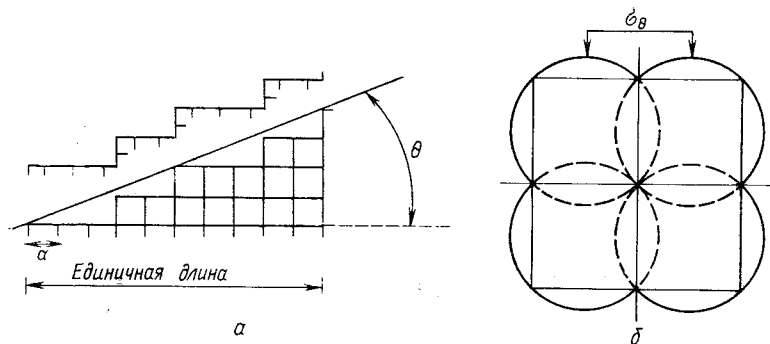


Рис. 4.7. Вид поверхности, расположенной под углом  $\Theta$  к плотноупакованной плоскости {01} простого двумерного кубического кристалла с «сопряженной» поверхностью (а); предполагаемое изменение поверхностной энергии  $\sigma$  в зависимости от числа  $\Theta$ -связей, образованных только ближайшими соседними атомами [395] (б)

плоскостях. Тогда выражение для свободной энергии поверхности единичной площади  $\sigma_\Theta$  имеет следующий вид:

$$\sigma_\Theta = \frac{U_b f(\Theta)}{2/\cos \Theta},$$

где  $2/\cos \Theta$  — площадь полученной поверхности.

$$\sigma_\Theta = \frac{U_b}{2a} (\cos \Theta + \sin \Theta) = \frac{U_b}{a\sqrt{2}} \cos\left(\Theta - \frac{\pi}{4}\right). \quad (4.3)$$

Получилось уравнение окружности, диаметр которой равен  $U_b/(a\sqrt{2})$  и выходит из начала координат под углом  $\pi/4$  к абсциссе; часть этой окружности изображена сплошной линией на рис. 4.7, б. С учетом симметрии эти выводы можно применить и к другим трем плоскостям {10}, но в этом случае каждое из соотношений (4.3) для  $\sigma_\Theta$  будет справедливо лишь в одном квадранте. Угловая зависимость для  $\sigma_\Theta$  также изображена на рис. 4.7, б сплошной линией (начальная окружность и три остальные, необходимые из соображений симметрии). Подобное изображение  $\sigma$  в полярных координатах принято

называть  $\sigma$ -диаграммой. Двумерный кристалл полностью описывает двумерная  $\sigma$ -диаграмма, а трехмерный — трехмерная диаграмма. Аналогичные построения для простого трехмерного кубического кристалла (вновь рассматриваются лишь ближайшие соседние атомы) образуют  $\sigma$ -диаграмму, состоящую из восьми сфер, проходящих через начало координат; диаметры сфер расходятся в восьми направлениях  $\langle 111 \rangle$  и вдоль шести направлений  $\langle 100 \rangle$  дают точки острых минимумов, или точки заострения.

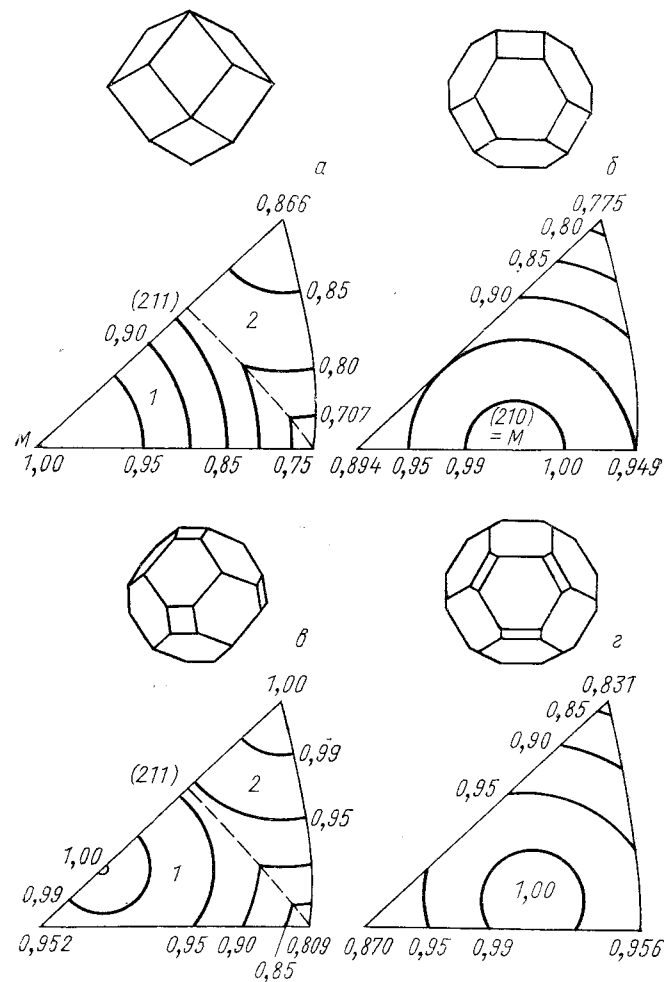


Рис. 4.8.  $\sigma$ -Диаграммы в стереографическом треугольнике (100, 110, 111) и соответствующие равновесные формы для кристаллов:

а — о. ц. к.,  $\rho=0$ ; б — г. ц. к.,  $\rho=0,5$ ; в — о. ц. к.,  $\rho=0,1$  [482]



Аналогичные построения были выполнены для реальных кристаллических г. ц. к.- и о. ц. к.-структур [361, 482]. Сундквист [482] определил значения энергии связи с различными атомами первой и второй координационных сфер (обозначая отношение значений энергии связи с атомами первой и второй координационных сфер через  $\rho$ ) и вычислил свободную энергию поверхности как функцию ориентировки при различных  $\rho$ . Результаты вычислений показаны на рис. 4.8, где в стереографических треугольниках нанесены контуры равной свободной энергии поверхности. Точки острых минимумов находятся на кристаллографических плоскостях с малыми

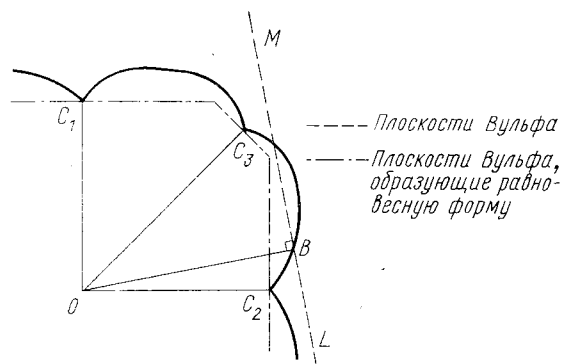


Рис. 4.9. Построение Вульфа, иллюстрирующее равновесные очертания кристалла.

Плоскости типа  $MBL$ , расположенные перпендикулярно к вектору  $OB$  (точка  $B$  лежит на  $\sigma$ -диаграмме), называются плоскостями Вульфа. Плоскости Вульфа, проходящие через точки острых минимумов  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ , образуют внутреннюю оболочку, которая соответствует равновесной форме

индексами. В о.ц.к.-кристаллах при  $\rho = 0$  или  $\rho = 0,5$  минимальную энергию имеют плоскости  $\{110\}$ , а в г.ц.к.-кристаллах при  $\rho = 0$  или  $\rho = 0,1$  — плотноупакованные плоскости  $\{111\}$ .

Удобно представить зависимость  $\sigma$  от ориентировки плоскости поверхности сечением полярной  $\sigma$ -диаграммы, которое наглядно иллюстрирует теорему Гиббса — Вульфа. Эта теорема, сформулированная Вульфом [532], служит ответом на вопрос, впервые заданный Гиббсом в 1878 г. [208]: при какой форме отдельно взятая частица с определенным количеством вещества имеет минимальную свободную энергию поверхности  $\oint \sigma dA$ ? Такой формой является равновесная форма этой частицы. В случае жидкой капли, для которой  $\sigma = \text{const}$ , минимальное значение  $\oint \sigma dA = \sigma \oint dA$  также постоянно для всей поверхности. Поскольку минимальной площади поверхности капли соответствует сферическая форма, то равновесной формой для жидкой капли служит сфера. Если  $\sigma$  не постоянная, величина  $\oint \sigma dA$  может уменьшаться, вызывая увеличение площади плоскостей с низким  $\sigma$ . Вульф предложил следующее построение

(рис. 4.9): из центра  $\sigma$ -диаграммы  $O$  проводится линия, пересекающая  $\sigma$ -диаграмму в точке  $B$ . Затем перпендикулярно к  $OB$  строится плоскость  $MBL$  так, чтобы она пересекала  $\sigma$ -диаграмму в точке  $B$ . Эта плоскость называется «плоскостью Вульфа». Суть теоремы Вульфа сводится к следующему: форма является равновесной, если она ограничена только таким набором плоскостей Вульфа, который исключает возможность ее пересечения любой другой плоскостью Вульфа. На рис. 4.7, б приведены примерная  $\sigma$ -диаграмма и построенная на ее основе равновесная форма — квадрат, образованный четырьмя плоскостями Вульфа, лежащими на четырех точках острых минимумов. В трехмерном случае рассмотренный ранее простейший кубический кристалл будет ограничен шестью плоскостями Вульфа, которым будут соответствовать шесть точек заострения, расположенных на направлениях  $\langle 100 \rangle$ . В данном случае это плоскости  $\{100\}$ , а равновесная форма представляет собой куб. Подробное рассмотрение теоремы Вульфа и равновесных форм выполнено, например, в работе [130].

Из построения Вульфа видно, что в равновесных формах широко представлены плоскости с низким значением  $\sigma$ . По-видимому, теорема справедлива лишь при выпуклой равновесной форме [395]. Поскольку невыпуклых равновесных форм пока не обнаружено, важнейший результат заключается в том, что относительные значения  $\sigma$  наблюдаемых равновесных форм можно определить, измеряя длину перпендикуляров, проведенных из центра частицы (рис. 4.10).

Сундквист наблюдал равновесные формы мелких (1 мкм) кристаллов различных о.ц.к.- и г.ц.к.-металлов. Как и предполагалось, в г. ц. к.-металлах наблюдались грани  $\{100\}$  и  $\{111\}$ , а в о.ц.к. —  $\{110\}$  и  $\{100\}$ . Некоторые из равновесных форм Сундквиста показаны на рис. 4.11 и 4.12.

Сравнение рис. 4.12 и расчетной  $\sigma$ -диаграммы для г.ц.к.-металлов с  $\rho = 0,1$  (см. рис. 4.8) показало их хорошее совпадение [отношение анизотропии  $\sigma_{\text{max}}/\sigma_{\text{min}}$  (см. рис. 4.12, б) равно  $0,975/0,831$ , т. е. 1,17]. Для о. ц. к. железа соответствие данных теории и эксперимента значительно хуже; пока не ясно, насколько это обусловлено слишком упрощенным подходом. Другой причиной

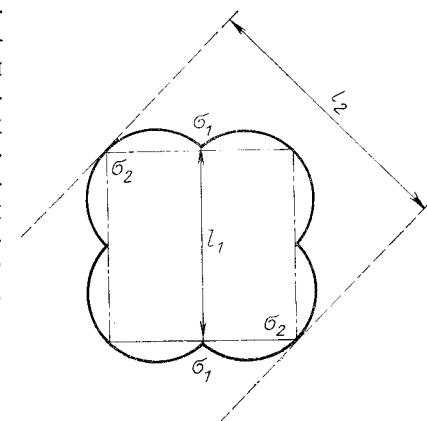


Рис. 4.10. Вид некоторого сечения  $\sigma$ -диаграммы кубического кристалла и соответствующей равновесной формы.

Определение размеров равновесной формы дает значения относительной энергии поверхности от  $\sigma_1$  до  $\sigma_2$

может быть ошибка, допущенная при измерениях  $\sigma$  железа вследствие адсорбции примесей. Согласно уравнению адсорбции Гиббса [208], адсорбция примесей понижает свободную энергию поверхности.

$$d\sigma = -\Gamma_2 d \ln a_2, \quad (4.4)$$

где  $\Gamma_2$  — избыток компонента примеси на поверхности;  $a_2$  — активность примеси. Для газовых примесей, таких, как кислород, активность находится из парциального давления газа  $p_2$ :

$$a_2 = RT \ln p_2; \quad d\sigma = -\Gamma_2 RT \ln p_2. \quad (4.5)$$

Некоторые исследователи показали, что, как и ожидалось из адсорбционных изотерм, значения  $\sigma$ , полученные методом нулевой

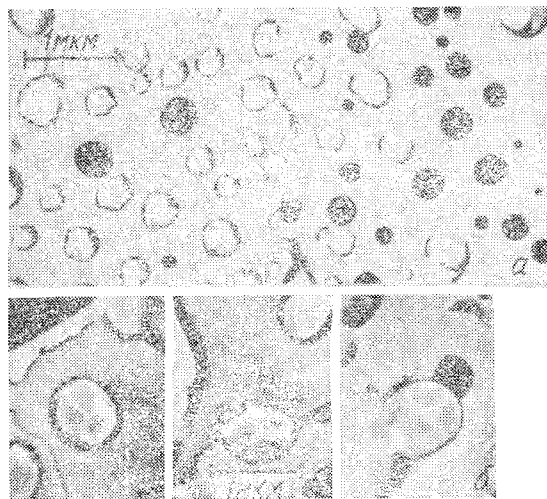


Рис. 4.11. Примеры профилей (а) и типичных реплик (б) с маленьких частиц г. ц. к.-никеля, отожженного в сухом водороде при 1273 К в течение 100 ч. Равновесная форма ограничена, но имеет округленные углы и ребра [482]

ползучести, монотонно уменьшаются, например, в зависимости от парциального давления кислорода [272, 273]. Из полученных данных могут быть определены избыточные количества примесей на поверхности, которые обычно составляют несколько десятых долей монослоя.

Имеется другой, более совершенный метод наблюдения равновесных форм металлических кристаллов, предложенный Нельсоном и др. [402]. Метод состоит в создании пустот, или «отрицательных кристаллов», при конденсации избытка вакансий или выделении

из пересыщенного твердого раствора в металлических кристаллах инертных газов — гелия, неона и др. Такие пустоты обычно наблюдают с помощью трансмиссионных электронных микроскопов после отжига. Большое преимущество метода заключается не только в создании очень маленьких пустот, для которых не требуется большого времени для достижения равновесия, но и, что более важно, в уменьшении вероятности адсорбции из газовой фазы. Результаты этого исследования подтверждают основные сложившиеся к настоящему времени представления, а именно: полиэдрические формы имеют округленные вершины, но в деталях эти результаты значительно отличаются от результатов Сундквиста, особенно для

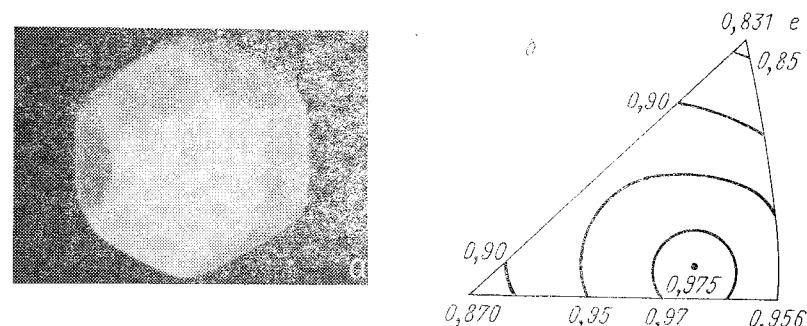


Рис. 4.12. Модель определенной экспериментально типичной равновесной формы г. ц. к.-кристаллов (а);  $\sigma$ -диаграмма, изображающая эту равновесную форму (б), приведенная для сравнения с теоретической моделью Сундквиста (см. рис. 4.8, з).

Гексагональные грани на рис. 4.12, а являются плоскостями {111}, квадратные грани — плоскостями {100} [482]

г. ц. к.-металлов, например для меди. В меди минимальную энергию имеют, как ни удивительно, плоскости {110}, в то время как в алюминии — плоскости {111}, как и предполагалось.

Новый метод измерения анизотропии поверхностной энергии предложили Маклин и Гейл [364]. Он заключается в регистрации изменений угла зернограничной канавки на бикристаллической проволоке, имеющей поперечную границу. Авторы показали, что для меди в атмосфере сухого водорода, имеющего парциальное давление кислорода лишь  $10^{-25}$  атм, ожидается следующий порядок значений энергии поверхности:  $\sigma_{111} < \sigma_{100} < \sigma_{110}$ ; этот порядок изменяется в присутствии следов кислорода ( $10^{-15}$  атм)  $\sigma_{100} < \sigma_{110} < \sigma_{111}$ . Другие работы с использованием данного метода подтверждают важную роль адсорбции на поверхности [362, 381].

Результаты исследований о. ц. к. металлов [402] согласуются с расчетами Сундквиста (по которым плоскости {110} имеют наименьшую энергию), но расходятся с экспериментальными данными Сундквиста (по которым плоскости {100} также имеют минимальную энергию).

Хотя и можно выражать некоторые сомнения относительно надежности теоретических моделей и экспериментальных методик, основные значения энергии *анизотропных* поверхностей кристаллов и окончательные равновесные полиэдрические формы твердо установлены.

#### 4.4.1. Образование граней на кристаллах

Существует другая проблема, эквивалентная проблеме равновесной формы; она касается возможного понижения энергии *плоской* кристаллической поверхности, что обусловлено возникновением на поверхности *граней* («фасеток»). На рис. 4.13 показана  $\sigma$ -диаграм-

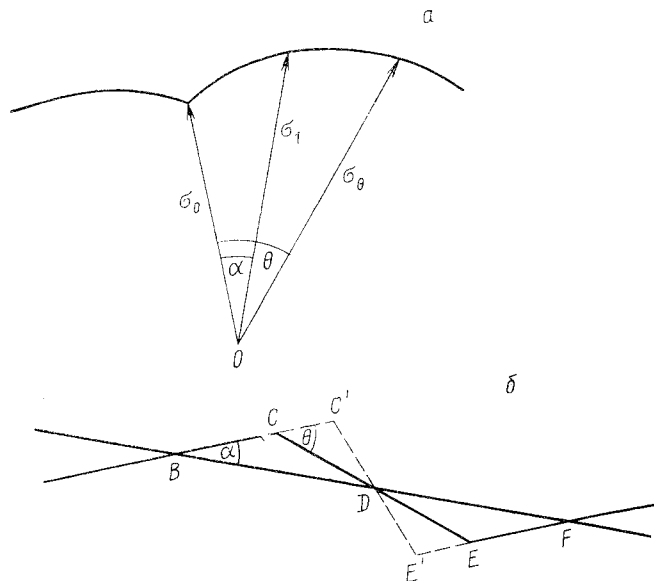


Рис. 4.13. Фрагмент  $\sigma$ -диаграммы, на котором показаны значения энергии поверхности  $\sigma_0$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_\theta$  (а); первоначальная поверхность  $BDF$  ( $\sigma_1$ ), которая в результате ограничения превращается в грани  $BC$  и  $EF$  с более низкой энергией ( $\sigma_0$ ) и «континуальную» плоскость  $CDE$  ( $\sigma_\theta$ ), (б). Плоскость  $CDE$  при вращении может переходить в  $C'D'E'$ , достигая положения с минимально допустимой энергией [397]

ма с точками острых минимумов на плоскостях с малой индексацией. При сечении кристалла под углом  $\alpha$  к плоскости с малой индексацией образуется плоская поверхность (на рис. 4.13 показана полученная таким способом плоскость  $BDF$ ). Свободная энергия поверхности этой плоскости равна  $\sigma_1$ ; при низкой энергии развиваются грани  $BC$  и  $EF$ , если общая энергия ограниченной структуры на единицу площади первоначальной поверхности  $\sigma_1$  меньше,

чем  $\sigma_1$ . Энергия плоскости с малой индексацией равна  $\sigma_0$ , а энергия «континуальной плоскости»  $CDE$  равна  $\sigma_\theta$ .

При рассмотрении треугольника  $BCD$  легко показать, что

$$\sigma_t = \sigma_0 \sin(\Theta - \alpha) / \sin \Theta + \sigma_\theta \sin \alpha / \sin \Theta. \quad (4.6)$$

Значит, грани возникают, если

$$\sigma_1 > \sigma_0 \sin(\Theta - \alpha) / \sin \Theta + \sigma_\theta \sin \alpha / \sin \Theta.$$

Дальнейшее снижение энергии возможно при повороте континуальной плоскости  $CDE$  до нового положения  $C'D'E'$ , которое достигается при увеличении угла ее наклона от  $\Theta$  до  $\Theta'$ . Равновесную величину минимальной энергии находят дифференцированием  $\sigma_1$  по  $\Theta$ , затем  $\partial \sigma_1 / \partial \Theta$  приравнивают к 0. В результате получают

$$\sigma_0 = \sigma_\theta \cos \Theta' - (\partial \sigma_1 / \partial \Theta) \sin \Theta', \quad (4.7)$$

что представляет собой условие равновесия.

Эти уравнения наиболее наглядно иллюстрируются *обратной*  $\sigma$ -диаграммой. На этой диаграмме в полярных координатах наносится величина  $1/\sigma$ , обратная свободной энергии поверхности [200]. Точкам острого минимума  $\sigma$ -диаграммы на этом графике соответствуют вершины; окружностям, проходившим через центр  $\sigma$ -диаграммы, на обратной  $\sigma$ -диаграмме соответствуют прямые линии. В работе [395] было показано, что в обратном изображении  $\sigma$ -диаграмма (см. рис. 4.7, б) упрощается до квадрата, вершины которого лежат на лучах  $\langle 10 \rangle$ .

Применение обратной диаграммы при решении задачи о виде ограничения кристалла показано на рис. 4.14. Плоскость с малой индексацией  $BC$  соответствует точке  $B$ , первоначальная плоскость  $BDF$  — точке  $S$ , а континуальная плоскость  $CDE$  ( $\sigma_\theta$ ) — точке  $D$ . Если центр находится в точке  $O$ , то

$$AB = 1/\sigma_0; OS = 1/\sigma_1; OD = 1/\sigma_\theta.$$

Построив касательную, проходящую через точки  $B$  и  $D$ , можно показать, что  $\Theta$  имеет равновесное значение  $\Theta'$  (см. рис. 4.7). Более того, можно показать, что при продолжении  $OS$  до точки  $S'$  на касательной величина  $1/OS'$  соответствует минимальной энергии  $\sigma_1$  (при условии, что на рис. 4.7  $\Theta = \Theta'$ ). А это значит, что при  $OS' > OS$  может начаться ограничение — процесс, понижающий энергию. Таким образом, построение обратной диаграммы с касательными к кривой из вершин типа  $B$  выявляет ориентировку предполагаемых граней, т. е. граней, лежащих между максимумами на обратной диаграмме и точками касания типа  $D$  и  $D'$  (см. рис. 4.14). Кристалл,  $\sigma$ -диаграмме (рис. 4.7, б) которого соответствует обратная диаграмма в виде квадрата, довольно устойчив к ограничению, но любое незначительное увеличение анизотропии приведет к развитию его граней.

Вопрос подтверждения теории равновесной формы Вульфа—Гиббса экспериментом, по-видимому, не вызывает больших сомнений; однако не ясно, обусловлены ли процессы ограничения

кристаллов лишь свойствами поверхностной энергии [383], так как процессы испарения с поверхности, возможно, играют при этом непредсказуемо важную роль. Тем не менее ограничение имеет место на плоскостях, близких по ориентировке к известным плоскостям с пониженной энергией, таким, как плоскости (111) в серебре; кроме того, многие другие предсказания энергетической теории ограничения подтверждаются экспериментами, начиная с ранних работ Чалмерса и др. [123] и до обзора Мура [383]. Поскольку данная работа не является обзором по проблеме ограничения, то здесь обсуждаются лишь теоретические аспекты нахождения значений свободной энергии анизотропной поверхности для простейшей

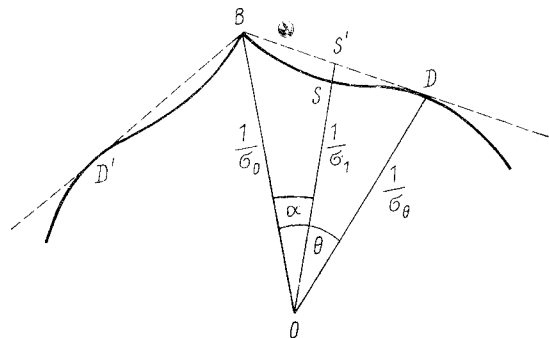


Рис. 4.14. Обратная  $\sigma$ -диаграмма для случая, показанного на рис. 4.13.

Ограничуются, по-видимому, только области, расположенные ниже касательной, т. е. от  $D'$  до  $B$  и от  $B$  до  $D$

кристаллической поверхности — границы раздела кристалл—пар. Ради удобства дальнейшего изложения сделаем предположение, что все представления и соотношения, сформулированные здесь, применимы в равной степени ко всем поверхностям раздела в кристаллах, тем не менее далее будут делаться ссылки на экспериментальные данные, подтверждающие это предположение.

#### 4.5. РОСТ ВЫДЕЛЕНИЙ (КОАЛЕСЦЕНЦИЯ ПО МЕХАНИЗМУ ОСТВАЛЬДА)

Одной из наиболее важных металлических *микроструктур* является структура с мелкодисперсными выделениями твердых частиц в металлической матрице. Как было показано во многих работах (например, в работе [318]), частицы при малых расстояниях между ними обычно разрезаются скользящими дислокациями. Типичные расстояния для таких случаев были порядка  $25b$  (векторов Бюргера). Эти расстояния формируются на первых стадиях дисперсионного твердения. На более поздних стадиях этого процесса, когда

расстояние между частицами может стать порядка  $100b$ , дислокации способны обходить выделения, образуя петлю между ними (рис. 4.15). Прирост напряжения сдвига  $\Delta\tau$  к обычному значению для металла без выделений обусловлен прогибом дислокации между частицами под действием линейного натяжения  $T_1$ ; при среднем расстоянии между частицами  $\lambda$  значение прироста приближенно определяется из известного уравнения Орована:

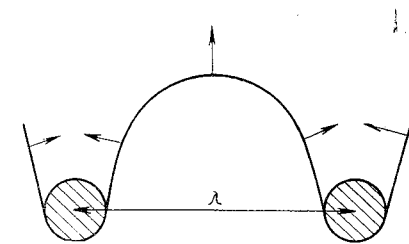


Рис. 4.15. Образование петель Орована при прохождении дислокационной решетки выделений, период которой равен  $\lambda$

$$\Delta\tau = 2 T_1 / (\lambda b). \quad (4.8)$$

Основной смысл этого соотношения заключается в том, что любые факторы, увеличивая расстояние между частицами  $\lambda$ , тем самым будут быстро *снижать* прочность термообработанного сплава. Важнейшими процессами, дающими такой эффект, являются, во-первых, образование более стабильных выделений (см. гл. 2) и, во-вторых, их укрупнение, обусловленное свободной энергией границы между выделением и матрицей, — процесс, известный как рост (коалесценция) по механизму Оствальда. Довольно обстоятельный обзор работ, посвященных изучению механизмов роста, сделан Гринвудом [228].

#### 4.5.1. Свободная энергия поверхности раздела

Удельная свободная энергия поверхности раздела металлических выделений и металлической матрицы обычно имеет значения от  $0,02$  до  $0,6$  Дж/м<sup>2</sup> (табл. 4.2). Наименьшие значения удельной энергии поверхности раздела характерны для полностью когерентных выделений с малым несопадением решеток, например для упорядоченных выделений  $Ni_3Al$  в никеле; у полностью некогерентных выделений энергия границ раздела значительно выше — ее можно сравнить с энергией большеугловых границ (хотя энергия границ раздела обычно бывает чуть меньше) [468]. Еще более высокие значения энергии найдены для поверхностей раздела типа металл — окислы, например для поверхностей раздела между никелем и двуокисью тория.

Сплав, содержащий по объему 5% выделений, удаленных друг от друга только на  $30$  нм ( $100b$ ) и образующих простую кубическую решетку, имеет приблизительно  $10^{22}$  выделений на  $1$  м<sup>3</sup> с общей площадью границ раздела  $10^7$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Если свободная энергия границы раздела  $\sigma$  равна  $0,2$  Дж/м<sup>2</sup>, то найденное значение общей свободной энергии границы раздела когерентных выделений в системе  $Cu - Co$  равно  $2$  МДж/м<sup>3</sup> [452]. Это значение можно сравнить с из-

Таблица 4.2

Система	Вид границы раздела	Несовершенство решетки, %	Энергия, Дж/м <sup>2</sup>	Условия и способ получения данных				
Ni—Si	Когерентная	0,3	0,011	Коалесценция выделений [434]				
Ni—Al		0,5	0,014	[23]				
Ni—Ti		0,9	0,021	[25]				
Cu—Co		1,8	0,2	Зародышеобразование [452]				
Cu—Co		1,8	0,23	Расчет [452]				
Cu—Co		1,8	0,18	Коалесценция выделений [26]				
Cu—Zn—Sn (β/γ)		0,4	0,06—0,12	Развитие морфологии выделений [370]				
Cu—Zn (β/γ)		0,1	0,13	Кинетика роста выделений (46)				
Cu—Zn (α/β)		—	0,5	Кинетика роста выделений [431]				
Cu—Zn (α'/β)		—	0,42	Равновесие с межзеренными границами [468]				
α-Fe—Fe <sub>3</sub> C	Некогерентная	—	0,74					
α-Fe—γ-Fe		—	0,56					
α-Fe—Cu (г. ц. к.)		—	0,50					
α-Fe—Cu (г. ц. к.)	Когерентная	3,0	0,125	Равновесная форма [473]				
<111> <sub>α</sub>    <110> <sub>Cu</sub>	Некогерентная	—	1,5	Рост выделений [199]				
Ni—ThO <sub>2</sub>								
Al—Zn (111) <sub>Al</sub>    (0001) <sub>Zn</sub>	Когерентная	—	0,07	[119]				
Cd—Zn (оба гекс. п. у.)					Рост структурных составляющих эвтектики			
Al—Al <sub>2</sub> Cu						—	0,11	[384]
Ag—Pb (оба г. ц. к.)						—	0,34	[119]
						—	0,09—0,11	[522]
	—	0,09—0,11	[384]					
	—	0,11—0,19	[384]					

менением свободной энергии выделений в таком сплаве, используя уравнение для разбавленных растворов

$$\Delta F_m = RT \ln c/c_0, \quad (4.9)$$

где  $\Delta F_m$  — изменение свободной энергии на 1 моль выделений;  $R$  — газовая постоянная (8,4 Дж/г · моль);  $T$  — абсолютная температура;  $c/c_0$  — отношение концентрации элемента в пересыщенном сплаве к равновесной концентрации при температуре существования выделений. Если выделения образуются при  $T = 600$  К,  $c/c_0 = 10^3$  и молярном объеме, равном  $10^{-5}$  м<sup>3</sup>, то энергия, выде-

ленная к моменту завершения этого процесса, будет равна 125 МДж/м<sup>3</sup> (предполагаем, что относительный объем, как и прежде, равняется 5%). Следует подчеркнуть, что это лишь в 60 раз больше оставшейся свободной энергии границ раздела при мелкодисперсности выделений и среднем расстоянии между ними, равном 100  $b$ . Другими словами, к концу удачно проведенной термообработки на дисперсионное упрочнение остается около 2% первоначальных движущих сил в виде свободной энергии поверхности раздела. Если среднее расстояние между частицами в 10 раз больше (1000  $b$ ), то это значение снижается до 0,2%, а при увеличении расстояния в 100 раз (3 мкм) и радиусе частиц, равном 1 мкм, энергия границы раздела составляет только  $2 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>, т. е. в 100 раз меньше, чем при мелкой дисперсии частиц. Этот простой расчет показывает, что для роста мелкодисперсных выделений, наблюдаемых в электронном микроскопе, имеются еще довольно значительные движущие силы, но если бы дисперсные выделения достигали размеров, наблюдаемых в оптическом микроскопе, они были бы более стабильны.

#### 4.5.2. Механизм и кинетика коалесценции по Оствальду

Физический процесс укрупнения микроструктуры и высвобождения избыточной поверхностной энергии обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большое отношение площади их поверхности к объему. Увеличение растворимости можно проиллюстрировать обычной фазовой диаграммой и графиком в координатах «энергия — состав сплава» (рис. 4.16). В случае мелкодисперсных β-выделений радиусом  $r$  в α-матрице равновесные растворимости  $C_\alpha(\infty)$  и  $C_\beta(\infty)$  заменяются на  $C_\alpha(r)$  и  $C_\beta(r)$ . Состав твердого раствора представлен здесь в молярных долях. Изменение равновесной растворимости вызвано увеличением химического потенциала  $\Delta\mu$  выделившейся фазы. Точки  $\bar{F}_B(r)$  и  $\bar{F}_B(\infty)$  являются точками пересечения общих касательных с осью  $B$  (чистый материал) — такое построение приводится во многих учебниках по термодинамике.

При переходе малого количества фазы ( $dn$  молей) состава  $C_\beta$  из выделения с плоской границей раздела ( $r = \infty$ ) к выделению радиусом  $r$  имеет место прирост химического потенциала  $\Delta\mu$ . Такой переход вызывает увеличение свободной энергии  $dF = \Delta\mu dn = \sigma dA$ , где  $A$  — площадь поверхности выделения;  $\sigma$  полагается изотропной. Следовательно,  $\Delta\mu = \sigma dA/dn$ . Но  $A = 4\pi r^2$ , поэтому  $dA/dr = 8\pi r$ . Число молей выделений  $n$  в сфере радиуса  $r$  равно  $n = 4\pi r^3 / (3V_m)$ , поэтому  $dn/dr = 4\pi r^2 / V_m$ , где  $V_m$  — молярный объем выделений, т. е. объем, занимаемый  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомами. Тогда получаем

$$dA/dn = 2V_m/r$$

$$\Delta\mu = 2\sigma V_m/r. \quad (4.10a)$$

Множитель  $2/r$  представляет собой кривизну, которая для не-сферических поверхностей равна  $(1/r_1 + 1/r_2)$ , где  $r_1$  и  $r_2$  — два перпендикулярных радиуса кривизны. Для случая анизотропной величины  $\sigma$  Херрингом показано [251], что

$$\Delta\mu = V_m \left\{ \frac{1}{r_1} \left[ \sigma + \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial n^2} \right)_{r_1} \right] + \frac{1}{r_2} \left[ \sigma + \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial n^2} \right)_{r_2} \right] \right\}, \quad (4.10b)$$

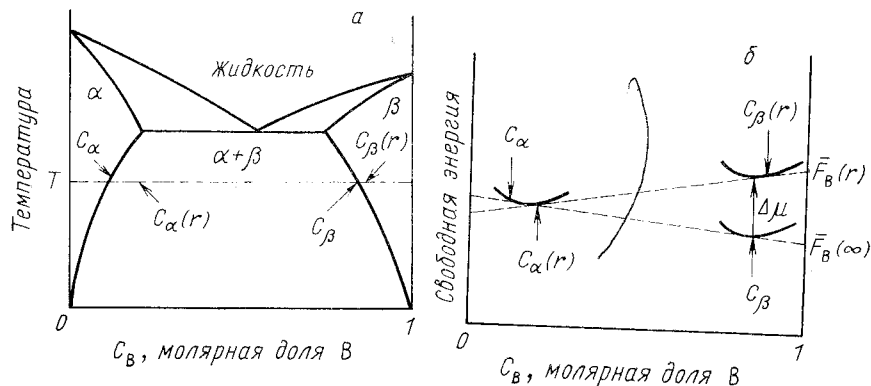


Рис. 4.16. Типичная фазовая диаграмма. Показаны значения растворимости  $C_\alpha$  и  $C_\beta$  твердого раствора при температуре  $T$  (а); зависимость удельной свободной энергии  $F$  от состава при этой температуре (б) для случаев, когда  $\beta$ -выделения имеют плоскую поверхность ( $r = \infty$ ) и когда радиус кривизны  $r$  конечен. Кривизна увеличивает свободную энергию при  $C_\beta$  на  $\Delta\mu$ , изменяя таким образом парциальную молярную свободную энергию  $\bar{F}_B$  и растворимость  $B$  в  $\alpha$ ,  $C_\alpha(r)$

где  $\sigma$  — функция единичного нормального вектора  $\mathbf{n}$ . Это выражение было использовано [473] при рассмотрении выделений в твердом теле.

Из уравнения (4.10a) и термодинамических уравнений  $\bar{F}(r) - F^0 = RT \ln a$  и  $\bar{F}(\infty) - F^0 = RT \ln a(\infty)$ , используя рис. 4.16, можно вывести уравнение (4.11). Здесь  $a(r)$  и  $a(\infty)$  — активности элемента  $B$  в  $\alpha$ -фазе с выделениями радиусов  $r$  и  $r = \infty$  соответственно, а  $F^0$  — молярная свободная энергия чистого металла  $B$  в его обычном состоянии.

Для случая, когда

$$\frac{C(r) - C(\infty)}{C(r)} \ll 1, \\ \bar{F}(r) - \bar{F}(\infty) = \frac{1 - C_\alpha(\infty)}{C_\beta(\infty) - C_\alpha(\infty)} \Delta\mu = \frac{1 - C_\alpha(\infty)}{[C_\beta(\infty) - C_\alpha(\infty)]} \left( \frac{2\sigma V_m}{r} \right) = \\ = RT \ln \frac{a(r)}{a(\infty)} = RT \ln \frac{C_\alpha(r)}{C_\alpha(\infty)} + RT \ln \frac{\gamma_\alpha[C_\alpha(r)]}{\gamma_\alpha[C_\alpha(\infty)]},$$

где  $\gamma_\alpha[C_\alpha(r)]$  и  $\gamma_\alpha[C_\alpha(\infty)]$  — коэффициенты активности элемента  $B$  в  $\alpha$ -фазе при концентрациях  $C_\alpha(r)$  и  $C_\alpha(\infty)$  соответственно. Поэтому

$$RT \ln \frac{C_\alpha(r)}{C_\alpha(\infty)} = \frac{1 - C_\alpha(\infty)}{[C_\beta(\infty) - C_\alpha(\infty)]} \left( \frac{2\sigma V_m}{r} \right) - RT \ln \frac{\gamma_\alpha[C_\alpha(r)]}{\gamma_\alpha[C_\alpha(\infty)]}. \quad (4.11)$$

В предельном случае, когда эти две фазы представляют собой почти чистый элемент  $A$  ( $C_\alpha(\infty) \simeq 0$ ) и почти чистый элемент  $B$  ( $C_\beta(\infty) \simeq 1$ ) при постоянном коэффициенте активности в разбавленном растворе  $\alpha$ -матрицы, уравнение (4.11) упрощается до уравнения Гиббса — Томпсона

$$\ln \frac{C_\alpha(r)}{C_\alpha(\infty)} = \frac{2\sigma V_m}{RT r}. \quad (4.12)$$

Если в правую часть уравнения подставить типичные значения (которые уже использовались в п. 4.5.1), получим

$$\ln \frac{C_\alpha(r)}{C_\alpha(\infty)} = \frac{10^{-9}}{r}.$$

Значит, для любых выделений радиусом больше нескольких нанометров соотношение (4.11) упрощается до

$$C_\alpha(r) = C_\alpha(\infty) \left( 1 + \frac{2\sigma V_m}{RT r} \right). \quad (4.12a)$$

Если радиус больше нескольких нанометров и обе фазы — неограниченные твердые растворы, то уравнение приобретает следующий вид [431]:

$$C_\alpha(r) = C_\alpha(\infty) \left\{ 1 + \frac{1 - C_\alpha(\infty)}{C_\beta(\infty) - C_\alpha(\infty)} \left( \frac{2\sigma V_m}{RT r e_\alpha} \right) \right\}, \quad (4.12b)$$

где  $e_\alpha$  — коэффициент Даркена (см. п. 2.1.1):  $e_\alpha = 1 + \partial \ln \gamma_\alpha / \partial \ln C_\alpha$ . Введение поправки на несовершенство  $e_\alpha$  может существенно изменить результат, так как значение  $e_\alpha$  может достигать 10 [431].

Для удобства обсуждения будем использовать упрощенное выражение (4.12a), а полное выражение можно легко получить для любого случая умножением поверхностной энергии  $\sigma$  на

$$\frac{1 - C_\alpha(\infty)}{[C_\beta(\infty) - C_\alpha(\infty)] e_\alpha}.$$

Следует сделать заключительные замечания к уравнению Гиббса — Томпсона. Так как выражение для растворимости содержит член  $\sigma/r$ , где  $\sigma$  — энергия изотропной поверхности, а  $r$  — радиус сферического выделения, то на основе теоремы Вульфа легко получается поправка для случая анизотропной поверхности. Для выделений равновесной формы величину  $\sigma_i/x_i$  по теореме требуется сохранять постоянной, где  $\sigma_i$  — энергия  $i$ -й доли границы раздела, а  $x_i$  — расстояние этой доли от центра выделения (см. рис. 4.10).

Растворение выделения с равновесной формой должно быть одинаковым по всей поверхности выделения.

При изучении роста выделений в качестве примера часто рассматривают несферические равновесные формы. При исследовании выделений г. ц. к.-меди в матрице о. ц. к.-железа [473] обнаружена равновесная форма в виде стержня с закругленными торцами (рис. 4.17). Ось выделений параллельна плотноупакованному направлению плотной упаковки  $\langle 110 \rangle$  в г. ц. к.-выделениях и  $\langle 111 \rangle$  в

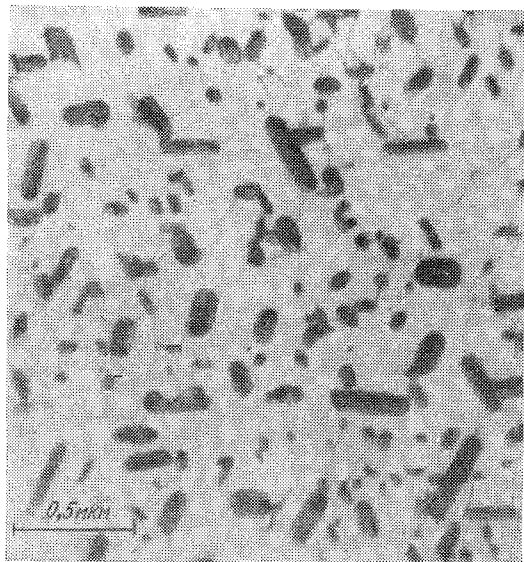


Рис. 4.17. Стерженьковые выделения меди в матрице железа, полученные при отжиге сплава Fe — 4 мас. % Си в течение 300 ч 953 К.

На микрофотографии, полученной на трансмиссионном электронном микроскопе, показаны выделения с различной ориентировкой. Частицы, ось которых перпендикулярна плоскости фольги, имеют круглые сечения, и только частицы, ось которых параллельна плоскости фольги, выглядят как стержни с закругленными концами [473]

о. ц. к.-матрице, что обеспечивает хорошее кристаллографическое совпадение для плоскостей, содержащих эти направления, в то время как торцы стержней не могут обеспечить какого-либо кристаллографического соответствия. Отношение диаметр/длина равняется 4, что указывает на низкое значение  $\sigma$  для поверхностей, в которых лежит направление плотной упаковки. Другая, дискообразная, форма  $\Theta'$  и  $\Theta''$ -выделений найдена [85, 86] в сплавах Al—Cu (рис. 4.18). Как уже указывалось в гл. 2 (см. рис. 2.11), лишь одна плоскость может иметь когерентную границу между  $\Theta'$  и  $\Theta''$ -выделениями

и матрицей, поэтому выделения имеют форму дисков, для которых отношение диаметра к толщине составляет 25 для  $\Theta''$ -выделений и 40 для  $\Theta'$ -выделений. Следует отметить, что эти выделения могут существовать лишь при фиксированном ориентационном соотношении между матрицей и выделением и растворяются, если изменяется ориентировка одной из фаз, например если большеугольная граница проходит через матрицу, а не через выделение.

Среди всевозможных взаимных ориентировок матрицы и выделения имеется такая, которая приводит к низким значениям  $\sigma$  для определенных частей границы раздела. Эта ориентировка возникает в ходе зарождения (см. п. 2.2.2), так как со значительной скоростью зарождаются только выделения с низкими энергиями границ раздела.

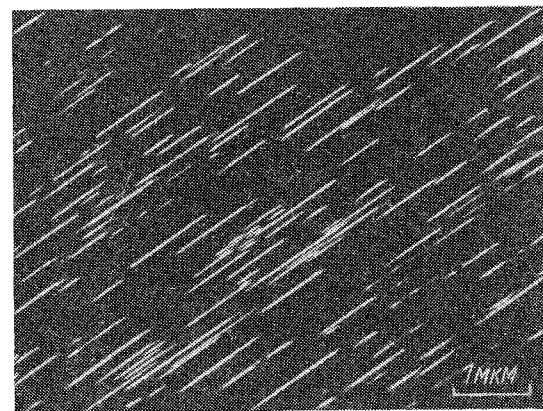


Рис. 4.18. Профили дискообразных  $\Theta'$ -выделений в сплаве Al — 4% Си, отожженном в течение 24 ч при 513 К, в темнопольном изображении.

Высокие значения отношения диаметра к толщине ( $\sim 40$ ) оставались постоянными при отжиге в течение 40 ч [85, 86]

Наблюдались случаи почти сферических выделений. Так, при г. ц. к.-выделениях кобальта в матрице г. ц. к.-меди [350] граница раздела между ними когерентная и почти изотропная, так как оба кристалла имеют одинаковую структуру. Вместе с тем граница будет когерентной при любой ориентировке, если выделение и матрица не имеют плоскости или направления с хорошим совпадением (например,  $\alpha$ -Mn в Mg [467]), и, хотя в этом случае  $\sigma$  имеет большее значение, граница снова почти изотропная.

В большинстве работ по росту выделений обнаружено, что в течение всего времени роста форма выделения остается неизменной; это сильный аргумент в пользу того, что подобные формы являются равновесными.

### 4.5.3. Рост выделений, контролируемый объемной диффузией

Применение уравнения Гиббса — Томпсона к процессу роста выделений на качественном уровне возможно, в то время как на количественном затруднено. Начнем с рассмотрения простейшей системы, состоящей из двух сферических выделений, радиусы которых равны  $r_1$  и  $r_2$  (рис. 4.19). Предположим, что скорость роста контролируется объемной диффузией в кристалле; это означает, что концентрации растворенного в матрице вещества возле каждого вида выделений будут соответствовать его равновесной растворимости. Из этого следует, что количество растворенного вещества,

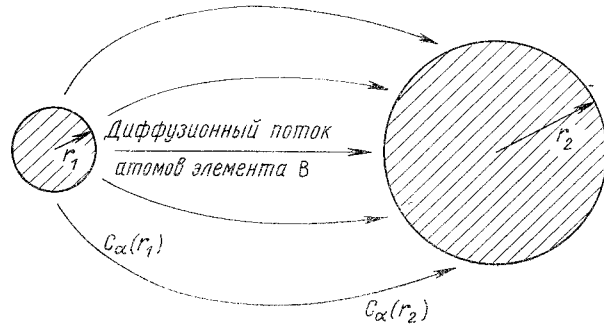


Рис. 4.19. Два сферических  $\beta$ -выделения с радиусами  $r_1$  и  $r_2$  в  $\alpha$ -матрице

находящегося в равновесии с выделением 1, будет больше, чем с выделением 2, и поэтому возникнет диффузионный поток атомов В в направлении от 1 к 2. Этот поток приведет к рассасыванию меньшего выделения и росту большего. По мере того как  $r_1$  будет уменьшаться, а  $C(r_1)$  — возрастать, процесс будет развиваться с возрастающей скоростью до тех пор, пока не произойдет неизбежного исчезновения малого выделения и система не останется с относительно большим выделением.

Этот процесс в реальных системах с множеством частиц в матрице анализировался на различных уровнях его сложности, и в настоящее время общепринято результаты независимых теоретических работ [349, 509] рассматривать как выкладки достаточно строгие и точные.

Следуя Гринвуду [228], выведем аналогичные уравнения менее строго, а затем в заключение приведем более точные результаты.

Рассмотрим множество частиц (рис. 4.20), средний радиус которых равен  $\bar{r}$ , и выделим частицу радиусом  $r$ . Растворенное вещество распределяется от центра частицы по радиусу следующим образом:  $C_\beta$  (полагаем  $\approx 1$ ) внутри частицы,  $C_r$  при  $R = r$  и затем концентрация возрастает до  $C_r$  при  $R \gg r$ , т. е. до концентрации растворенного вещества при среднем радиусе частицы. В качестве  $C_r$  принимается концентрация, равновесная по Гиббсу — Томпсону

[см. формулу (4.12)], которую применяют в том случае, когда обе фазы находятся в локальном равновесии, т. е. если нет значительных барьеров для переноса атомов через границу частица — матрица (см. разд. 1.3).

Единственным отклонением от равновесия будет неоднородная концентрация растворенного элемента в различных областях матрицы, что и вызывает диффузию; другими словами, скорость роста в этом случае контролируется объемной диффузией.

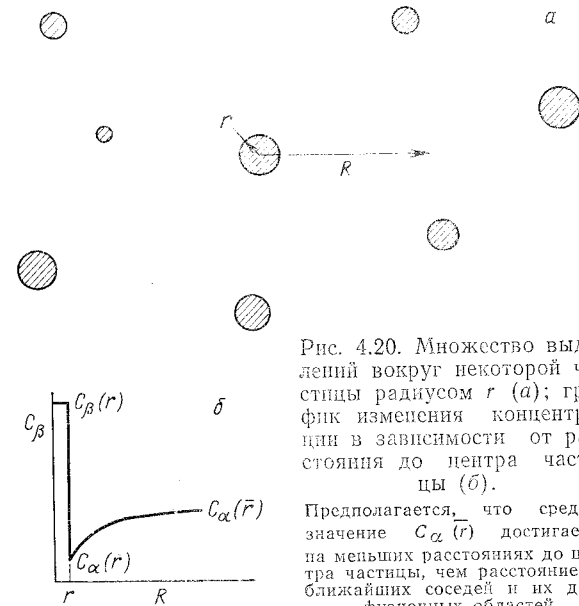


Рис. 4.20. Множество выделений вокруг некоторой частицы радиусом  $r$  (а); график изменения концентрации в зависимости от расстояния до центра частицы (б).

Предполагается, что среднее значение  $C_\alpha(\bar{r})$  достигается на меньших расстояниях до центра частицы, чем расстояние до ближайших соседей и их диффузионных областей

Диффузионный поток к выделению на расстоянии  $R$  от него равен (в молях на секунду):

$$\text{Поток} = \text{площадь} \times \text{коэффициент диффузии} \times \text{градиент концентрации на расстоянии } R = -4\pi R^2 D \left( \frac{\partial C'}{\partial R} \right), \quad (4.13)$$

где  $C'$  — концентрация, число атомов в единичном объеме. Так как

$$C' = \frac{C}{V_m} = \frac{\text{молярная доля}}{\text{молярный объем}},$$

то

$$\text{поток} = -4 \frac{\pi R^2 D}{V_m} \frac{\partial C}{\partial R}. \quad (4.13a)$$

Именно этот поток обуславливает скорость роста выделения  $dr/dt$ . Его легко определить. Объем выделения равен  $V = (4/3) \pi r^3$ , и число молей внутри выделения  $n = V/V_m = 4 \pi r^3/3 V_m$ .



Поэтому

$$\frac{dn}{dr} = \frac{4\pi r^2}{V_m}$$

а

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{\partial r}{\partial t} \quad (4.14)$$

Уравнение (4.14) описывает поток, необходимый для роста выделения. Тогда, приравнявая (4.13) к (4.14), получаем

$$\text{Поток} = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{\partial r}{\partial t} = - \frac{4\pi R^2 D}{V_m} \frac{\partial C}{\partial R} \quad (4.15)$$

или

$$\frac{\partial R}{R^2} = \frac{D}{r^2 (\partial r / \partial t)} \partial C. \quad (4.15a)$$

Интегрируя (4.15a) (нижний предел — радиус выделения, верхний — большие величины радиальных расстояний  $R$ ), получаем

$$\int_r^\infty - \frac{dR}{R^2} = \int_{C_\alpha(r)}^{C_\alpha(\bar{r})} \frac{D}{r^2 (\partial r / \partial t)} \partial C.$$

$C$  при  $R = \infty$  берется как  $C_\alpha(\bar{r})$ , т. е. соответствует составу равновесного раствора с выделением среднего радиуса  $\bar{r}$ .

Предполагая, что мгновенная скорость роста  $\partial r / \partial t$  условно постоянна, получаем

$$\frac{1}{r} = \frac{D}{r^2 (\partial r / \partial t)} \{C_\alpha(\bar{r}) - C_\alpha(r)\}. \quad (4.16)$$

Тогда

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{2D\sigma V_m C_\alpha(\infty)}{RT r} \left( \frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right). \quad (4.17)$$

Эта зависимость показана на рис. 4.21 для двух значений средних радиусов частицы  $\bar{r}$ . Из полученного соотношения (4.17) следуют выводы:

- 1) все частицы радиусом меньше  $\bar{r}$  растворяются, а скорость растворения быстро растет по мере приближения величины  $r/\bar{r}$  к 0;
- 2) все частицы, радиус которых больше  $\bar{r}$ , растут, а скорость роста  $\partial r / \partial t$  увеличивается от 0 при  $r = \bar{r}$  до максимальной величины при  $r = 2\bar{r}$  и затем снижается;
- 3) по мере увеличения  $\bar{r}$  скорость роста всех выделений уменьшается.

Как следует из этих выводов, первоначальная мелкодисперсная структура с набором частиц различного размера изменяется, причем малые частицы становятся еще меньше и в конечном итоге ис-

чезают, в то время как более крупные частицы растут. Структура укрупняется, средний радиус частиц со временем увеличивается. Это имеет роковые последствия даже для тех частиц, которые первоначально тоже укрупнялись ( $r \geq \bar{r}_{(t=0)}$ ), но так как скорость их роста меньше скорости  $\bar{dr}/dt$ , то они отставали в росте от частиц средним радиусом  $\bar{r}$ , а затем растворялись. Выделения, радиус которых больше  $2\bar{r}_{(t=0)}$ , растут медленно и могут быть поглощены частицами, радиус которых  $r \simeq 2\bar{r}_{(t=0)}$ . В результате к моменту окончания роста уже не остается частиц, радиус которых  $r \gg 2\bar{r}$ .

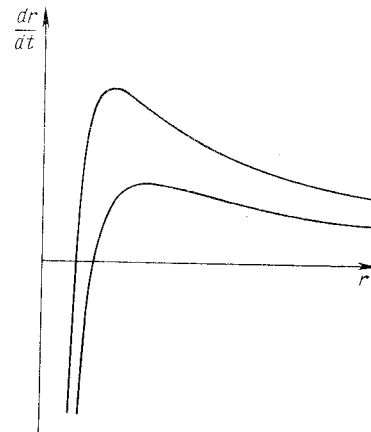


Рис. 4.21. Изменение скорости контролируемого диффузией роста выделений  $dr/dt$  в зависимости от их радиуса для двух различных значений среднего радиуса  $\bar{r}$ : значение  $\bar{r}$  для нижней кривой на 50% больше, чем для верхней [228]

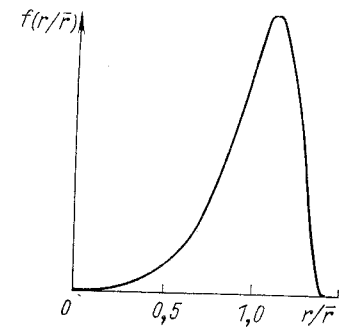


Рис. 4.22. Предполагаемое распределение по размерам частиц при контролируемом диффузией росте изображено в виде зависимости частоты распространения частиц от приведенного радиуса  $r/\bar{r}$  [228]

Приблизительное изменение  $\bar{r}$  со временем можно получить, если принять, что это изменение равно максимальному значению  $dr/dt$  при ( $r = 2\bar{r}$ ), т. е.

$$\frac{d\bar{r}}{dt} \simeq \left( \frac{dr}{dt} \right)_{\max} = \frac{D\sigma V_m C_\alpha(\infty)}{2RT \bar{r}^2},$$

откуда следует

$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{3}{2} \frac{D\sigma V_m C_\alpha(\infty) t}{RT}. \quad (4.18)$$

Строгий анализ дает довольно похожие результаты [349, 509], так что если построить зависимость распределения по размерам от приведенного радиуса, то первоначально правильное распределение Гаусса по размерам выделений для установившегося равнове-

сия становится несимметричным (рис. 4.22). В отличие от обычного вида распределения, график приближается к нулю не при  $r/\bar{r} = 2$ , а при  $r/\bar{r} = 1,5$ . В окончательной форме уравнение для скорости роста в случае достижения равновесного состояния имеет следующий вид:

$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8}{9} \frac{D\sigma V_m C_\alpha(\infty) t}{RT} \quad (4.18a)$$

Это уравнение аналогично, за исключением различий в численных константах, более ранним элементарным выводам.

#### 4.5.4. Кинетика роста, контролируемого переносом атомов через межфазовую поверхность раздела

В условиях, когда самой медленной стадией процесса роста является перенос атомов через поверхность раздела матрица — выделение, объемная диффузия может поддерживать концентрацию элемента в матрице при  $C_R = \infty$  почти постоянной, т. е. равной  $C_\alpha(\bar{r})$ . Тогда локальная скорость роста выделения определяется скоростью переноса атомов через поверхность раздела; этот процесс осуществляется за счет локального отклонения от равновесия. Величину этого отклонения можно вычислить, так как равновесный состав раствора  $C_\alpha(r)$  при выделениях радиусом  $r$  определяется, как и ранее, из уравнения Гиббса—Томпсона. Парциальная молярная свободная энергия (химический потенциал) растворенных атомов в равновесном состоянии раствора с выделениями радиусом  $r$  составляет

$$\bar{F}(r) = F^0 + RT \ln a(r) = F_B^0 + RT \ln C_\alpha(\bar{r}) + RT \ln \gamma_\alpha(\bar{r}).$$

Разность между действительным значением молярной свободной энергии  $\bar{F}(\bar{r})$  и равновесным значением  $\bar{F}(r)$  равна (при постоянном значении коэффициента активности  $\gamma$ ):

$$\bar{F}(\bar{r}) - \bar{F}(r) = RT \ln \frac{C_\alpha(\bar{r})}{C_\alpha(r)} = \frac{RT}{C_\alpha(r)} [C_\alpha(\bar{r}) - C_\alpha(r)]$$

(так как  $C_\alpha(\bar{r})/C_\alpha(r) \simeq 1$ ). Эта разность химических потенциалов является движущей силой переноса атомов через поверхность раздела; она пропорциональна разности концентраций растворенного вещества  $[C_\alpha(\bar{r}) - C_\alpha(r)]$ . Поэтому если скорость  $dr/dt$  линейно зависит от движущей силы (о миграции границ см. п. 3.3.3), то получается следующая зависимость:

$$dr/dt = K[C_\alpha(\bar{r}) - C_\alpha(r)], \quad (4.19)$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности, который учитывает неизвестную подвижность поверхности раздела (в случае роста, контролируемого диффузией,  $K \rightarrow \infty$ ). Это уравнение можно сравнить

с ранее выведенным аналогичным уравнением (4.16) для случая, когда контролирующим процессом является диффузия:

$$dr/dt = D[C_\alpha(\bar{r}) - C_\alpha(r)]/r.$$

Какой из механизмов — диффузия или реакция на границе — будет контролирующим, можно определить, как видно из этих двух уравнений, по параметру  $D/rK$ : контролирующим служит тот механизм, уравнение которого [(4.16) или (4.19)] предсказывает наименьшую скорость роста.

Подставляя в уравнение (4.19) величины  $C_\alpha(r)$  и  $C_\alpha(\bar{r})$  из формулы (4.12a), получаем

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2K\sigma V_m C_\alpha(\infty)}{RT} \left( \frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right). \quad (4.19a)$$

На основе этого соотношения и предполагая заранее, что  $d\bar{r}/dt \simeq dr/dt$  при  $r = 2\bar{r}$ , после интегрирования получаем зависимость  $\bar{r}$  от времени:

$$\bar{r}_t^2 - \bar{r}_0^2 = \frac{2K\sigma V_m C_\alpha(\infty) t}{RT}. \quad (4.19б)$$

Уравнение, выведенное более строго [509], имеет вид

$$\bar{r}_t^2 - \bar{r}_0^2 = \frac{64}{81} \frac{K\sigma V_m C_\alpha(\infty)}{RT}. \quad (4.19в)$$

#### 4.5.5. Рост выделений на межзеренных границах

Другой тип роста выделений, рассмотренный в теоретических работах [27, 324, 474], — выделения, образующиеся на межзеренных границах в условиях доминирования диффузии по границам зерен. Этот тип выделений встречается в структурах с очень мелким зерном — порядка расстояния между частицами — при умеренно низкой температуре, обеспечивающей выполнение условия

$$\delta D_{gb} \gg dD_l,$$

где  $D_{gb}$  и  $D_l$  — коэффициенты диффузии по межзеренной границе и по объему зерна соответственно;  $\delta$  — ширина межзеренной границы ( $\delta \simeq 3$  межатомных расстояния);  $d$  — средний размер зерна.

В табл. 4.3 для серебра и железа приведены значения температуры, при которой  $\delta D_{gb}/dD_l > 2$ , т. е. те значения, ниже которых преобладающим диффузионным механизмом является диффузия по границам зерен. Смена диффузионного механизма происходит по мере снижения температуры, так как энергия активации зернограницной диффузии  $H_{gb}$  меньше энергии активации диффузии по объему зерна  $H_l$ .

Подобное различие между двумя структурами, по-видимому, представляет собой общую тенденцию: в работе [297], например,

Таблица 4.3

Металл	$H_{gb}/H_l$	$T_m$	$d, \text{ м}$			
			$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$
Ag (г. ц. к.)	0,48	1234 К	$T_m$	$T_m$	$0,8 T_m$	$0,6 T_m$
Fe (о. ц. к.)	0,69	1808 К	$T_m$	$T_m$	$0,7 T_m$	$0,5 T_m$

Примечание. Значения вычислены по табличным данным о диффузии серебра [453] и железа [96].

отмечается, что отношение значений энергии активации обычно  $\approx 0,5$  для г. ц. к. и  $0,7$  для о. ц. к. металлов.

Эти цифры наводят на мысль, что в самых мелкозернистых микроструктурах, где размер зерна ограничен расстоянием между частицами (от 100 нм до 1 мкм), при всех значениях температуры преоб-

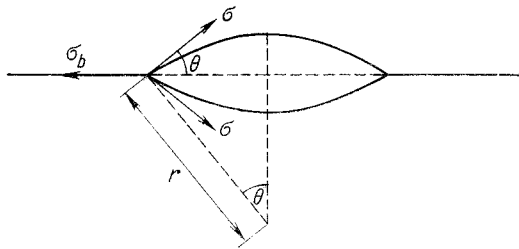


Рис. 4.23. Равновесная форма выделения на межзеренной границе в случае, когда энергия границы раздела с обоими зернами постоянна.

Равновесная форма состоит из двух шаровых сегментов, радиус которых равен  $r$  [228]

ладает зернограницная диффузия; в более грубой микроструктуре, особенно в о. ц. к. металлах, зернограницный механизм может работать лишь при довольно низкой температуре.

Рост частиц на межзеренных границах в условиях доминирования зернограницной диффузии описывается уравнением Кирхнера [324]:

$$\bar{r}_t^4 - \bar{r}_0^4 = \frac{9}{32} \frac{\delta D_{gb} \sigma C_{\alpha(\infty)gb} V_m t}{ABRT}. \quad (4.20)$$

В этом выражении  $C_{\alpha(\infty)gb}$  — концентрация растворенного элемента в области границы при ее равновесии с бесконечно большим выделением;  $A$  и  $B$  — параметры, определяемые следующим образом:

$$A = \frac{2}{3} - \frac{\sigma_b}{2\sigma} + \frac{1}{3} \left( \frac{\sigma_b}{2\sigma} \right)^3, \quad B = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{f},$$

где  $\sigma_b$  — энергия межзеренной границы, а  $f$  — доля участков, покрытых выделениями, в общей площади межзеренной границы. Ра-

диус кривизны сферических участков выделений  $r$  показан на рис. 4.23. В работе [324] получено распределение частиц по размерам в случае их зернограницного расположения и показано, что такое распределение должно быть ближе к идеальному, чем в случае роста, контролируемого объемной диффузией.

#### 4.5.6. Рост выделений на малоугловых (дислокационных) границах

В работах [27, 336] рассмотрен рост частиц на малоугловых субграницах, где контролирующим процессом является диффузия по дислокационной трубке. Если  $\bar{b}$  — вектор Бюргера дислокации, то отношение междислокационного расстояния к углу разориентировки дислокаций  $\Theta$

$$h = \bar{b}/\Theta.$$

Если величина  $h$  больше максимального радиуса частицы (имеется только одна дислокация на частицу), возникает новая степенная зависимость, по которой

$$\bar{r}^5 \propto t. \quad (4.21)$$

Если субграницная разориентировка достаточно велика, расстояние  $h$  между дислокациями становится много меньше среднего радиуса выделений. В этом случае каждое выделение связано с целым

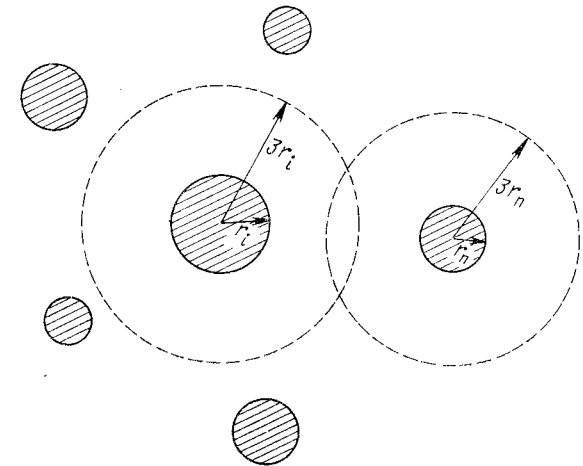


Рис. 4.24. Множество выделений с заметным удельным объемом  $f_v$ , таким, что расстояние между частицами лишь чуть больше среднего радиуса частиц.

В этом случае распределение растворенного элемента будет отличаться от показанного на рис. 4.20, б [26]

рядом дислокаций малоугловой границы, и для таких зернограничных процессов выведено соотношение [27]

$$\bar{r}_t^4 - \bar{r}_0^4 = \frac{64}{27} \frac{q D_d C_\alpha(\infty)_d V_m \eta t}{\pi h R T}, \quad (4.21a)$$

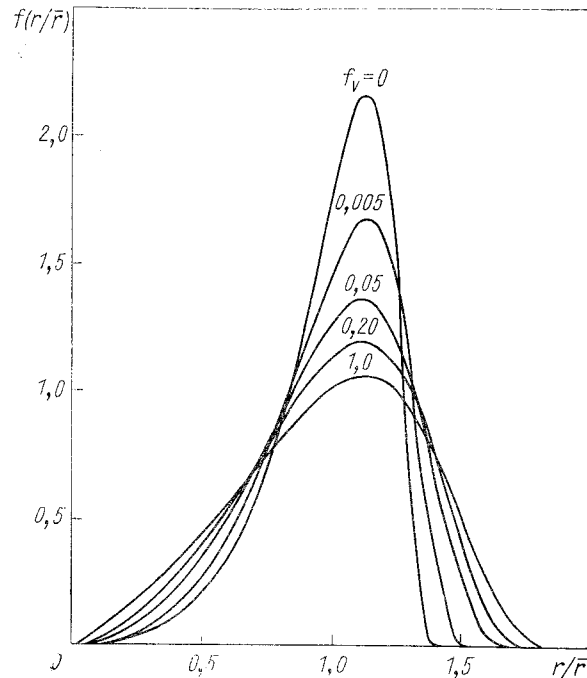


Рис. 4.25. Расчетное распределение частиц по размерам (по значениям приведенных радиусов  $r/\bar{r}$ ) для случая контролируемого диффузией роста частиц с удельным объемом  $f_v = 0 \div 1$  [26]

где  $q$  — поперечное сечение дислокаций, обеспечивающих диффузионный поток;  $D_d$  — коэффициент диффузии по дислокационной трубке;  $C_\alpha(\infty)_d$  — концентрация растворенного вещества в области дислокационной трубки, находящейся в равновесии с выделением бесконечного радиуса;  $\eta$  — функция удельного объема выделений (см. п. 4.5.7);  $h$  — расстояние между дислокациями. В промежуточном случае, когда  $h$  находится между двумя экстремальными значениями, предполагается, что показатель степени при  $r$  принимает значения между 4 и 5 [27].

#### 4.5.7. Влияние удельного объема на скорость роста выделений

##### А. Рост контролируется объемной диффузией

Арделл [26], рассмотрев роль удельного объема выделений, отошел от представлений, сложившихся в теории роста выделений. Он

заметил, что в первоначальных выкладках [349, 509], которые представлены выше в упрощенном виде, предполагалось, что уравнение (4.15a) можно интегрировать в пределах от радиуса выделения до расстояний очень больших по сравнению с радиусом (без учета других выделений). Однако, если удельный объем частиц  $f_v$  не является пренебрежимо малым, радиус выделения нельзя рассматривать как пренебрежимо малую часть расстояния между частицами (рис. 4.24), так как, находясь на некотором расстоянии  $R < 3r_i$  от частицы радиусом  $r_i$ , мы одновременно оказываемся на расстоянии  $R < 3r_n$  от соседнего выделения радиусом  $r_n$ . Анализируя эту проблему, Арделл ввел некоторые упрощения и получил уравнение, отличающееся от уравнения роста выделения среднего радиуса (4.18) параметром  $K_m$ , который является функцией только удельного объема выделений:

$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = k_m \frac{8}{9} \frac{D \sigma V_m C_\alpha(\infty) t}{RT}. \quad (4.18b)$$

Такая модификация весьма существенна: если  $k_m$  равно 1 в соотношении Лифшица—Слезова—Вагнера (4.18a) при нулевом удельном объеме выделений, то при удельном объеме в 1%  $k_m$  увеличивается до 2, при 7% — до 5 и составит 10 при 25%. Таким образом, при реальном увеличении удельных объемов скорость роста выделений возрастает. Кроме того, при увеличении удельного объема выделений пик распределения частиц по размерам, по-видимому, уширяется (рис. 4.25).

##### Б. Рост контролируется диффузией по границам зерен

Арделл модифицировал и результаты Кирхнера [324] для ненулевого удельного объема выделений и получил поправки того же порядка, что и в случае объемной диффузии. По мере увеличения удельного объема скорость роста и высота пика распределения частиц по размерам увеличиваются. Однако пропорциональный прирост скорости роста много меньше, чем в случае объемной диффузии: максимальное предсказываемое увеличение лишь незначительно превышает 20%, что, по-видимому, меньше, чем неопределенность значений  $D_{gb}$ ,  $C_\alpha(\infty)_{gb}$  и т. п.

## 4.6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РОСТА ВЫДЕЛЕНИЙ

### 4.6.1. Кинетические закономерности роста выделений: кинетика процессов роста, контролируемых диффузией или реакцией на границе

Из обзора работ, посвященных кинетике роста частиц и опубликованных до 1968 г. [228], следует, что выделения с различной степенью когерентности и различной формы — сферические, цилиндрические, кубические — имеют одну общую черту: величина  $\bar{r}^3$  зави-

сит от времени линейно (рис. 4.26). Это утверждение относится к росту, контролируемому *диффузией*. По наклону графика можно вычислить значение произведения  $DC_\alpha(\infty)\sigma$  в уравнении (4.18а), а при известных коэффициенте диффузии и равновесной растворимости можно определить и энергию поверхности раздела. Однако для всех образцов, кроме никелевых сплавов (см. п. 4.6.3), этим методом получены необычные значения энергии поверхности раздела (необычные по отношению к значениям  $\sigma$ , найденным другими методами; см. табл. 4.2). Для выделений кобальта в меди и кобальта в

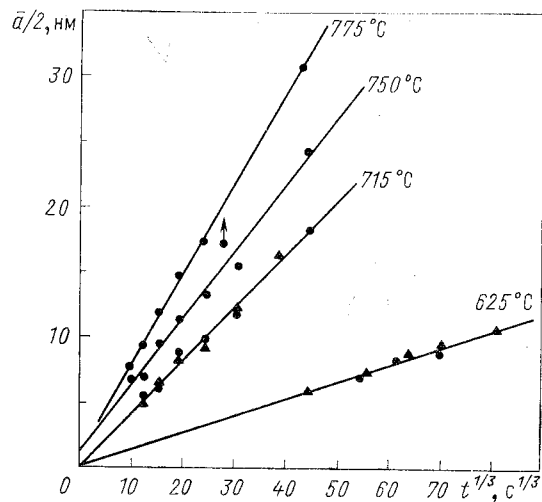


Рис. 4.26. Типичные экспериментальные данные о росте частиц.

Показана линейная зависимость размера частиц ( $\bar{a}/2$  для кубических частиц) от корня кубического из продолжительности отжига для  $\gamma'$ -выделений в сплавах Ni—Al:  $\blacktriangle$  — 6,35 мас.% Al;  $\bullet$  — 6,71 мас.% Al [24]

железе значение  $\sigma$  несколько больше ожидаемого, а для марганца в магнии [467] — в 100 раз меньше. Смит [467] предположил, что лучшим объяснением этих результатов может быть активизация реакции на границе раздела как контролирующего механизма ( $r^2 \propto t$ ), но полученные им графики не подтверждают этого предположения (правда, пока не будет точных и полных данных, различия между проявлениями различных степенных законов установить довольно трудно). Тем не менее результаты Смита объясняют некоторые факты незначительного торможения приграничных процессов (т. е.  $D/rK$  может быть порядка единицы, следовательно, как диффузионные, так и приграничные процессы могут давать вклад в скорость роста выделений).

Полученные ранее данные по кинетике роста выделений  $Fe_3C$  в  $\alpha$ -железе при 700° С [49],  $Al_2O_3$  — в никеле [180] (результаты ра-

боты рассмотрены в [409]),  $UAl_2$  — в  $\beta$ -уране [466] подтверждают этот же степенной закон, но для роста, контролируемого диффузией. Однако наиболее полные данные для оценки энергии границ раздела имеются лишь для  $Fe_3C$ . Чтобы выполнить такую оценку, учли парную диффузию двух видов атомов [409, 410]. Коэффициент диффузии углерода в  $\alpha$ -железе довольно высок ( $9 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с), в то время как коэффициент самодиффузии  $\alpha$ -железа составляет при 700° С  $6 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup>/с, но рост выделений требует, чтобы изменение объема при реакции  $Fe_3C \rightleftharpoons 3Fe + C$  соответствовало как росту, так и распаду выделений, для чего необходим некоторый поток атомов железа, сопутствующий потоку атомов углерода.

Ориани [409, 410] вычислил эффективный коэффициент диффузии ( $D_e = 6 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с). Использование этого значения при расчете энергии границы раздела  $\alpha$  - Fe/ $Fe_3C$  дает  $\sigma \approx 1$  Дж/м<sup>2</sup>, что близко к табличному значению (см. табл. 4.2). Применение другого метода расчета коэффициента парной диффузии [348] привело к снижению значения  $\sigma$  до 0,7 Дж/м<sup>2</sup>. При использовании немодифицированного коэффициента диффузии углерода в  $\alpha$ -железе вычисленная скорость роста больше наблюдаемой при 700° С в 1000 раз. Идея парной диффузии была подвергнута критике в работе [77], авторы которой предполагают, что эффективное снижение коэффициента диффузии может быть вызвано присутствием медленно диффундирующих атомов третьего элемента, растворенного преимущественно в  $Fe_3C$  (см. п. 4.6.4).

Другие исследователи обнаружили, что кинетика роста описывается степенным законом для контролируемого диффузией роста выделений  $Fe_3C$  в  $\alpha$ -железе [84, 451], пластинчатых выделений  $\Theta'$  и  $\Theta''$  в системах Al — Si с примесью кадмия [86]. В работах [84, 451] измерения не проводили, а в работе [86] получены завышенные значения энергии поверхности раздела в сплаве Al — Si. Энергия некогерентной границы  $\Theta'$ -дисков достигала абсурдного значения 100 Дж/м<sup>2</sup>, хотя энергия некогерентной границы  $\Theta''$ -дисков была равна 1,5 Дж/м<sup>2</sup>, а когерентной — только 0,06 Дж/м<sup>2</sup>; последние значения более реальны. Бойд и Никольсон [86] на основе данных по росту выделений показали также, что за первоначально быстрым ростом, который дает абсурдно высокую величину  $\sigma$ , после почти 200 ч отжига при 200° С следует внезапный переход к более медленному росту, но они не нашли объяснения этому интересному явлению (см. п. 4.6.6). В системе Al — Si анизотропия формы выделения была очень высокой (см. рис. 4.18). Для  $\Theta''$ -выделений отношение диаметра к толщине было равно 25, в то время как для  $\Theta'$  — только 40. Как уже упоминалось, такая анизотропия может свидетельствовать о крайне важной роли структурного соответствия двух кристаллических решеток при определении энергии границы раздела. Возможно, что эти виды анизотропии отражают не равновесные условия теоремы Вульфа, а наличие для роста некоторого барьера [3], но это маловероятно, так как наблюдается *очень быстрый рост выделений*, а существование приграничного барьера замедлило бы про-

цесс и дало бы другую степенную зависимость. Бойд и Никольсон [86] рассчитали влияние упругой деформации на равновесную форму выделений; оказалось, что влияние упругой деформации на анизотропию преувеличено, так как при увеличении отношения диаметра к толщине упругая энергия снижается [190]. Можно предположить, что для выделений, размеры которых малы (например, выделения, исследованные в работе [86]), доминирует поверхностный эффект, в результате чего возникает равновесная форма Вульфа, а для выделений, размеры которых больше, объемный эффект упругой деформации увеличивает анизотропию формы выделения.

Пока известны лишь два примера из кинетики роста выделений, когда для роста, контролируемого реакцией на границе, имел место степенной закон ( $r^2$ ). В работе [450] с помощью автоионной микроскопии изучали рост очень мелких выделений (радиусом порядка нескольких нанометров)  $V_4C_3$  в матрице  $\alpha$ -железа, контролируемый приграничными процессами [70, 159], т. е. выделения формировались на движущихся межфазных границах  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железа. Результаты хорошо соответствовали квадратичной кинетике ( $r^2$ ), а полученное значение энергии активации равнялось 47 ккал/моль, что меньше предполагаемого значения для случая объемной диффузии медленно диффундирующего ванадия в  $\alpha$ -железе и соответствует случаю его зернограничной диффузии (было сделано допущение, что активированный перенос атомов через границу раздела матрица — выделение аналогичен переносу атомов вдоль межзеренной границы в процессе зернограничной диффузии). При определении энергии активации не учитывали возможность изменения растворимости  $V_4C_3$  в зависимости от температуры: растворимость, по видимому, увеличивается с повышением температуры, и поэтому уточненное значение энергии активации подвижности поверхностей раздела должно быть меньше, чем 47 ккал/моль.

В работе [533] для наблюдения за ростом мелких выделений золота в сплаве Fe — Au, закаленном и состаренном обычным путем, тоже использовали автоионный микроскоп; снова была обнаружена квадратичная кинетика роста ( $r^2$ ), а энергия активации всего процесса роста составила примерно половину значения, предполагаемого для диффузии золота в железе. В обеих работах очень высокое разрешение микроскопов позволило изучать скорость роста очень мелких выделений (1—40 нм), т. е. в условиях, когда контролирующим механизмом являются приграничные процессы ( $D/rK \gg 1$ ) и  $K$  имеет соответствующее значение. К таким результатам приводили не все исследования роста мелких выделений в железе, выполненные на автоионных микроскопах. Было найдено [451], что мелкодисперсные выделения  $Fe_3Si$  в системе Fe — Ti—Si растут по кинетике  $r^3 \propto t$ , т. е. когда контролирующим процессом является объемная диффузия. Более того, в работе [192] методом автоионной микроскопии также был обнаружен диффузионный механизм роста мелких когерентных выделений в никелевых сплавах.

Из этих и других, не приводимых здесь работ, посвященных росту выделений, следует четкий вывод — в подавляющем большинстве случаев кинетика роста контролируется объемной *диффузией*, а ход процесса не лимитирован подвижностью межфазовых границ. Если это заключение верно, то начальный рост выделений из пересыщенного твердого раствора должен также проходить по *диффузионному* механизму и не зависеть от подвижности границ (см. разд. 2.4). Это заключение подтверждается и результатами анализа конкурирующей природы выделений в весьма пересыщенных растворах: формируются именно те метастабильные выделения, которые возникают и растут *наибыстрейшим* образом; любые выделения, границы раздела которых сравнительно мало подвижны, были бы в наименее выгодном положении по сравнению с любыми выделениями, имеющими более подвижные границы раздела. Существенно, что одно из исключений из этого правила — выделения  $V_4C_3$  — укрупнились первоначально в другой среде — на межфазной границе  $\gamma/\alpha$ , а не в  $\alpha$ -матрице железа, где, судя по кинетике роста, контролирующим механизмом является реакция на границе раздела.

Выводы, указывающие на объемную диффузию как контролирующий механизм (т. е. пограничные барьеры для роста отсутствуют), сильно противоречат гипотезе Ааронсона [3, 5], которая объясняет морфологию несферических выделений в структуре Видманштетта (разд. 1.3, п. 2.3.3). Гипотеза Ааронсона заключается в том, что когерентные и полукogerентные поверхности раздела *менее подвижны*, чем некогерентные, поэтому скорости миграции различных частей границы раздела выделение — матрица должны быть *различными* (если они имеют различные кристаллические структуры, как, например,  $\alpha$ -Fe/ $\gamma$ -Fe), и это приводит к известным структурам Видманштетта. Эти структуры *качественно* напоминают равновесные формы, в которых когерентная часть границы раздела чаще занята межзеренной границей, чем это было бы в случае сферических выделений.

Анализ процессов роста наводит на мысль о том, что гипотеза об изменении форм выделений в структуре Видманштетта не является *универсально справедливой*. Более того, в случаях, когда кинетику движения границы раздела либо наблюдают ( $V_4C_3$  и золото в  $\alpha$ -Fe [450, 451]), либо предполагают (выделения марганца в матрице Mg [467]), в структурах Видманштетта, эта гипотеза не подтверждается. Аналогичное замечание относится к тем случаям, когда возможна полная когерентность по всей площади выделений, поскольку обе фазы при этом имеют различные структуры. Никольсон [405] первым обнаружил это противоречие между данными кинетики роста и гипотезой Ааронсона и, не привлекая дополнительной гипотезы о неподвижности когерентных или полукogerентных границ раздела, предположил, что видманштеттовы структуры связаны с равновесными формами через *энергию* поверхностей раздела непосредственно.

Причины такого противоречия между представлениями о подвижности границ раздела по механизму Оствальда и по теории выделения пока не выяснены; по-видимому, для этого потребуются большая экспериментальная работа. Перспективным было бы комплексное изучение и выделений, и кинетики роста в одной и той же системе, возможно в такой, где отсутствуют признаки подвижности межфазовых границ в ходе роста. Тем не менее значения подвижности межфазовых границ  $K$  пока не измерены.

Из этих результатов следуют два важных вывода: во-первых, существующие к настоящему времени теории в основном хорошо согласуются с практикой; во-вторых, в большинстве исследованных систем самым медленным контролирующим рост механизм является объемная диффузия.

#### 4.6.2. Кинетика роста выделений в условиях ускоренной диффузии по субграницам

В ряде исследований, посвященных росту выделений, например [49, 466], было показано, что при низкой температуре кинетика роста описывается уравнением  $r^n \propto t$ , где  $n > 3$ . Для роста выделений цементита в закаленной и отпущенной стали, где после распада мартенсита предполагается наличие развитой сети малоугло-

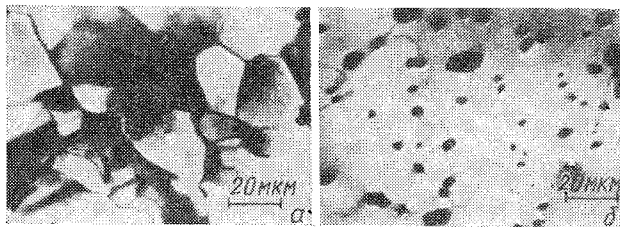


Рис. 4.27. Микрофотографии структуры стали с содержанием углерода 0,21 мас. %:

*a* — после закалки и отпуска при 973 К в течение 10 ч; *b* — после отпуска в течение 1 ч, рекристаллизации после холодного обжатия на 27% и отжига при 973 К в течение 4 ч. Структура *a*, как полагают, обеспечивает более быстрый рост карбидных частиц (см. рис. 4.28) [481]

вых границ, при 500° С  $n \approx 5$  [49], а при 700° С значение  $n$  равно или превышает 4, если контролирующим механизмом является диффузия по дислокационным трубкам (граничная диффузия), и изменяется до 3 при доминировании объемной диффузии. Аналогичным образом для выделений  $UAl_2$  в  $\alpha$ -уране, где матрица имеет субзеренную структуру с размерами субзерен порядка 3 мкм, при 590° С  $n \approx 5$ , при 655° С  $n$  снижается до 4, а при более высокой температуре, где существует уже матрица  $\beta$ -урана — до 3 [466]. В некоторых других работах [390, 391, 481] также обнаружили значитель-

ный вклад диффузии по субграницам при росте выделений карбидов в сталях после закалки и отпуска. В этих работах показано, что если имеющаяся после закалки и отпуска структура малоугловых границ ликвидируется при рекристаллизации, то скорость роста выделений заметно снижается (рис. 4.27, 4.28). Кроме того, предварительное деформирование, восстанавливающее дислокационную субструктуру, снова увеличивало скорость роста выделений, а ползучесть, происходящая одновременно с наблюдаемым ростом выделений, увеличивала скорость роста на три порядка [390].

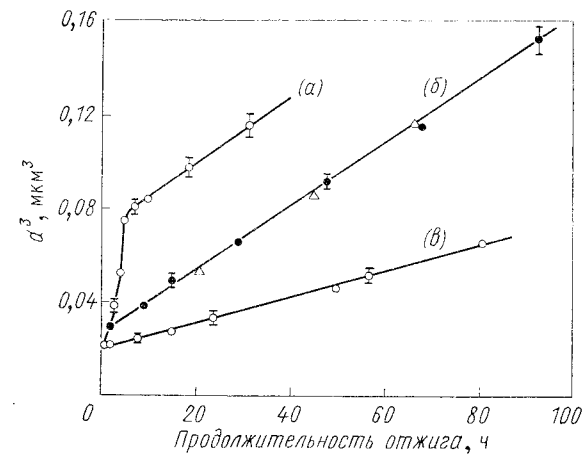


Рис. 4.28. Влияние субструктуры, представленной на рис. 4.27, на рост карбидных выделений в стали с 0,21 мас. % углерода:

*a* — закаленной и отпущенной; *b* — рекристаллизованной; *c* — рекристаллизованной, а затем деформированной (○ — после ползучести, ● — рекристаллизованная матрица, △ — после отпуска в течение 1 ч при 700° С). На графике изображена зависимость куба среднего диаметра частиц от продолжительности отжига при 700° С. Обратите внимание на линейную зависимость роста от продолжительности отжига выделений в рекристаллизованном материале, лишенном субструктуры [481]

Аналогичные результаты были получены в работе [176], где малоугловые границы, введенные в структуру сплава Al — Cu холодным деформированием, вызвали заметное увеличение скорости роста  $\Theta$ -выделений ( $Al_2Cu$ ). Ни в одной из этих работ не делалось попытки привести результаты в соответствие с соотношением  $r^n \propto t$  при  $n > 3$ , и не было опубликовано ни одной работы, где авторы пытались бы досконально проверить достоверность представлений о роли субструктуры в ускорении диффузии. Таким образом, вновь выявлена область, где необходимы тщательно подготовленные эксперименты. Тем не менее следует отметить, что описанные представления успешно применяются для качественного анализа влияния эффектов структуры на кинетику роста выделений.

#### 4.6.3. Рост выделений типа $Ni_3X$ в бинарных никелевых сплавах

Названные сплавы интересны в научном плане и являются основой для более сложных сплавов, используемых в качестве жаропрочных материалов для газовых турбин. В дополнение к первым работам [30, 31] проведены многочисленные исследования, которые рассмотрены в обзоре [434], а также выполнены наблюдения ранних стадий роста выделений с помощью автономного микроскопа [192]. Во всех этих работах результаты точно соответствуют закону  $r^3 \propto t$ , причем получены низкие значения энергии границы раздела  $Ni_3X(\gamma')/Ni(\alpha)$  ( $\sigma = 0,01 \div 0,03$  Дж/м<sup>2</sup>), как предполагалось ранее на основании хорошего соответствия упорядоченных и неупорядоченных г. ц. к.-фаз (см. табл. 4.2). Несовпадение решеток в этих сплавах

$$\delta = (a_{\gamma'} - a_{\alpha})/a_{\gamma'}$$

изменяется от 0% для сплава Ni—Cr—Al [238] до 0,9% для сплавов Ni—Ti [25].

Арделл в серии работ [22—25] показал, что малые изменения средней растворимости  $C_{\bar{r}}$ , обусловленные изменением величины  $\bar{r}$ , могут быть довольно точно определены в процессе роста выделений измерением температуры Кюри ферромагнитной никелевой матрицы. Комбинация прямых и независимых измерений среднего размера частиц и среднего состава матрицы в процессе контролируемого диффузией роста выделений [22] позволяет независимо определить значения  $\sigma$  и  $D$ , и тогда предсказания модели роста выделений могут быть тщательно проверены. Из этих результатов следует два важных вывода:

- 1) модель хорошо описывает процесс роста;
- 2) значения коэффициентов диффузии для сплавов Ni—Al [24] и Ni—Ti [25], определенные экспериментально, отличаются от значений, полученных расчетными методами, в 2 раза для сплава Ni—Al и в 1,5 раза для сплава Ni—Ti; в то же время для сплава Ni—Si они отличаются более чем в 20 раз. Однако использование для расчета роста когерентных выделений соотношения Ли и др. [348], справедливого для диффузии преимущественно по объему зерна, снижает это различие до 2 раз.

Из этих результатов следует, что значения  $\sigma$ , рассчитанные из экспериментальных данных, могут отличаться от истинных в 2 и более раз, если коэффициент диффузии, контролирующий рост выделений, нельзя определить независимо.

#### 4.6.4. Удельный объем частиц и их распределение по размерам

В целом ряде рассмотренных выше экспериментов были построены распределения частиц по их размерам, но почти нигде не было точного совпадения полученных значений с вычисленными по теории, не учитывающей влияния конечного удельного объема выде-

лений. Отклонения от теории были всегда в сторону большего разброса по величине  $r/\bar{r}$  (например, [84]; рис. 4.29). Наибольшие отклонения были получены [86] в тех случаях, когда максимальные значения  $\bar{r}/r$  составляли приблизительно 2,8 для  $\Theta'$ - и 2,0 для  $\Theta''$ -выделений, а не 1,5, как предполагалось. Такие отклонения наблюдали в системах, в которых рост протекал много быстрее, чем предсказывала теория. Направление отклонения полученных распределений от расчетных во всех случаях соответствовало результатам анализа Арделла [26], проведенного с учетом конечного удельного объема выделений, однако маловероятно, что это единственное объяснение эффекта, так как роль удельного объема была идентифицирована [26] лишь в рамках одной системы Cu—Co [350]. В хорошо изученных никелевых сплавах не обнаружено ускорения роста выделений с увеличением их удельного объема, даже для выделений с удельным объемом 60% [26, 124]. Растоги и Арделл [434] показали, что несовпадение форм экспериментального и теоретического распределений частиц по их размерам в системе Ni— $\gamma'$ -выделения коррелирует с параметром несовпадения  $\delta$ , причем у систем с наименьшим значением  $\delta$  распределение частиц по их размерам ближе всего к теоретическому.

Наиболее заметным образом эффект удельного объема должен сказываться на скорости роста выделений [см., например, соотношение (4.186)], особенно при больших удельных объемах. Удовлетворительная идентификация этого явления только в одной системе до сих пор вызывает сомнения в достаточности поправки Арделла, хотя вообще-то неясно, почему модифицированная теорема Арделла может быть неверна [124], даже если эффект и не имеет общего характера.

#### 4.6.5. Некоторые применения теории роста выделений

Такие параметры, как энергия межфазовой границы  $\sigma$  и растворимость  $C_{\alpha}$ , непосредственно контролируют скорость роста выделений при всем многообразии механизмов роста. Наряду с ними активную роль играет также коэффициент диффузии  $D$ , за исключением тех редких случаев, когда рост выделений контролируется

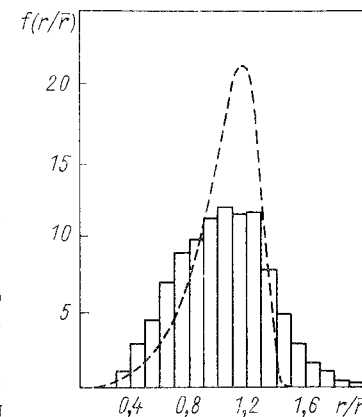


Рис. 4.29. Экспериментальные данные о распределении выделений  $Fe_3Si$  в  $\alpha$ -Fe при  $700^\circ C$  по приведенным радиусам  $r/\bar{r}$  после продолжительного роста, контролируемого диффузией. Продолжительность отжига 312 ч;  $\bar{r} = 87,7$  нм. Пунктирной линией изображено теоретическое распределение при предельно низком значении удельного объема ( $f_v \rightarrow 0$ ) [84]



реакцией на межфазовой границе. Поэтому можно предположить, что жаропрочные сплавы, где рост нужно подавлять, должны иметь низкие значения  $\sigma$ ,  $C_\infty$  или  $D$ . Это предположение, действительно, находит свое отражение в различных видах жаропрочных материалов, хотя эти материалы были разработаны прежде, чем было достигнуто полное понимание механизмов роста выделений.

#### Низкая энергия межфазовых границ

*Нимоники.* Как уже показано, системы типа Ni—Ni<sub>3</sub>X имеют исключительно низкие значения  $\sigma$  ( $\sigma \approx 0,02$  Дж/м<sup>2</sup>), и поэтому можно ожидать, что при высокой температуре они сохранят свою тонкую структуру. Правильность такого представления в достаточной мере подтверждена успешным применением этих материалов в газовых турбинах, работающих при высокой температуре (например, [160]). Процесс упрочнения во многом основан на упорядоченном характере выделений, обусловливающим попарное движение дислокаций, но для развития упрочнения требуются мелкодисперсность и большой удельный объем упорядоченной Ni<sub>3</sub>X-фазы. Представляет интерес сделанный недавно вывод — оптимальное сопротивление ползучести для этой группы сплавов наблюдается при идеальном совпадении решеток на межфазовых границах [382]. Снижение несовпадения решеток на межфазовой границе от 0,2% до 0 увеличивает долговечность образца в 50 раз. Поскольку упругие деформации не могут непосредственно воздействовать на процесс роста выделений — упругая энергия зависит от удельного объема выделений, но не зависит от площади межфазовых границ [405], — то сначала кажется несерьезным возможное объяснение, которое заключается в том, что сплавы с большим несовпадением решеток фаз в процессе ползучести накапливают на межфазовых границах дислокации [516], а получающиеся в результате полугогерентные выделения растут намного быстрее [405]. Этот механизм уже обсуждался в п. 2.3.4. В работе [161] рассматривали сплав, в котором разрушение в процессе ползучести начинается рано несмотря на хорошие показатели прочих механических характеристик. Этот сплав показал высокую термическую стабильность выделений в ненапряженных головках образца, но в напряженной рабочей части образца термическая стабильность выделений была низкой — несовпадение решеток на межфазовых границах в этом сплаве достигало 0,2%. Создан новый сплав (Форд 406), в котором получен 60%-ный удельный объем выделений и достигнуто полное кристаллографическое соответствие фаз. Для этого сплава характерно очень высокое сопротивление ползучести [161].

*Материалы, содержащие диспергированные малорастворимые окислы.* Растворимость в металлах окислов, таких, как окись алюминия, чрезвычайно низка, и поэтому дисперсию окиси алюминия нельзя получить старением. Мелкодисперсное распределение частиц можно получить другими методами, например порошковой ме-

таллургией (иногда в сочетании с внутренним окислением [9]). Низкая растворимость окисла должна обеспечить довольно значительное сопротивление росту, и мелкодисперсные выделения, действительно, сохраняют необходимые механические свойства до очень высокой температуры [83, 230].

Такие сплавы часто устойчивы к росту выделений и рекристаллизации матрицы, даже если в результате холодной деформации возникает развитая субструктура; механические свойства в этом случае отражают вклад и дисперсной фазы, и субструктуры. Стабильность микроструктуры в целом определяется, главным образом, устойчивостью дисперсной фазы. Этот принцип был впервые использован в производстве вольфрама (применяемого в нитях накаливания) и никеля, упрочненных диспергированной окисью тория [249]. Недавно было показано [199], что частицы окиси тория в никелевых сплавах растут с очень низкой скоростью, характерной для выделений малорастворимых окислов, рост которых контролируется диффузией. Растворимость при 1350° С составила только  $5 \cdot 10^{-2}$  мас. %, а коэффициенты диффузии тория — лишь  $5 \cdot 10^{-16}$  м<sup>2</sup>/с; средний размер частиц после 200 ч выдержки при температуре  $0,94 T_m$  составил всего 60 нм.

По аналогичному принципу создан еще один жаропрочный сплав на базе системы Fe—Al [305, 487, 496]. Его получают высокоскоростным охлаждением из однородного расплава в твердое состояние с крайне ограниченной растворимостью (см. разд. 2.5). В алюминиевой матрице формируется мелкодисперсная малорастворимая интерметаллическая фаза, которая имеет высокую стабильность и служит отличным средством повышения жаропрочности.

В работе [226] рассмотрены другие жаропрочные материалы, в основе создания которых заложены эти же принципы.

*Низкий коэффициент диффузии.* Мелкодисперсные карбиды железа в стали после отпуска растут, по-видимому, довольно быстро вследствие высокого коэффициента диффузии углерода в железе, хотя, как уже упоминалось, эффекты парной диффузии могут несколько ограничить скорость роста. В сплавах железа, где третьим компонентом является элемент, сегрегирующий преимущественно в карбидных фазах (например, Cr, Mo и т. п.), для роста карбида необходима диффузия и углерода, и этого третьего элемента, который, будучи элементом замещения, имеет более низкую диффузионную подвижность. В обзоре экспериментальных данных [77] показана еще одна возможность существенного снижения скорости роста выделений. (Фактически в работе предполагали, что присутствие следов примесей в квазибинарных сплавах, рассмотренных в работе [49], само по себе вызывало, по-видимому, достаточное снижение скорости роста, так что становилась излишней поправка на эффект парной диффузии, необходимая, по мнению Ориани и Ли [348, 410], для компенсации объемных изменений). По-видимому, два фактора вызывают замедление роста выделений Fe<sub>3</sub>C в  $\alpha$ -Fe до скорости, меньшей предсказанной по теории роста,

контролируемого диффузией углерода. Это — влияние замещающих элементов и объемного изменения на переход атомов железа в раствор или их выделение в составе карбидов. Можно предположить, что от концентрации и подвижности третьего элемента в растворе будет зависеть и определяющий фактор.

Очень медленный рост выделений окиси тория в никеле [199], о чем упоминалось в предыдущем разделе, частично обусловлен низким значением коэффициента диффузии тория.

При высоких концентрациях карбидообразующего элемента в стали появляется дополнительный фактор, поскольку возникают более стабильные карбидные структуры, преимущество которых кроме низкой диффузионной подвижности будет и более низкая растворимость. Вот почему низколегированные стали, которые используют при средней температуре в соответствии с их хорошим сопротивлением ползучести, неизменно содержат добавки таких активных карбидообразующих элементов.

#### 4.6.6. Системы, устойчивые к росту выделений

Известно несколько случаев [204, 511], когда очень мелкая дисперсия когерентных упорядоченных выделений подавляет их рост. Такое явление обнаружено, например, в сплавах железа, содержащих от 5 до 9 ат. % алюминия, в которых выделяется упорядоченная фаза  $Fe_3Al$ . Как определили Уорлимонт и Томас [511], в сплаве железа с 15 ат. % алюминия, микроструктура которого заметно не изменялась даже после длительного отжига, радиус частиц был меньше 10 нм, а плотность выделений составила  $10^{23}$   $1/m^3$ . При электронномикроскопических наблюдениях мелких когерентных выделений могут наблюдаться так называемые «твидовые» структуры, о которых сообщалось в работах [196, 258, 485].

Аубауэр [37] попытался объяснить тот удивительный факт, что такие мелкодисперсные выделения, по-видимому, стабильны. Его подход основан на том, что когерентная межфазовая граница между двумя упорядоченными выделениями и неупорядоченной матрицей может быть диффузной [111], т. е. расширенной до размеров оболочки толщиной  $T_r \approx 1$  нм (несколько межатомных расстояний) (рис. 4.30). Это предположение о диффузной межфазовой границе подтверждается экспериментальным наблюдением за поведением структуры сплавов типа  $Cu-Ni-Fe$ , которые для создания в медной матрице очень мелких магнитных выделений подвергались спинодальному распаду. Магнитные свойства этих сплавов убедительно подтверждают тот факт, что значительная доля выделений имеет неоднородный состав и, как следствие, постоянную температуру Кюри [331]. К такому же заключению о межфазовых границах упорядоченных выделений  $Ni_3Al$  в сплавах типа  $Ni-Cu-Al$  на основе электронно-микроскопических наблюдений дислокационной структуры пришли Глейтер и Хорнбоген [217]. Из их выводов следует, что степень упорядочения от центра

выделения к периферии снижается медленно, а в слое приграничной сферы — быстро.

Допуская в рамках этой модели, что толщина слоя  $T_r$  постоянна и не зависит от радиуса частицы  $r$ , можно легко показать, что отношение массы вещества в частице к массе материала слоя с ростом радиуса *увеличивается*. Ядро выделения имеет структуру, отличную от матричной, и, следовательно, другой атомный объем, тогда как в зоне приграничного слоя атомные объемы и структура непрерывно изменяются, приближаясь к матричным. Поэтому при увеличении среднего радиуса выделений возрастает и упругое искажение решетки, вызванное общим отличием атомных объемов когерентных выделений и матрицы. В соответствии с этим по мере

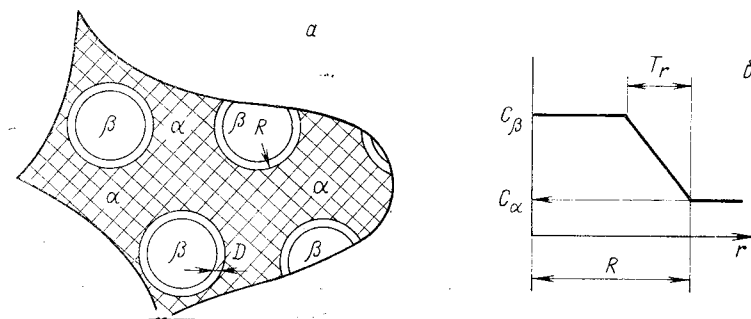


Рис. 4.30. Модель, принятая Аубауэром для объяснения сопротивления росту некоторых когерентных упорядоченных  $\beta$ -выделений в  $\alpha$ -матрице (а) (вокруг каждого выделения есть слой толщиной  $T_r$ , в котором порядок и состав изменяются до матричных значений); постулированное изменение концентрации вокруг  $\beta$ -выделения [37, 38] (б)

увеличения размеров частицы упругая энергия растет как  $(\Delta V)^2$ . Однако в процессе роста выделений площадь их поверхности и, следовательно, поверхностная энергия уменьшаются.

Аубауэр [37, 38] показал, что при достаточно низких значениях  $\sigma/\epsilon T_r$ , где  $\epsilon$  — упругая деформация, можно достичь минимального значения энергии, усиливая тем самым сопротивление микроструктуры дальнейшему росту выделений; величина  $r$  при этом может быть очень малой. Ясно, что это возможно только при низких значениях поверхностной энергии, при наличии приграничного слоя конечной толщины  $T_r$  и значительных упругих смещений. Применение этой теории к системе  $Fe-Al$  показывает хорошее совпадение с экспериментальными данными [38], но это совпадение зависит от того, насколько справедливо предположение о неизменности толщины ( $\approx 1$  нм) приграничного слоя. Однако, когда Хоппер и Ульманн [279] при расчете роста выделений применили теорию диффузных межфазовых границ Кана и Хильярда, им не удалось получить стабильного состояния, предсказанного Аубауэром.

Некоторые представления Аубауэра были подвергнуты критике, а именно его трактовка упругой энергии [198] и его анализ сферических выделений [387], которые если и были *стабильны по объему*, то оказывались *нестабильны по форме*, вплоть до образования дисков. Аубауэр и Уорлимонт [39] рассмотрели ряд таких замечаний и, тем не менее, высказались в пользу представлений Аубауэра. В работе [93] был предложен еще один способ стабилизации микроструктуры, состоящей из дисперсии малых частиц. Авторы рассмотрели когерентные выделения с искаженной решеткой, которые уже достигли предполагаемой дискообразной формы [например,

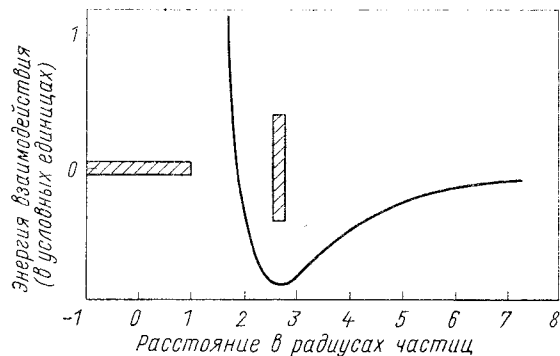


Рис. 4.31. Зависимость энергии упругого взаимодействия двух пластинчатых выделений (расположенных, как показано на рисунке) от расстояния между ними. Выделения на рисунке находятся в положении с минимальной энергией [93]

$\Theta'$ -выделения в сплаве Al—Cu (см. рис. 4.18)]. Они отметили, что тетрагональные искажения таких дискообразных выделений могли бы уменьшиться, если бы соседние диски лежали под прямым углом по отношению друг к другу (рис. 4.31).

Упругая энергия структуры с двумя такими смежными дисками минимальна, если оба выделения одинаковы по размеру; в отличие от нее, поверхностная энергия для одинаковых выделений *максимальна*. С учетом того, что упругая энергия при постоянном удельном объеме  $f_V$  не зависит от размера выделений, в то время как поверхностная энергия по мере увеличения среднего размера выделений уменьшается, было показано [93], что стабильность дисперсии дискообразных выделений обеспечивается, как только радиус выделения  $r_0$  достигает предельного значения, заданного выражением

$$2r_0 = 5\sigma / (\mu\delta^2 f_V), \quad (4.22)$$

где  $\delta$  — коэффициент структурного несоответствия, а  $\mu$  — модуль сдвига матрицы. В г. ц. к.-структурах, где упругая энергия способ-

ствует образованию в плоскостях куба дискообразных выделений, возможно образование правильной решетки стабильных частиц в трех плоскостях  $\{100\}$ . Подставив в формулу (4.22) соответствующие значения параметров, Браун и сотр. [93] получили приемлемые значения  $2r_0 = 30$  нм для системы Cu—Be и других «твдировых» структур, 1 мкм — для  $\Theta$ -пластин, исследованных Бойдом и Никольсоном [86] (см. п. 4.6.1) и 0,3 мкм — для исследованных самими авторами никелевых сплавов с пластинчатыми выделениями. Также сообщалось, что в этих сплавах возможно некоторое уменьшение размеров стабильных выделений в зависимости от их удельного объема. В свете этих достижений рассмотренная модель [93] выглядит перспективнее модели Аубауэра.

Если бы ряд примеров стабильности выделений можно было продолжить, то возник бы набор потенциально ценных жаропрочных структур. Это действительно так (если теория Брауна и сотрудников верна), поскольку мелкие дискообразные выделения формируются легче, чем микроструктуры, предложенные Аубауэром.

Недавно был приведен [373] новый пример стабильности выделений в системе Cu—Co, где выделения прекращали рост, как только становились полукогерентными — это явление не предсказано ни одной из теорий, рассмотренных в этой главе. Наблюдение Ливингстоном [350] непрерывного роста выделений в этой системе проводилось, когда частицы еще не достигли критического радиуса (40 нм), найденного в работе [373].

#### 4.6.7. Общие выводы о росте выделений

Из сказанного выше следует, что:

- 1) современные теории в качественном отношении, по-видимому, приемлемы, но в ряде случаев имеются количественные расхождения, особенно заметные в тех случаях, например, когда удельный объем играет активную роль;
- 2) диффузия является контролирующим процессом почти во всех системах, за исключением случая очень мелких выделений карбида ванадия, возникающих в процессе межфазового осаждения, и случая мелких выделений золота в железе. Из этого следует, что большинство межфазовых границ подвижны;
- 3) наличие субструктуры ускоряет процесс роста, который может иногда идти по рассмотренным выше степенным законам, но систематического экспериментального изучения этого явления пока не проводилось;
- 4) условиями стабильности дисперсной системы являются низкие значения энергии межфазовых границ, растворимости и коэффициента диффузии;
- 5) в некоторых сплавах с заметным упругим несоответствием решеток может иметь место стабильное распределение выделений, устойчивых к росту, хотя причины этого пока не выяснены.

#### 4.7. СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАСТИНЧАТЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ СТРУКТУР

За последние десять лет проявился большой интерес к металлическим и неметаллическим композиционным материалам с одинаково ориентированными волокнами [254, 315, 316]. Среди множества способов получения металлических волокнистых композитов получил особое признание метод однонаправленного роста двухфазной эвтектической микроструктуры [253]. Процесс роста эвтектической структуры достаточно подробно проанализирован [270, 293] и поэтому здесь не рассматривается. Практический интерес к эвтектикам возникает в связи с существованием химического равновесия двух фаз, не подверженных химическому распаду; более того, они обладают прочной межфазовой связью, способной эффективно передавать нагрузку от фазы к фазе. Эвтектики также имеют высокую термическую стабильность [253], что обусловлено образованием низкоэнергетических межфазных структур, формирующихся в процессе затвердевания [270].

Тем не менее отметим, что не совсем ясно, как эти сильно вытянутые микроструктуры могут успешно противостоять распаду в условиях, когда композит, перестраиваясь в равновесную форму, стремится сократить площадь межфазовых границ.

##### 4.7.1. Столбчатые и волокнистые эвтектики

Распад столбчатых композитов, таких как, хорошо изученный  $Al-Al_3Ni$ , может идти тремя путями [142].

###### Рост по механизму Оствальда

Рост более массивных столбиков может происходить за счет столбиков более мелких. Уже показано [29, 142], что общий ход процесса очень похож на рассмотренный выше рост выделений по механизму Оствальда. Однако микроструктура с самого начала стабилизирована очень однородными столбиками с постоянным диаметром, возникшими в процессе эвтектоидного роста. Время, необходимое для того, чтобы в процессе роста сформировалось устойчивое распределение столбиков по радиусам, много больше продолжительности обычного роста выделений, так как полный набор размеров выделений можно ожидать только в конце процесса выделения фазы.

Как протекает конкурирующий рост в процессе предвыделения и роста выделений, показано в работе [311].

###### Нестабильность Рэлея

Рэлей [436] теоретически показал, что цилиндрический столбик жидкости распался бы в цепочку сферических капель с интервалом между ними  $9R$  ( $R$  — первоначальный радиус столбика). Причина заключается в неустойчивости такого столбика по отношению к любому синусоидальному возмущению радиуса с периодом синусои-

ды больше  $2\pi R$ . На рис. 4.32 на участках с минимальными радиусами  $R_2$  кривизна  $(1/R_1 + 1/R_2)$  может быть меньше, чем на участках с максимальным радиусом  $R_2$  (хотя  $1/R_2$  и больше, зато  $R_1$  принимает отрицательное значение — получается седлообразная конфигурация). Такое дробление цилиндрической струи на серию капель наблюдается в любом водяном фонтане или при медленном вы-

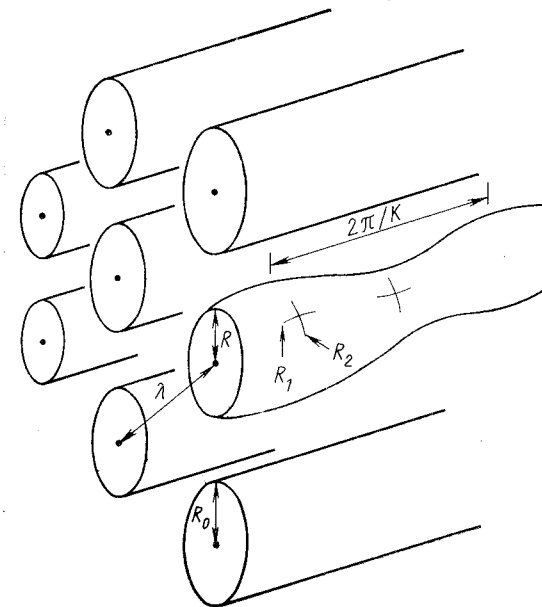


Рис. 4.32. Синусоидальные изменения радиуса  $R$  единичного стержня из множества неискаженных стержней.

Длина волны возмущения равна  $2\pi/K$ ,  $R_1$  и  $R_2$  — взаимно перпендикулярные радиусы кривизны [142]

текании струи из водопроводного крана. Показано [142], что кинетика этого процесса в твердой эвтектике осложняется вследствие диффузионного взаимодействия соседних столбиков; тем не менее в эвтектике также возможна перестройка стержня в ряд сферических образований.

Клайн предположил [142], что точки заострения на  $\sigma$ -диаграмме (столбик при этом получается огранным) повышают стойкость микроструктуры к начальному возмущению, если даже незначительная разориентировка плоскости поверхности и плоскости, соответствующей точке заострения, приводит к значительному увеличению поверхностной энергии (т. е.  $\partial\sigma/\partial\theta$  велика вблизи точки заострения). Таким образом, наличие точек заострения исключило бы неустойчивость Рэлея. К сожалению, анализ этого предположения не проводился.

Известно, что столбчатая фаза имеет дефекты, на которых ветвлением образуются дополнительные столбики; столбики ветвятся в процессе начального роста структурных компонент эвтектики (рис. 4.33). Развилка, как и следовало ожидать, заполняется крис-

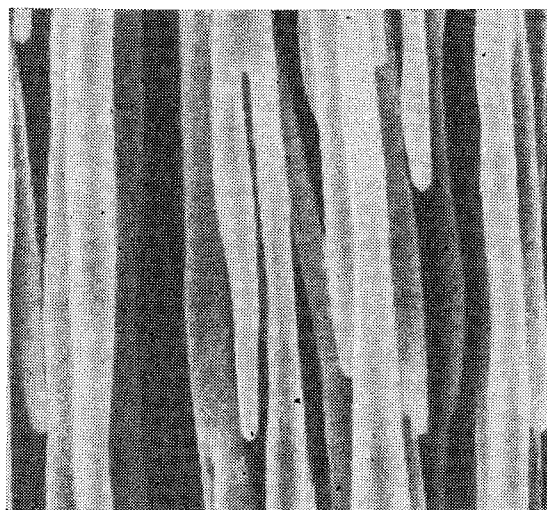


Рис. 4.33. На микрофотографии, выполненной на сканирующем электронном микроскопе, изображена эвтектика Ni—Al—Cr, из которой избирательным травлением удалена матрица (при этом выявились ветвящиеся стержни хрома).

Расположение окончаний ветвей и мест разветвления указывает направление роста, в данном случае — сверху вниз. Увеличение  $\times 8600$  [142]

таллизирующимся веществом (т. е. мигрирует в направлении роста), а ответвление уменьшается в размерах (рис. 4.34). Это происходит вследствие того, что кривизна ( $1/R_1 + 1/R_2$ ) максимальна на ответвлении и минимальна на развилке ( $R_2$  имеет там отрицательное значение). Кинетическая теория этого процесса изложена в работе [515].

#### 4.7.2. Пластинчатые эвтектики

В пластинчатых эвтектиках, таких, как Al—Al<sub>2</sub>Si, где присутствуют две пластинчатые фазы, ни один из двух рассмотренных механизмов дестабилизации не встречается. Это связано с отсутствием какой-либо кривизны у межфазовых поверхностей, что делает химический потенциал постоянным (за исключением кромок образ-

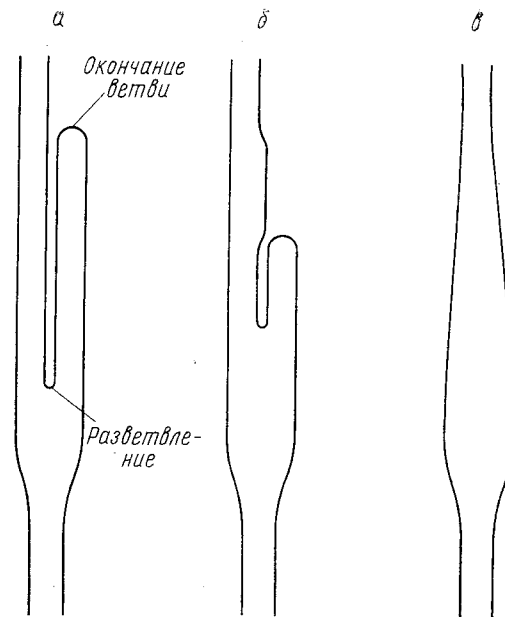


Рис. 4.34. Аннигиляция нестабильных дефектов в волокнистой эвтектике:

*a* — исходная геометрия дефектов; *b* — миграция дефектов друг к другу — ветвь укорачивается, утолщение под разветвлением растет вверх; *в* — аннигиляция двух противоположных дефектов с образованием утолщения [142]

ца, где межфазовые границы выходят на поверхность). Всякое нарушение на плоской межфазовой границе, как и следовало предполагать, залечивается по механизму Муллинза для внешних поверхностей [394].

Процесс миграции дефектов микроструктуры рассмотрен в работе [224]; это, по-видимому, единственный механизм дестабилизации пластинчатых эвтектик.

#### 4.7.3. Экспериментальные наблюдения роста составляющих эвтектической микроструктуры со столбчатой морфологией

Эвтектика Al—Ni изучена несколькими исследователями. Показано [61], что тщательно выращенная эвтектика сохраняла свою морфологию и прочность после длительных отжигов при температуре вблизи точки плавления. При этой же температуре по мере ускорения формирования структуры эвтектики из расплава наблюдалось увеличение просвета между включениями второй фазы, особенно в эвтектиках, первоначально имевших очень узкий просвет

между структурными составляющими. После отжига образцов при высокой температуре мельчайшие просветы увеличивались. Было высказано предположение, что стабильность частично обусловлена низкой энергией межфазовых границ алюминиевой матрицы и интерметаллидной волокнистой фазы. Джеффри и Чадвик [296] подвергли сомнению правильность этого предположения. Они выращи-

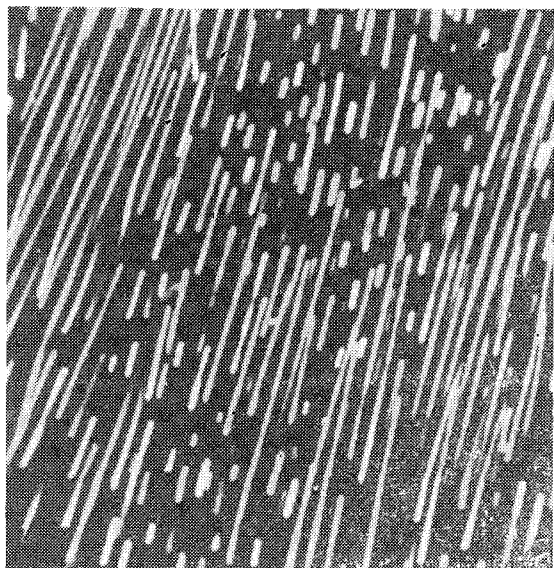


Рис. 4.35. На микрофотографии, выполненной на сканирующем электронном микроскопе, изображена однонаправленная затвердевшая эвтектика  $\text{NiAl}_3\text{—Al}$ , отожженная при 998 К в течение 2 ч. Заметны разрывы стержней  $\text{NiAl}_3$ , обусловленные продольными воздействиями. Такое поведение не характерно для большинства зерен. Увеличение  $\times 4900$  [400]

вали слитки эвтектики  $\text{Al—Ni}$  в виде «закругленного колена» и тем нарушали ориентационное соотношение между фазами, так как, хотя алюминий и сохранял ту же ориентацию (т. е. оставался монокристаллом), волокнистая  $\text{Al}_3\text{Ni}$ -фаза придерживалась постоянной оси роста  $\langle 010 \rangle$ . Этот материал слитка также сопротивлялся росту при всех ориентировках межфазовых границ. Показано [400], что в такой структуре действует не механизм Оствальда, а механизм морфологических нарушений, на основе которого авторы объясняют собственные результаты и результаты, полученные в работе [61]. Этот вывод подтвержден рядом доказательств. Данный бездефектный материал при тех же условиях, которые в материале с дефектной морфологией снижали плотность волокон на 60%, не показал заметного роста структурных составляющих. Высказано предположе-

ние [465], что причиной роста является миграция морфологических несовершенств.

Активная роль ориентации межфазовой границы [61] получила некоторое подтверждение в работе [400]. В произвольном зерне эвтектики наблюдалась быстрая дестабилизация типа дестабилизации Рэлея (рис. 4.35), приводившая к образованию очень коротких столбиков (неправильных сфер). Последнее нетипично в том смысле, что, как уже говорилось, в большинстве зерен столбчатая фаза сохраняла большее отношение длины столбиков к их диаметру и укрупнялась по механизму миграции дефектов. К сожалению, никакой информации об ориентировке нестабильных зерен нет, поэтому неизвестно, какая из переменных ориентировки основная. В то же время по результатам работы [296], в которой волокна фазы  $\text{Al}_3\text{Ni}$  имели постоянную ось и не обнаруживали дестабилизации Рэлея, а всегда представляли собой некруглые столбики неизменного поперечного сечения (т. е.  $\sigma$ -диаграмма имела точки заострения), высказано предположение, что рост волокон в направлении  $\langle 010 \rangle$  обеспечивает стабильность независимо от ориентации алюминиевой матрицы (граница раздела всегда соответствует направлению роста волокон). По-видимому, эти наблюдения до некоторой степени подтверждают предположение Клайна о том, что ограничение сдерживает дестабилизацию Рэлея. Примечательно, что дестабилизация Рэлея была обнаружена [371] в системе  $\text{Fe—FeS}$ , в которой между фазами нет ориентационной зависимости и не замечено ограничения, приводящего к появлению на  $\sigma$ -диаграмме точек заострения.

#### 4.7.4. Рост структурных составляющих пластинчатой эвтектики

При исследовании пластинчатой эвтектики  $\text{Al—Al}_2\text{Si}$  установлено [224], что на участках с хорошо развитой пластинчатой морфологией структура стабильна, но все участки непластинчатой структуры очень быстро растут. Наблюдения за микроструктурой подтвердили, что, как и предполагалось, растут только дефектные участки пластинчатой структуры (рис. 4.36). В пользу этого свидетельствуют и результаты по исследованию кинетики. По-видимому, они согласуются с теорией авторов, которые рассматривают рост за счет миграции дефектов, контролируемой диффузией.

#### 4.7.5. Влияние напряжения на стабильность микроструктуры эвтектики

При исследовании сопротивления ползучести ориентированных эвтектик  $\text{Al—Al}_3\text{Ni}$  [445] отмечено сопротивление росту структурных составляющих, что опровергает полученные ранее результаты [153]. При средней температуре (625 К) сфероидизацию не наблюдали даже на концах разорванных волокон вблизи поверхности разрыва, но при более высокой температуре (823 К) обнаружили некоторую сфероидизацию окончаний разорванных волокон. Такая де-

стабилизация была не причиной, а следствием разрыва. Другие исследователи [471] также получили перспективные результаты, подтверждающие стабильность структур в процессе высокотемпературной ползучести. Вместе с тем показано, что значительная пластическая деформация служит причиной последующего термического роста. После холодного деформирования эвтектики Al—Al<sub>3</sub>Ni более чем на 30—40% (что приводило к значительной волнообразности

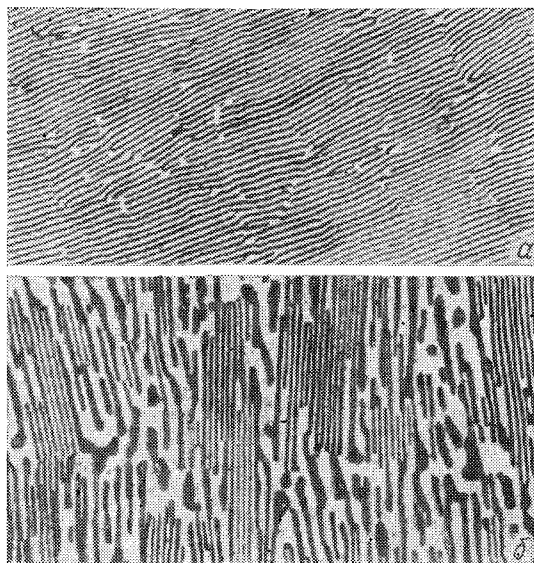


Рис. 4.36. Поперечное сечение пластинчатой эвтектики Al—Cu после однонаправленного затвердевания и длительных отжигов при 793 К:

*a* — в течение 14 ч (видны морфологические дефекты и перемычки, соединившие соседние пластинки); *b* — в течение 1200 ч (видны неизменившиеся области бездефектного материала, окруженные областями выросших и распавшихся пластинок). Увеличение  $\times 3200$  [224]

волокон) в ней происходила быстрая сфероидизация структуры [444], и микрофотографии убедительно демонстрировали дестабилизацию Рэлея. Образцы пластинчатой эвтектики Cd—Zn сжимали по нормали к направлению роста пластинок, при этом получались деформационные полосы сброса [471]. Последующий отжиг приводил к быстрой сфероидизации и коалесценции этих деформационных полос. В работе предложены два возможных объяснения. С одной стороны, появление полос сброса, возможно сопровождаемое рекристаллизацией, нарушало ориентационное соотношение между фазами и тем самым повышало энергию межфазовых границ (этот процесс также мог смещать межфазовую границу из положения, соот-

ветствующего точке заострения на  $\sigma$ -диаграмме, в котором действует член  $d\sigma/d\theta$ , препятствующий повороту плоскости); с другой стороны, появление полос сброса могло привести к разрушению пластин, поддерживая тем самым механизм миграции морфологических дефектов. Но так как система в исходном состоянии, по-видимому, имеет много дефектов, наиболее вероятным фактором, обуславливающим основное ускорение роста, является изменение ориентировки.



Рис. 4.37. Однонаправленно затвердевшая эвтектика Al—Al<sub>2</sub>Cu после высокотемпературной деформации растяжением:

*a* — при температуре деформирования 777 К в обеих фазах появляются полигонизованные зерна, увеличение  $\times 1000$ ; *b* — более поздняя стадия сфероидизации. Увеличение  $\times 1000$ ; *в* — трансмиссионная микрофотография материала, деформированного при 573 К, показывает, как субзеренные границы в Al<sub>2</sub>Cu вызывают образование канавок на фазовых границах, увеличение  $\times 20\,000$  [101]

Аналогичные результаты получены для пластинчатой эвтектики Al—Al<sub>2</sub>Cu [104] и пластинчатой эвтектоидной структуры в стали [129]. После деформирования при повышенной температуре в системе (Al—Cu) наблюдали локальную сфероидизацию структуры, связанную с малоугловыми полигонизованными границами (рис. 4.37), которые, образуя канавки на межфазовой границе Al/Al<sub>2</sub>Cu, обуславливали ее кривизну, что могло приводить к сфероидизации. Скорость сфероидизации структуры в образцах недеформированной стали возрастала после холодной деформации с последующим отжигом при 700° С в 100 раз, а после кручения при 700° С — в 10 000 раз. Сфероидизация эвтектоидного материала была явно гетерогенной (рис. 4.38). В обоих последних исследованиях сделано предположение, что ускоренная диффузия малоугловых границ вносит важный вклад в наблюдаемую сфероидизацию, но никаких прямых доказательств этого не предложено. В целом влияние деформации, по-видимому, сводится к тому, что деформация, особенно высокотемпературная, сфероидизирует стабильные ориентированные струк-

туры. Пока не выяснено, какой из возможных факторов определяющий, но, вероятнее всего, таким фактором служит нарушение ориентационного соотношения с низкой энергией — зафиксирована [101] полигонизация, приводившая к появлению канавок на межфазовых границах или к разрушению одной из фаз.

По-видимому микроструктура большинства эвтектоидов и эвтектик с межфазовыми поверхностями, возможно, ограниченными и имеющими низкую энергию, может укрупняться только при наличии морфологических дефектов. Скорее всего, тщательно выращенный

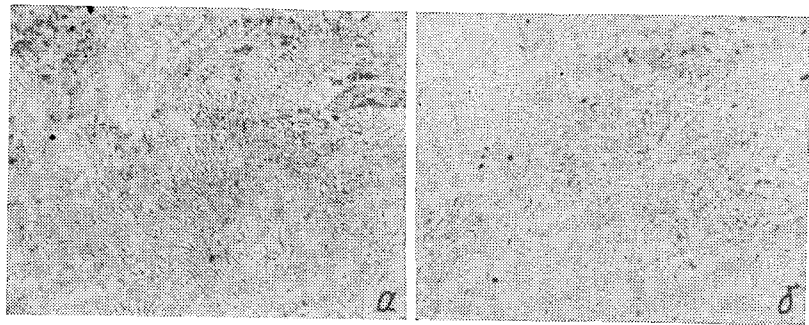


Рис. 4.38. Ускоренная сфероидизация эвтектоидных пластин в сплаве Fe — 0,8 мас. % С после холодной деформации:

*a* — вид искаженных пластин после сжатия на 50% при комнатной температуре; *b* — тот же материал, но после отжига при 973 К в течение 30 мин. Заметна гетерогенная природа сфероидизации в деформированном материале, видны области с сохранившейся морфологией и области с минимальными нарушениями. Увеличение  $\times 1000$  [129]

материал с малым количеством таких дефектов был бы действительно высокостабильным. Устойчивость ограниченных межфазовых поверхностей к дестабилизации Рэлея, вероятно, обусловлена анизотропией  $\sigma$  [142], которая повышает стабильность их равновесных форм; с другой стороны, миграция таких межфазовых границ затруднена [3].

Рассмотренные здесь качественные представления пока не получили хорошей количественной проверки. По-видимому, в ряде случаев [224, 400] для процесса сфероидизации уже найдены искомые кинетические зависимости (в отличие от ситуации, сложившейся при исследовании укрупнения выделений по механизму Оствальда), но пока нет точных экспериментальных подтверждений теорий, например теории расчета энергии межфазовых границ; также отсутствуют пока и более или менее надежные подтверждения внушающего доверие предположения о том, что наличие точек заострения на  $\sigma$ -диаграмме может повысить устойчивость межфазовой границы по отношению к возмущающим воздействиям. Более того, не было попыток применить идею Ааронсона о неподвижности полукогерентных межфазовых границ для решения проблемы стабильности пластинчатых и волокнистых микроструктур.

#### 4.7.6. Прерывистый рост поликристаллических пластинчатых структур

Недавно [351] был предложен еще один механизм роста пластинчатых микроструктур. На рис. 4.39 в сечении, перпендикулярном исходному направлению роста, показана эвтектоидная структура Co—Si. Процесс роста включений имеет место только на границах

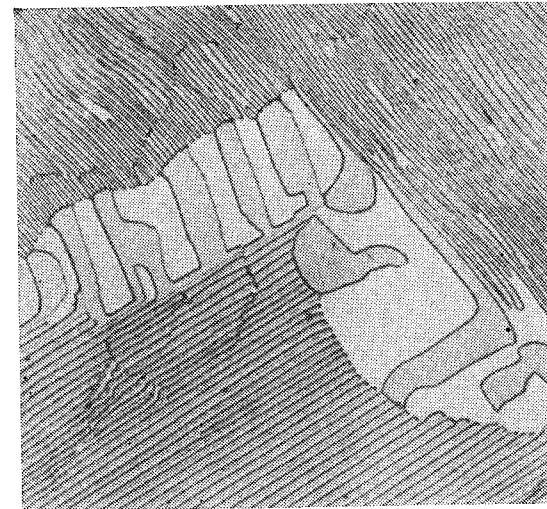


Рис. 4.39. Поперечное сечение однонаправленно выросшего поликристаллического эвтектоидного сплава Co—Si.

Видны последствия непрерывного роста после отжига при 1273 К в течение 96 ч. Миграция границ, обуславливающая нестабильность, выявлена только в серой фазе  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Зерно в левой нижней части проникало в зерно, расположенное выше, которое, в свою очередь, проникло в нижнее зерно справа — в обеих областях «вторжения» пластинки расположены перпендикулярно межзеренной границе. Размеры просветов между пластинками в областях вторжения значительно увеличились [351]

зерен и осуществляется их миграцией, причем рост включений происходит в растущих зернах и при наличии движущих сил реакции. Это напоминает *прерывистое выделение*, и явление поэтому было названо прерывистым ростом. Движение межфазовых границ происходит в те зерна, в которых пластинки расположены перпендикулярно к плоскости границы зерна (см. рис. 4.39). Ливингстон и Кан [351] рассматривали этот процесс, считая движущей силой реакции понижение энергии межфазовой границы, а контролирующим механизмом — диффузию по границам зерен. Их расчеты находятся в хорошем соответствии с их же наблюдениями за поведением трех эвтектоидных систем: Co—Si, Cu—In и Ni—In. (Имеется интерес-



ный и важный результат, заключающийся в том, что отношение межпластинчатых просветов после роста к исходным было большим (от 5 до 20), что много больше, чем в случае роста с максимально возможной скоростью или при максимально возможной скорости увеличения энтропии. Допущения о максимально возможных скоростях роста или увеличения энтропии часто принимаются при исследовании многих видов фазовых превращений, но, по-видимому, не подтверждаются упомянутыми результатами.) С точки зрения стабильности микроструктуры существование такой прерывистой разновидности роста ориентированных пластинчатых структур дает основание считать, что может быть достигнуто абсолютное сопротивление распаду у структур такого вида, если получать «монокристаллические» эвтектики (т. е. два взаимопроникающих монокристалла), что позволит использовать их как жаропрочные материалы.

#### 4.8. ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭНЕРГИИ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ

##### 4.8.1. Рост зерен при нормальных условиях

Почти для всех металлов характерна одна микроструктурная особенность — это наличие межзеренных границ, которые представляют собой поверхности раздела между кристаллами с одинаковым составом, но разной ориентировкой. Энергия межзеренных границ (см. табл. 4.1) составляет  $\sim 1/3$  поверхностной энергии; значения энергии малоугловых границ и частично сопряженных (двойниковые границы) много меньше [102, 274, 456]. Известно, что для некоторых видов границ (например, двойниковых) между двумя г. ц. к. кристаллами, разориентированными на угол  $60^\circ$  и имеющими общую ось  $\langle 111 \rangle$ , имеет место сильная зависимость энергии границы от ориентировки ее плоскости, проявляющаяся в том, что энергия некогерентных двойниковых границ много больше, чем когерентных [456]. Наблюдалось [76] ограничение гладкой в исходном состоянии межзеренной поверхности бикристалла цинка — это явление (см. п. 4.4.2) может возникать при изменении плоскости границы вследствие анизотропии в  $\sigma_y$ -диаграмме для случая фиксированной разориентировки между кристаллами. Несмотря на известные явления анизотропии энергии как в случае разориентировки кристаллов, так и при изменении ориентировки плоскости межзеренной границы, не появилось теории, которая рассматривала бы влияние изменения  $\sigma_y$  на рост зерен. Следуя сложившимся к настоящему времени представлениям [63, 102, 257], рассмотрим рост зерен, предположив, что все большеугловые границы имеют равные энергии. Как уже было показано в разд. 1.2, полная движущая сила для роста зерен много меньше (в 100 раз), чем для миграции границ зерен при рекристаллизации холоднотемпературного металла. Следовательно, рост зерен происходит более медленно или при более высокой температуре, чем рекристаллизация с пе-

ремещением границ, и должен быть затруднен в растворах и при наличии вторичных диспергированных фаз.

Наиболее простой моделью для изучения микроструктуры является тонкий листовый материал, толщина которого много меньше среднего диаметра зерен, вследствие чего все границы зерен перпендикулярны поверхности листа. При условии, что углы при тройных точках в этой двумерной модели равны  $120^\circ$ , прямыми могут быть только границы шестигранных зерен, все остальные границы криволинейные (рис. 4.40). Границы зерен с числом сторон меньше шес-

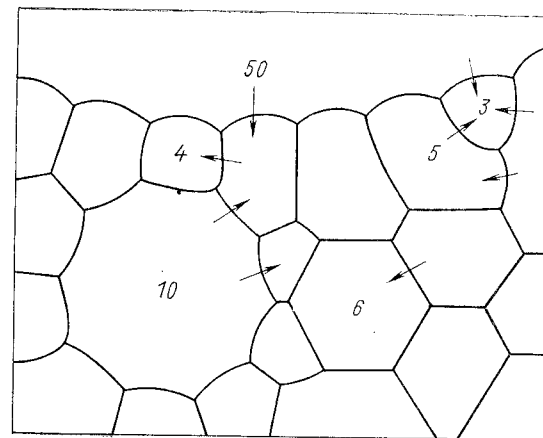


Рис. 4.40. Формы зерен в двумерной модели.

Так как границы расходятся из тройных точек под углом  $120^\circ$ , то зерна с числом сторон меньше шести имеют положительный радиус кривизны границ и будут уменьшаться; зерна с числом сторон больше шести имеют отрицательный радиус кривизны границ и будут расти. Цифрами указано число сторон двумерных зерен, стрелки указывают предполагаемое направление миграции границ [147]

ти выгнуты между тройными точками наружу; границы зерен вогнуты, если число сторон больше шести. Средний радиус кривизны  $r_c$  при данном распределении зерен по их размерам и форме равен  $\beta \bar{D}$ , где  $\bar{D}$  — средний диаметр зерен, а  $\beta$  зависит от распределения зерен по их размерам (точнее, от распределения по числу соседних зерен); при неизменном распределении зерен по размерам и форме  $\beta$  — постоянная величина.

В перпендикулярном криволинейной границе направлении возникает разность химического потенциала на один атом

$$\Delta\mu = \sigma\Omega/r = \sigma\Omega/\beta\bar{D}$$

(множитель 2 отсутствует, поскольку поверхности в плоских образцах цилиндрические, а не сферические;  $\Omega$  — атомный объем, в то время как в формуле (4.10а)  $V_m$  было молярным объемом).

Скорость миграции  $v$  должна быть пропорциональна этой движущей силе [см. соотношение (3.49)] (если только не возникает движущей силы, обусловленной изменением состава материала в области перемещения между двумя участками, ограничивающими подвижность границы):

$$v = M\Delta\mu.$$

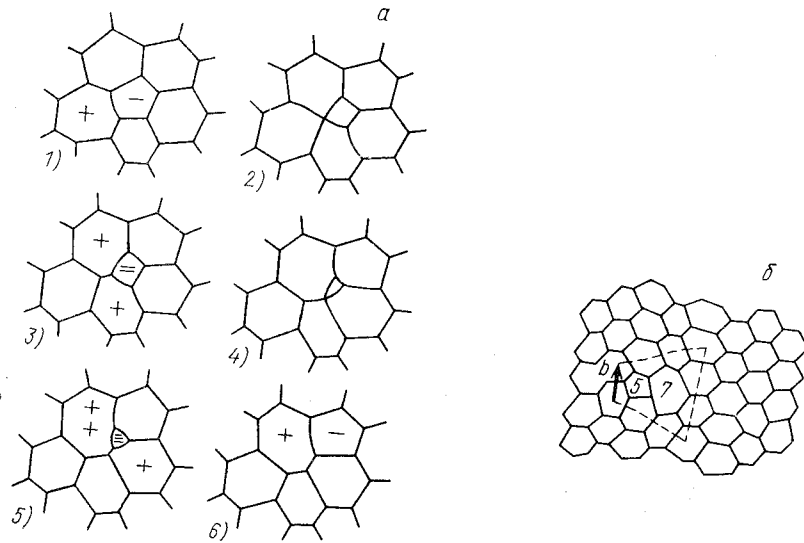


Рис. 4.41. Топологические дефекты в двумерной модели, составленной в основном из шестиугольных зерен:

$a$  — процесс роста обусловлен отклонением числа сторон от идеального у зерен, обозначенных знаками «+» и «-» (число знаков соответствует числу избыточных или недостающих сторон); 1-6 — одно зерно исчезает, дефект тем не менее остается [261];  $b$  — сходство природы дислокаций и рассматриваемого дефекта. «Лишний полуряд» зерен заштрихован, пунктирной линией показан треугольный «контур Бюргера», стрелкой — «вектор Бюргера». Исчезновение одного заштрихованного зерна соответствует переползанию дислокации [113]

Тогда в двумерном случае

$$v = M\sigma_b\Omega/(\beta\bar{D}) \simeq d\bar{D}/dt \quad (4.23)$$

и в трехмерном случае

$$v = 2M\sigma_b\Omega/(\beta\bar{D}) \simeq d\bar{D}/dt. \quad (4.23a)$$

При интегрировании соотношений (4.23) по времени от 0, когда  $\bar{D} = \bar{D}_0$ , до  $t$  получаем

$$\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2 = 2M\sigma_b\Omega t/\beta; \quad (4.24)$$

$$\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2 = 4M\sigma_b\Omega t/\beta. \quad (4.24a)$$

Отметим, что эти уравнения, как и можно было ожидать, имеют вид (4.19б) для роста выделений, контролируемого реакцией на поверхности раздела фаз. Хиллерт [261] детализировал тождествен-

ность механизмов роста зерен и укрупнение выделений и получил выражение для стационарного распределения размеров зерен в процессе их роста.

Хиллерт также вывел выражение, аналогичное (4.24), для роста двумерного зерна, используя топологический «дефект», составленный из 2-х зерен [одно семигранное, другое пятигранное (рис. 4.41)], который он поместил в листовый образец с правильными шестигранными зернами. Без такого дефекта у всех шестигранных зерен независимо от их размеров были бы прямые грани (см. рис. 4.40) и зерна не увеличивались бы (т. е.  $\beta = \infty$ ).

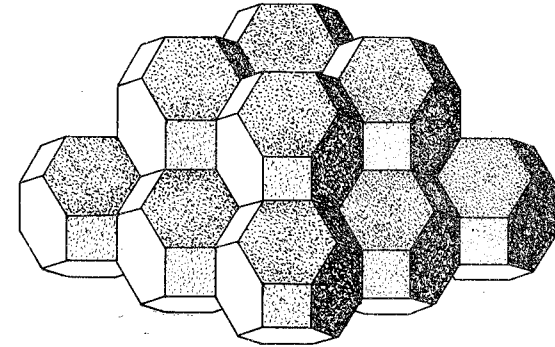


Рис. 4.42. Гексагональные {111} и квадратные грани {100} в решетке кубооктаэдров [520]

Как следует из этой модели, скорость роста среднего размера зерна в листовом образце зависит от концентрации топологических дефектов, которая, в свою очередь, обусловлена видом предшествующей термообработки (рекристаллизация, затвердевание, фазовые превращения). Эта зависимость проявляется в изменении множителя  $\beta$  в соотношениях (4.24). В работе [113] отмечено, что граница между семи- и пятигранными зернами обладает всеми топологическими свойствами дислокации (рис. 4.41, б); рассмотрены также некоторые интересные аспекты этого представления. В трехмерном случае возможна другая ситуация, так как, по предположению Кельвина [319], ближайшее приближение к равновесной поверхностной энергии достигается, если каждое зерно представляет собой искаженный кубооктаэдр с равными сторонами квадратных и гексагональных граней (рис. 4.42). Эти многогранники образуют о.ц.к.-решетку. Очевидно, шесть квадратных граней полностью эквивалентны плоскостям {100} кубической решетки, восемь гексагональных граней — плоскостям {111}, а ребра — направлениям  $\langle 110 \rangle$ . Равновесие достигается при условии, что три граничные плоскости при ребре зерна расположены под углом  $120^\circ$  друг к другу, а четыре ребра, сходящиеся в вершинах, — под углом  $109,5^\circ$ .

Углы между плоскостями при ребре, перпендикулярном плоскости рис. 4.43, составляют  $125^\circ 16'$  [на  $180^\circ$  меньше угла между

плоскостями (111) и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  ], они могут стать равными  $120^\circ$  лишь при искривлении межзеренных границ. Аналогичные искривления необходимы в вершинах ребер, где направления  $\langle 110 \rangle$  сходятся под углами  $90$  или  $120^\circ$ , в то время как для равновесного состояния поверхностного натяжения требуется угол в  $109^\circ 50'$ .

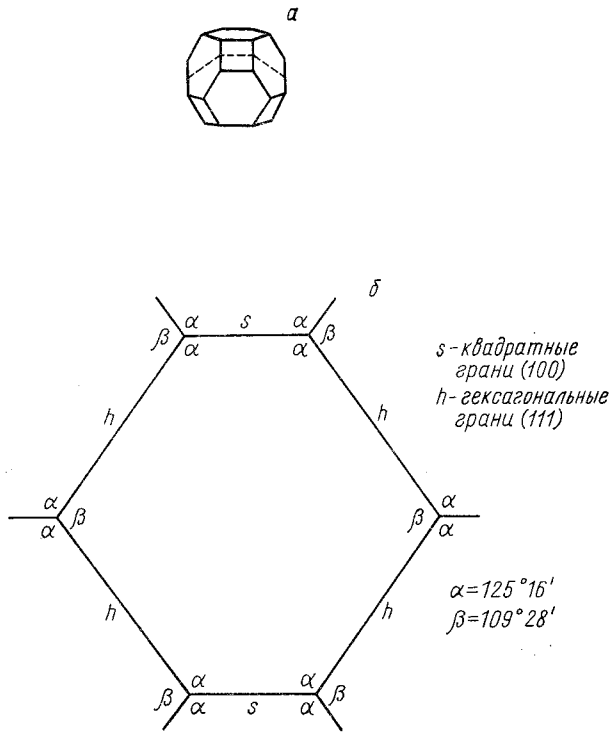


Рис. 4.43. Сечение в кубоктаэдре, перпендикулярное шести ребрам зерна и эквивалентное плоскости  $\{110\}$  (а);  $\alpha$  и  $\beta$  — углы между квадратными и гексагональными гранями (б). Так как  $\alpha \neq \beta \neq 120^\circ$ , равновесная форма может быть получена лишь при искривлении границ, даже если все зерна одинаковы

Искомые искривления сводятся к тому [319], что ребра зерен изгибаются, а гексагональные грани испытывают двойной изгиб, что в итоге дает нулевую кривизну. Это можно продемонстрировать на модели [469]. Действительные формы зерен в металлах, по-видимому, несколько отличаются от рассмотренных наличием пентагональных поверхностей [469].

В настоящее время неясно, требуются ли для роста трехмерных зерен те же конфигурационные дефекты Хиллерта, что и в двумерном случае, или же неизбежная кривизна межзеренных границ не-

зависимо от распределения зерен по размерам приведет к их росту; другими словами, существуют ли в трехмерном случае более высокие значения  $\beta$ ?

Идея Хиллерта о топологических дефектах со свойствами, напоминающими дислокационные, успешно применена к трехмерному множеству зерен [386]. Сделан вывод, что скопление таких дефектов приводит к зернограничному проскальзыванию, а скопление дислокаций — к росту зерен. Отмечено, что при изменении со временем плотности дислокаций в зерне зависимость (4.24) нарушается. Известно, что укрупнение зерен после некоторого периода трехмерного роста зерна в листовом материале замедляется, а затем прекращается, как только размер зерен становится чуть больше толщины образца; таким образом, рост зерна становится двумерным. По-видимому, это подтверждает предположение о структурных отличиях механизмов двумерного и трехмерного роста зерен. Следует ожидать некоторого замедления роста зерен, так как кривизна поверхности цилиндра меньше кривизны сферы и, кроме того, канавки, возникающие по механизму термического травления на пересечениях поверхности образца и межзеренной границы (см. рис. 4.4), существенно тормозят процесс. Однако систематических исследований по этой интересной проблеме еще мало.

Тем не менее, как следует из опытов по нулевой ползучести тонкой проволоки, рост зерен в одномерном проволочном образце прекращается, как только возникает «бамбуковая» структура [501]. Это связано с тем, что при любых изменениях размера зерна в проволоке изгиба на границе не возникает, если она расположена перпендикулярно поверхности проволоки.

Недавно на основе топологии зерен предложен совершенно новый подход к разработке теории роста зерен [438]. Вместо использования в расчетах видимого диаметра зерна, измеряемого по числу отрезков на условной линии единичной длины, отсекаемых границами зерен на полированной поверхности образца, предлагается использовать средний объем зерна  $\bar{V}$ , измеряемый как обратная величина к числу зерен в единичном объеме  $N_V$ . Величину  $N_V$  находят методом последовательных сечений [437], который применяют для исследования структуры на некоторой глубине от первоначальной поверхности. Последовательные сечения позволяют также измерить площадь поверхности границ, приходящуюся на единицу объема  $S_V$ , и общую кривизну на единицу объема  $M_V$  [163].  $M_V$  находят из  $T_A$  — числа касаний условной линии единичной длины с границами зерен при ее движении в двумерном сечении в пределах единичной площади. Введено [438] безразмерное отношение  $\Sigma$ , названное структурным градиентом, которое определяется следующим образом:

$$\Sigma \equiv M_V S_V / N_V = M_V S_V \bar{V}.$$

Эта величина в процессе роста зерна долго остается почти постоянной, что наблюдали в некоторых экспериментах с алюминием. Струк-

турный градиент должен контролировать процесс роста зерна, так как он представляет собой произведение кривизны поверхности границ на единицу объема, площади границ на единицу объема и среднего объема зерна, т. е. произведение кривизны и площади поверхности среднего зерна.

В работе [438] введена еще одна новая величина — «постоянная охвата»  $\Theta$ , которая определяется числом зерен, «выметаемых» границами, при их условном движении от поверхности через данный объем материала. Смысл введения этой постоянной заключается в том, что распределение зерен по числу граней сохраняется в процессе роста неизменным несмотря на исчезновение мелких зерен с наименьшим числом граней (к самым мелким из наблюдаемых относятся трехгранные зерна, лежащие на ребрах между тремя более крупными зернами). Из этого следует, что для исчезновения мелких зерен кроме миграции их границ необходима миграция границ окружающих их зерен, что сохраняет их распределение по числу граней. Создана довольно остроумная модель [438], демонстрирующая постоянство  $\Theta$  по мере сокращения числа зерен в процессе их роста. Было предложено [171] определять постоянную охвата  $\Theta$  как число зерен, «выметаемых» границами, когда они проходят через объем, эквивалентный среднему объему зерна  $\bar{V}$ , т. е. объем, который должен быть пройден мигрирующими границами, для того чтобы компенсировать в процессе роста прирост объема одного зерна. После введения постоянной охвата высказано предположение [438], что средний объем зерна  $\bar{V}$  должен возрастать линейно с увеличением продолжительности отжига, а именно:

$$d\bar{V}/dt = \text{const} \propto \Theta M \sigma_b \Sigma, \quad (4.246)$$

где  $M$  — подвижность межзеренной границы, определяемая из формулы (3.49). Отмечено [171], что это уравнение можно вывести с использованием модифицированной постоянной охвата  $\Theta'$ , не делая спорных допущений Райнса и Крейга [438].

#### 4.8.2. Экспериментальные результаты

Несмотря на наличие теоретического предсказания в виде соотношений (4.24), авторы большинства экспериментальных работ опираются на первоначальное предположение [63] о том, что кинетика роста зерна подчиняется соотношению вида

$$\bar{D} = K' t^n. \quad (4.25)$$

Следовательно, кинетику роста можно изучать с помощью графика  $\log \bar{D} - \log t$ , из которого определяют  $n$ . Зависимость (4.25) можно соотнести с теоретической зависимостью (4.24) при  $\bar{D} \gg \bar{D}_0$  или при учете поправки величины  $t$  на время, необходимое для роста зерна от  $\bar{D} = 0$  до  $\bar{D} = \bar{D}_0$ , и на время выдержки при высокой температуре [232]. Первые значения  $n$  [63, 98], полученные при исследованиях металлов с примесями, были значительно ниже пред-

полагаемого значения, равного 0,5. Найдено [81, 179], что для металлов, в которых после зонной очистки количество примесей на границах снижается,  $n$  приближается к 0,5, но не достигает этого значения. Показано [218], что для кадмия очень высокой чистоты с добавками следов свинца  $n$  становится равной 0,5 только при высокой температуре, близкой к точке плавления кадмия (для 20 млн<sup>-1</sup> свинца это было при  $T > 0,95 T_m$ , а для 1 млн<sup>-1</sup> свинца — при  $T > 0,75 T_m$ ). Если бы скорость миграции границ зерен  $v$  была нелинейной функцией движущей силы  $\Delta\mu$ , т. е. если бы подвижность  $M$  из выражений (4.23) была функцией  $\Delta\mu$ , а следовательно, и функцией  $\bar{D}$ , то можно было бы предположить, что значения  $n$  меньше, чем 0,5. Высказано предположение [220], что подобное свойство подвижности границ, согласно теории торможения примесями, может возникнуть в процессе перехода от экстремально высокой скорости к экстремально низкой (см. рис. 3.47). Такое изменение подвижности обнаружено при наблюдении миграции границ в клиновидном бикристалле очищенного зонной плавкой алюминия [435]. Получено соотношение

$$v \propto \Delta\mu^p.$$

При  $v = M\Delta\mu$  получаем

$$M \propto \Delta\mu^{p-1}, \quad (4.26)$$

где  $p$  равняется 5,5, а не 1, как предполагалось при экстремально низких и высоких скоростях по теории Кана [107]. При  $p > 1$  значение  $n$  в формуле (4.25) [ $n = 1/(p + 1)$ ] меньше 0,5. Это можно показать, используя выражение для подвижности (4.26) в выводе (4.24).

Уменьшение  $n$ , найденное на более поздних стадиях роста (рис. 4.44), может быть вызвано уменьшением движущей силы по мере увеличения  $\bar{D}$  [см. соотношения (4.24)] при переходе от экстремально высокой скорости к промежуточным значениям. Недавно было сделано более перспективное предположение [231, 232], что эмпирическое соотношение между  $v$  и  $\Delta\mu$  в действительности имеет вид

$$v = m(\Delta\mu - \mu^*). \quad (4.27)$$

Эта зависимость показана на рис. 4.45, где кривизна границы, которая служит движущей силой миграции межзеренных границ, изображена как функция скорости миграции. Возможные интерпретации величины  $\mu^*$  приведены в конце этого раздела.

Здесь же  $\mu^*$  отличается от члена примесного торможения  $P_i$  в выражении (3.51) из теории Кана в том смысле, что  $\mu^*$  не зависит от скорости границы и равно минимальному значению движущей силы, ниже которого миграции границ не происходит.

По теории Кана [107] при экстремально низкой скорости миграции  $P_i$  линейно связано с  $v$  [см. уравнение (3.53)]:

$$P_i = \alpha C v,$$

$$v = M(\Delta\mu - P_i) = M\Delta\mu - M\alpha C v,$$

откуда

$$v = \frac{M}{1 + \alpha M C} \Delta \mu.$$

Таким образом, примесное торможение не является *пороговым пределом* миграции, а лишь *снижает подвижность* границ.

Уравнение (4.27) получено на основании анализа экспериментов с бикристаллом другой геометрии, нежели в работе [435]; тем не менее экспериментальная зависимость (4.27) подтверждается и экспериментами по росту зерен в очищенных зонной плавкой ме-

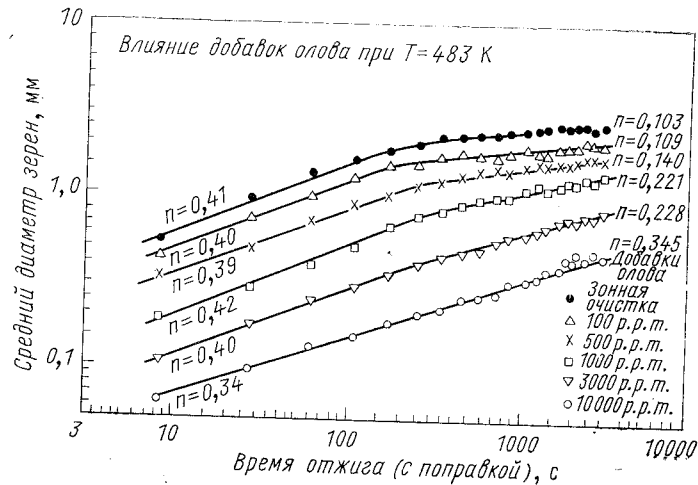


Рис. 4.44. Рост зерен в очищенном зонной плавкой свинце и в этом же свинце, но с добавками олова. Значения показателя степени отличаются от идеального, равного 0,5, и увеличиваются по мере роста зерен [179, 232]

таллах. (Снижение суммарной движущей силы по мере увеличения  $\bar{D}$  приводит к уменьшению  $n$  до значений ниже 0,5.) Предложение использовать член  $\mu^*$  для объяснения уменьшения  $n$  ( $n < 0,5$ ) представляется интересным, так как предполагается, что в ходе роста зерен при много меньших движущих силах, чем в случае рекристаллизации, все результаты соответствуют механизму роста с экстремально низкими скоростями по теории Кана, а не механизму снижения скоростей от экстремально высоких до промежуточных, как предполагалось в работе [220]. Небольшие значения  $\mu^*$ , по-видимому, составляют в процессе роста зерен более существенную часть общей движущей силы, чем при рекристаллизации. Более того, существование конечного значения  $\mu^*$  дает основание считать, что рост зерна прекращается при достижении некоторого конечного размера  $\bar{D}_f$ , когда

$$v = M \left( \frac{2\sigma_b V_m}{\beta \bar{D}_f} - \mu^* \right) = 0,$$

откуда

$$\bar{D}_f = \frac{2\sigma_b V_m}{\beta \mu^*}. \quad (4.28)$$

Этот вывод подтверждается наблюдениями [14, 197], где зафиксировано достижение зернами *предельных стабильных размеров*. От-

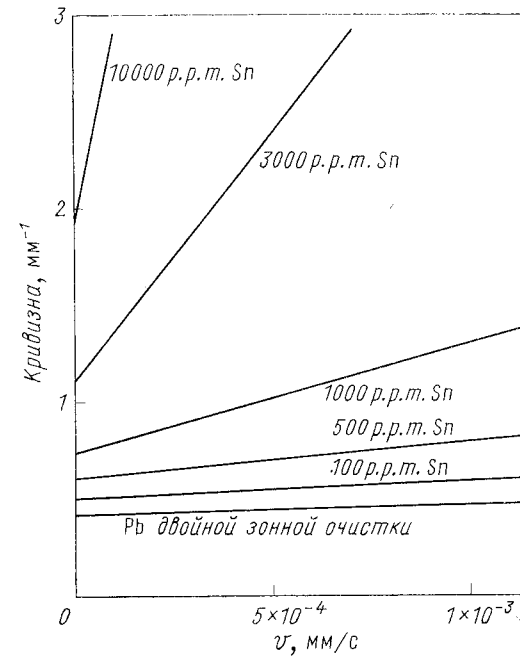


Рис. 4.45. Изменение скорости миграции границ  $v$  при различных значениях их кривизны. Графики получены из экспериментальных данных по росту зерен. Точка пересечения прямых соответствует критическому значению движущей силы  $\mu^*$  при любом движении границ. Материал — свинец двойной зонной очистки с добавками олова (см. рис. 4.44) [232]

мечено также [8], что поверхности зерен, экстрагированных после завершения роста, более искривлены, чем аналогичные поверхности в пенных моделях, где тот же размер зерна, но нет эффекта примесного торможения. Поверхности в пенной модели с данным размером зерна могут достигать минимальной площади лишь в отсутствие примесного торможения; при независимом от скорости торможении они могут лишь сглаживаться до некоторого радиуса  $r^*$ , который определяется из соотношения

$$2\sigma_b \Omega / r^* = \mu^*.$$

Выражение для скорости роста зерен с размерами, меньшими конечного значения  $\bar{D}_f$ , находим из уравнения (4.28):

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = V = M \left( \frac{2\sigma_b \Omega}{\beta \bar{D}} - \mu^* \right) = \lambda^{-1} (\bar{D}^{-1} - \mu'), \quad (4.28a)$$

где  $\lambda^{-1} = 2\sigma_b M \Omega / \beta$ , а  $\mu' = \mu^* \beta / 2\sigma_b \Omega$ . После интегрирования получаем

$$t = \frac{-\lambda}{(\mu')^2} \left[ \frac{\ln(1 - \mu' \bar{D}_t)}{\ln(1 - \mu' \bar{D}_0)} + \mu' (\bar{D}_t - \bar{D}_0) \right]. \quad (4.29)$$

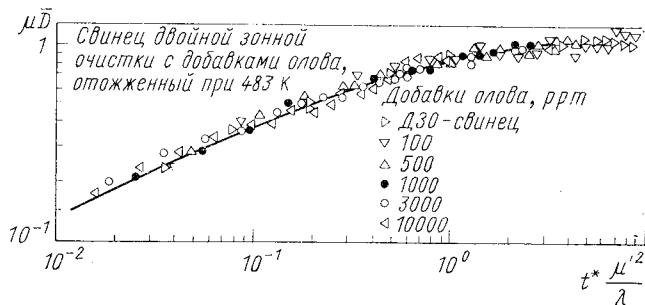


Рис. 4.46. Зависимость  $\mu' \bar{D}$  от  $t^* \mu'^2 / \lambda$ .

График построен с использованием выражения (4.29), что позволило представить данные, приведенные на рис. 4.44, в более простом виде [232]. Величина  $t^*$  включает поправку на время роста зерен до размера  $\bar{D}_0$ .

При  $\mu' \gg \bar{D}_t$  выражение (4.29) приводится к виду соотношения (4.24):

$$t / \lambda = \bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2,$$

но по мере того, как  $\bar{D}_t$ , приближаясь к  $\bar{D}_f$ , становится больше  $\bar{D}_0$ , показатель степени  $n$  (см. рис. 4.44) стремится к нулю. С помощью выражения (4.29) Грэй и Хиггинс [232] свели большой набор данных по росту зерен, включая данные рис. 4.44, к одной зависимости в безразмерных координатах  $\mu' \bar{D}$  от  $t \mu'^2 / \lambda$  (рис. 4.46).

Они предположили [231, 232], что физической причиной торможения независимого от скорости  $\mu^*$  могут быть кластеры атомов примеси, связанные с дислокациями; такие кластеры в отличие от отдельных атомов растворенной примеси не могут легко перемещаться вместе с границей и ведут себя, как частицы второй фазы (см. п. 4.8.3). Другая возможная интерпретация величины  $\mu^*$  появилась в результате наблюдения за миграцией границ — мигрирующие границы растущих зерен оставляли за собой дислокации [195]. Этот процесс создания дислокаций требует затрат энергии, которые могут быть обеспечены лишь движущей силой миграции  $n$ , следовательно

но, могут быть представлены в виде тормозного члена. В основном по этой причине в результате рекристаллизации не образуются зерна, совершенно свободные от дислокаций.

Топологическая модель для изучения роста зерен проверена пока лишь самими авторами [438] в серии измерений роста зерен в алюминии. Результаты хорошо соответствовали модели и удовлетворяли предполагаемой линейной зависимости вида (4.24б) (рис. 4.47).

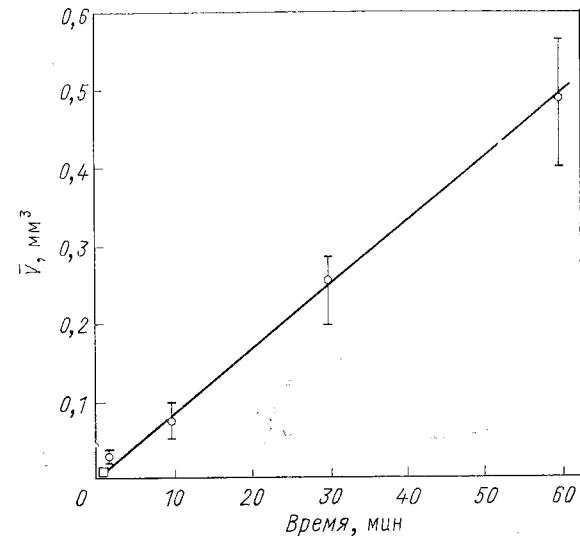


Рис. 4.47. Изменение среднего объема зерен  $\bar{V}$  в зависимости от времени отжига образца из мелкозернистого алюминия, отожженного при 908 К. Объем измеряли на многократных сечениях после удаления с поверхности образца слоя толщиной 10 диаметров зерна. Увеличение разброса данных при увеличении времени отжига связано с присутствием в крупнозернистом материале отдельных мелких зерен [438].

Однако показать строгое количественное совпадение с предполагаемым видом уравнения не удалось из-за отсутствия независимой оценки подвижности границ  $M$ . Несомненно, для проверки этих представлений будут предприняты дальнейшие исследования (возможно, это будут исследования материалов сверхвысокой чистоты, в которых снижено примесное торможение). Авторы работы [438] использовали свои данные по алюминию для построения зависимости  $\bar{D}(t)$ , так как нет других опубликованных данных об изменении диаметра  $\bar{D}$  с изменением времени. Показатель степени  $n$  в уравнении (4.25) получился равным 0,43, а не 0,5, как предсказывалось теоретически. Однако отмечается, что при вычислении истинного среднего диаметра  $\bar{D}_T$  с помощью измерений среднего объема зерна по-

лучится, как можно предполагать по виду формулы (4.24б), следующая зависимость:

$$\bar{D}_T \propto t^{1/3}. \quad (4.25a)$$

Экспериментальное исследование выражения (4.25a) представляет большой интерес для изучения роста зерен и открывает новые возможности для изучения других, уже рассмотренных в этой главе явлений, например роста по механизму Оствальда. Если процесс роста зерен, контролируемый взаимодействием на границе раздела, может развиваться по кубическому закону, то кубическую зависимость, найденную для роста выделений, нельзя объяснить в рамках диффузионного механизма.

#### 4.8.3. Влияние на рост зерна диспергированных выделений второй фазы

Зинер [537] первоначально показал, что любые включения второй фазы задерживают движение межзеренной границы (рис. 4.48). Такой процесс закрепления схематически показан на рис. 3.40 (см. п. 3.3.4). Выгнутая граница в позиции 2 удерживается силой  $B$ , обусловленной поверхностным натяжением границы  $\sigma_b$ , действующим на окружности радиусом  $r' = r \cos \Theta \sin \Theta$ . Тогда получаем

$$B = \pi r \sigma_b \sin 2\Theta, \quad (4.30)$$

откуда находим максимальное значение

$$B_{\max} = \pi r \sigma_b. \quad (4.30a)$$

Если удельный объем неупорядоченно диспергированных выделений равен  $f_V$  и если все они имеют одинаковый радиус  $r$ , то число выделений, пересекаемых единичной площадью поверхности, равно  $3f_V/2\pi r^2$ ; таким образом, сила торможения  $p_A$ , развиваемая на единичной площади границы, равна

$$p_A = \frac{3f_V}{2\pi r^2} \pi r \sigma_b = \frac{3f_V \sigma_b}{2r}.$$

Следовательно, при переносе атома через границу выполняется работа, равная

$$p_A \Omega = \frac{3f_V \sigma_b \Omega}{r}. \quad (4.30б)$$

Тогда уравнение (4.23a) видоизменяется:

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = M \left( \frac{2\sigma_b \Omega}{\beta \bar{D}} - \frac{3f_V \sigma_b \Omega}{r} \right), \quad (4.23б)$$

а размер зерна  $D_z$ , ограничиваемый дисперсией, будет

$$D_z = \frac{2r}{3f_V \beta}. \quad (4.31)$$

Это выражение с  $\beta = 1/2$  было первоначально предложено Зинером. Гладман [211] рассмотрел проблему роста зерен более подробно для зерен, имеющих форму неправильного кубооктаэдра Кельвина, и получил следующую модификацию формулы (4.31):

$$D_z = \frac{r}{3f_V} \left( \frac{3}{2} - \frac{2}{z} \right), \quad (4.31a)$$

где  $z$  — отношение максимального размера зерна к среднему. Наличие этого члена торможения приводит к снижению скорости роста

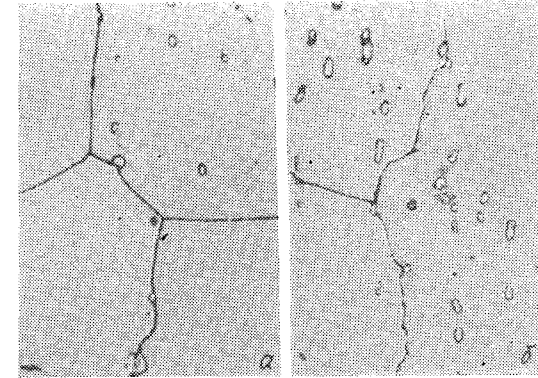


Рис. 4.48. Мигрирующие границы, блокированные частицами второй фазы. Снимок сделан на оптическом микроскопе [211]

та зерен по мере приближения  $D$  к  $D_z$ , а это, в свою очередь, приводит к уменьшению показателя степени  $n$  до значений ниже 0,5 [98, 261].

Хиллерт [261] и Гладман [211] рассмотрели вопрос о том, насколько возможно при росте по механизму Оствальда монотонное увеличение этого предельного размера зерен. Если средний радиус выделений  $r$  увеличивается со скоростью, контролируемой объемной диффузией ( $r \propto t^{1/3}$ ) или диффузией по границам зерен ( $r \propto t^{1/4}$ ), то наблюдаемый размер зерен растет по этим же кинетическим законам, так как из выражений (4.31) или (4.31a) следует

$$D_z \propto r.$$

Тогда выбор зависимости

$$D_z \propto t^{1/3}$$

или

$$D_z \propto t^{1/4}$$

зависит от кинетики при росте по механизму Оствальда. Однако может иметь место и преимущественно аномальный рост зерен.

#### 4.8.4. Аномальный рост зерен

Зерна размером выше среднего, граничащие более чем с шестью соседними зернами (см. рис. 4.40), могут расти быстрее соседей, при этом скорость их роста определяется не их собственным размером  $D_A$ , а средним размером зерен матрицы  $\bar{D}_m$ , т. е. уравнение (4.23а) принимает вид

$$\frac{dD_A}{dt} = \frac{2M\sigma_b \Omega}{\beta_m} \bar{D},$$

и, следовательно, при постоянном значении  $D_m$ , например вследствие закрепления границ выделениями, скорость роста таких зерен будет постоянной. Эта разновидность роста, названная аномальным ростом зерен, осуществляется при возникновении благоприятных условий, обеспечивающих как отбор на стадии зарождения произвольного зерна, которое должно стать быстрорастущим, так и его последующий рост. Кинетические и морфологические особенности этого процесса свойственны, например, рекристаллизации холоднотемпературной матрицы. Подобное сходство привело к некоторым осложнениям, например недавно было показано [417, 418], что морфологические изменения в деформированном никеле, дисперсионно упрочненном окисью тория, относимые ранее на счет первичной рекристаллизации, являются на самом деле аномальным ростом зерен. В результате первичной рекристаллизации возникли зерна размером 1 мкм, последующий рост которых сдерживался дисперсными выделениями окиси тория. (Подобные совпадения кинетических зависимостей привели к возникновению для этого процесса названия вторичной рекристаллизации). Этот процесс может быть очень серьезной помехой для использования выделений второй фазы в качестве регулирующего и ограничивающего рост зерен фактора, поскольку с самого начала процесс аномального роста зерен ведет к полному распаду мелкозернистой структуры и к ее замене крупнозернистой. Фактически, при наличии лишь одного зерна-зародыша материал становится монокристаллом, и этому не мешают даже размеры образца (толщина листа или диаметр проволоки).

Примером может служить аномальный рост зерен в железе, содержащем дисперсные выделения фазы  $Fe_3C$  [205]. На рис. 4.49 видно, что растущие аномальные зерна развиваются вблизи поверхности листа и растут внутрь. Так как материал содержал 0,4 мас. % углерода, а карбид железа — 7 мас. % углерода, то удельный объем выделений  $f_V$  составил приблизительно 0,06 мкм, а начальный радиус — 0,3 мкм. Из соотношения Зинера (3.31) получается значение  $D_z \approx 7$  мкм, которое близко к среднему размеру зерна ( $\sim 8$  мкм), измеренному в конце первичной рекристаллизации в этом материале, что свидетельствует в пользу аномального роста зерен.

Хиллерт [261] и Гладман [211] рассмотрели случай, когда аномальный рост зерен может быть инициирован ростом выделений

по механизму Оствальда. Для предсказания начала аномального роста зерен в железе Гладман использовал соотношение, выведенное из выражения (4.31а), и получил хорошее согласие с экспериментом при значении  $z$  между  $\sqrt{2}$  и 2. Когда при укрупнении выделений значения  $r$  становятся больше, чем следует из формулы (4.31),

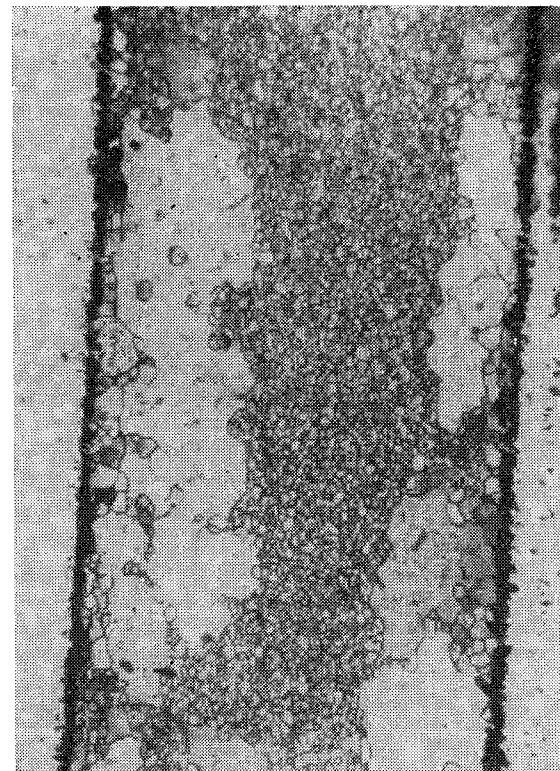


Рис. 4.49. Аномальный рост зерен в мелкозернистой стали, содержащей 0,4 мас. % углерода. Росту зерен матрицы препятствуют мелкодисперсные карбидные частицы, которые на снимке не выявлены. Увеличение  $\times 135$  [205]

самые большие зерна могут расти, поглощая своих соседей, при этом  $z$  становится еще больше, чем и обеспечивает дальнейший рост зерен; тем временем рост зерен, оставшихся мелкими, еще сильнее сдерживается дисперсными выделениями.

Аномальный рост зерен в никелевых сплавах с мелкодисперсными выделениями окиси тория не является неизбежным следствием торможения нормального роста зерен [417, 418], однако известно, что может помешать началу этого процесса.



На основе анализа результатов работы [261] высказано предположение [78], что решения этой проблемы следует искать, исходя из особенностей микроструктуры после первичной рекристаллизации. Поскольку движущая сила запасенной энергии много больше движущей силы роста зерна, то первичная рекристаллизация может идти при наличии выделений, что приводит к образованию зерен более крупных, чем предельный размер зерна, предсказываемый уравнениями (4.31) и (4.31a). В этих условиях нормальный рост зерен невозможен и, более того, аномальный рост тоже затруднен. Если средний размер зерна, сформировавшегося в результате первичной рекристаллизации, превышает, как предполагают [78], предельное значение, найденное из уравнения (4.31), в три раза, то аномальный рост зерен будет подавлен. Если же размер зерна находится между предельным и его утроенным значениями, то аномальный рост становится возможным. Известны случаи, когда подавляющийся как нормальный, так и аномальный процессы роста зерен, но укрупнение выделений, тем не менее, происходит. Это укрупнение должно снижать торможение, обусловленное выделениями, и увеличивать предельный размер зерен. Продолжительные высокотемпературные отжиги приводят к аномальному росту зерна. Это в некоторой степени доказано при исследовании структурных изменений в сплавах Cu—Cd.

Отмечается [64], что нормальный рост зерен подавляется и в материалах с сильно выраженной текстурой отжига. Это может быть связано с небольшой средней разориентировкой границ между смежными зернами при наличии отчетливой текстуры, что и приводит к снижению как граничной энергии (движущей силы роста зерен), так и подвижности межзеренных границ. Следовательно, можно допустить, что при подавлении роста зерна текстурой зерна матрицы стабилизируются, при этом найдутся «непослушные» зерна, не ориентированные по текстуре, которые могут расти аномальным образом. «Зародышеобразование» при таком развитии процесса фактически напоминало бы образование зародышей при первичной рекристаллизации.

Чаще всего аномальный рост зерен наблюдался в системах с выделениями второй фазы, но имеются примеры такого роста зерен и в металлах высокой чистоты. Аномальный рост зерен наблюдался после рекристаллизации в кадмии и свинце, количество примесей в этих металлах не превышало при этом  $1 \text{ млн}^{-1}$  [461]. О текстуре ничего не сообщалось, поэтому неизвестно, она ли была причиной аномального роста зерен. Зато достоверно известно, что выделений второй фазы не было, так как нормальный рост крупных зерен, образовавшихся на стадии аномального роста, подчинился степенному закону с показателем степени  $n = 0,5$ .

Одним из наиболее важных и хорошо изученных материалов является железо с трехпроцентной добавкой кремния. Вторичная рекристаллизация создает в этом материале текстуру, которая делает материал магнитномягким и пригодным для изготовления сер-

дечников для трансформаторов. Исследования изменений текстуры и влияния включений сульфида марганца [376] убедительно выявили определяющую роль этих включений при активизации аномального роста зерен. Результаты этих исследований представлены на рис. 4.50, где проиллюстрированы многие из рассмотренных в этом разделе характерных особенностей роста зерен.

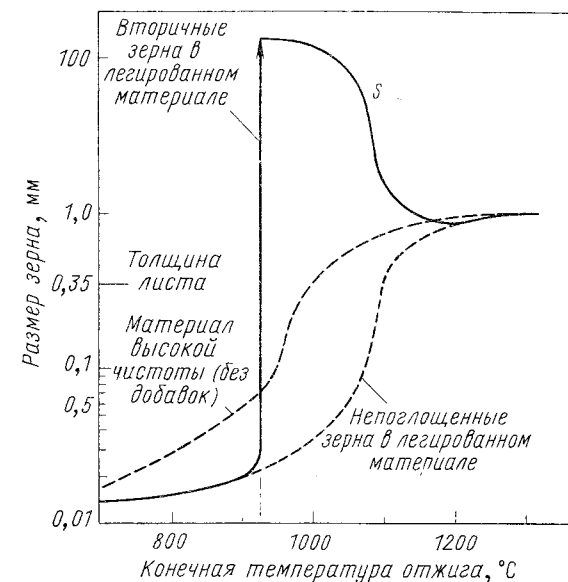


Рис. 4.50. Зависимость размера зерен от температуры изохронных (1 ч) отжига чистого и с присадкой MnS сплава Si—Fe, проведенных после холодной прокатки на 50% до толщины листа, равной 0,35 мм.

При температуре выше критической некоторые зерна вырастают в результате вторичной рекристаллизации до размеров больше толщины листа. Снижение кривой на участке S связано с большим числом вторичных зерен, которые растут при более высокой температуре. При температуре выше 1100° С размер всех зерен ограничен толщиной листа [376]

Полный обзор работ, посвященных аномальному росту зерен, в частности, в железе с трехпроцентным содержанием кремния представлен в статье [182]. Степень дисперсности фазы также играет важную роль в развитии аномального роста зерна [118]. При исследованиях рекристаллизации и роста зерен в системе Al—Cu и других сплавах, отожженных при температуре существования двухфазной области, всегда наблюдался аномальный рост зерен. В отсутствие выделений происходит нормальный рост зерен. Таким образом, результаты многих экспериментов свидетельствуют о том, что аномальный рост зерен часто является следствием подавления нормального роста зерен выделениями второй фазы.

#### 4.8.5. Увлечение частиц второй фазы движущимися границами зерен

При больших движущих силах частицы второй фазы пересекаются движущимися границами, но когда движущая сила равна или меньше сопротивления движению границы со стороны выделений второй фазы, движение границы становится возможным лишь в случае, когда выделения могут быть «увлечены» границами [205a]. В последнем случае не происходит увеличения площади границы, свя-

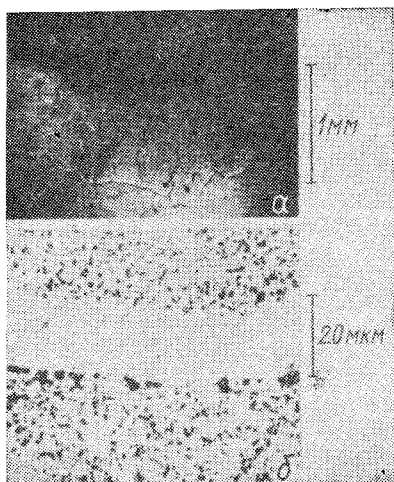


Рис. 4.51. Сечение образца монокристалла меди с дисперсией частиц кремния после нанесения отпечатка индентора и после отжига при 1273 К в течение 2 ч:

*a* — отпечаток индентора и рекристаллизованные зерна, растущие в направлении от укола в область менее деформированного материала; *b* — увеличенное изображение области, показанной на рис. *a*, иллюстрирующее свободную от частиц зону, образовавшуюся при движении границ от укола. В результате травления граница обозначилась плотной линией частиц в нижней части зоны [34]

званного с огибанием границей выделений. Для тщательного экспериментального исследования этого эффекта было предпринято изучение медных сплавов с дисперсными выделениями  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  [34]. Образцы локально деформировались индентором твердомера и отжигались при различной температуре. Это приводило к образованию в сильнодеформированной области вблизи укола новых зерен, которые затем росли от укола в сторону менее деформированных областей металла (рис. 4.51). Распределение частиц второй фазы на большей части пути мигрирующих границ оставалось неизменным, кроме последней области шириной 2 мкм, где все частицы были смещены вперед движущейся границей. Вблизи укола следует ожидать возникновения именно такой картины; запасенная энергия деформации достаточна, чтобы границы преодолели сопротивление со стороны выделений, но, когда эти две силы уравновешиваются, мигрирующие границы увлекают за собой частицы второй фазы. На рис. 4.52 помимо наблюдаемой экспериментально представлена теоретически предсказанная подвижность выделений в меди при определяющей роли либо поверхностной диффузии, либо объемной диффузии атомов меди; последние по мере

движения частицы должны перемещаться из области перед движущимся выделением в область, расположенную за ним (см. разд. 5.2). Как видно из рис. 4.52, теоретически предсказанная подвижность частиц, контролируемая поверхностной диффузией, нередко оказывается выше наблюдаемой подвижности при рассматриваемых размерах частиц и температуре; более того, лишь частицы  $B_2O_3$  имеют предсказанную теорией подвижность во всем темпера-

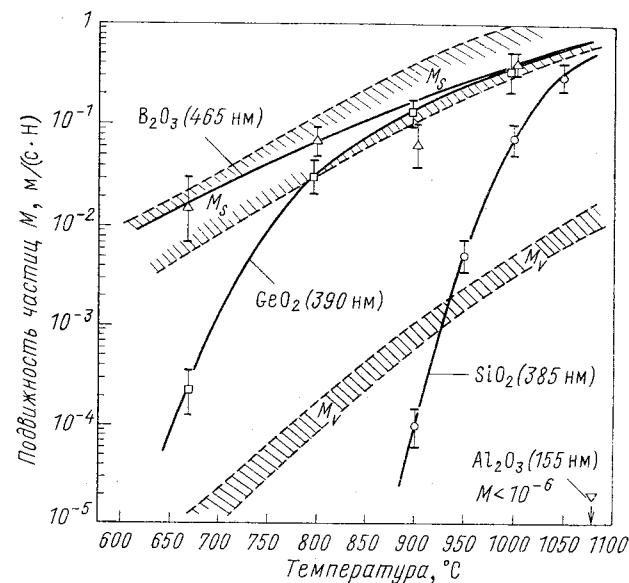


Рис. 4.52. Наблюдаемая зависимость подвижности различных частиц от температуры изображена сплошными линиями с указанием вида частиц и их среднего диаметра.

Предполагаемая зависимость подвижности частиц от температуры при определяющей роли объемной диффузии изображена заштрихованной полосой с пометкой  $M_v$ ; та же зависимость при определяющей роли поверхностной диффузии имеет пометку  $M_s$  [34]

турном интервале, частицы  $GeO_2$  — только при повышенной температуре. Подвижность частиц  $SiO_2$  едва приближается к ожидаемой при наибольших из рассматриваемых значениях температуры, в то время как частицы  $Al_2O_3$  имеют чрезвычайно низкую подвижность во всем температурном интервале (т. е. движение частиц  $Al_2O_3$  не фиксируется). Эти расхождения, по-видимому, обусловлены различиями в текучести окислов: частицы  $B_2O_3$  находятся в жидком состоянии, при всех рассмотренных значениях температуры, в то время как при пониженной температуре частицы  $GeO_2$  становятся вязкими, частицы  $SiO_2$  остаются стекловидными, а частицы  $Al_2O_3$  сохраняют кристаллическую структуру. Текучесть этих окислов обуславливает перемещение атомов меди из фронтальной

## ДРУГИЕ ПРИЧИНЫ НЕСТАБИЛЬНОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ

зоны выделений в область, расположенную сразу за ними. Когда такое перемещение затруднено, скорость процесса контролируется уже не диффузией меди, а пластической аккомодацией на границе раздела, что является важным элементом такого контролирующего механизма, как реакция на границе. Подчеркивается [34], что обнаруженная неподвижность включений  $Al_2O_3$  в меди, подвергнутой внутреннему окислению, не соответствует поведению этих частиц после их механического введения в никель и серебро. Предполагается, что после внутреннего окисления существует хорошая связь металла и частиц  $Al_2O_3$  на границе раздела, в то время как в механически смешанных сплавах окислы могут находиться в пустотах с большим зазором, поэтому их подвижность — это подвижность пустых пор.

Явление увлечения частиц может быть в равной степени полезным и вредным, поскольку оно приводит к образованию в металлах зон, свободных от выделений, т. е. зон, благоприятных для развития локальной пластической деформации; кроме того, при длительном увлечении частиц поверхности зерен полностью покрываются пленкой второй фазы, которая представляет собой потенциальную опасность в отношении коррозии и охрупчивания. По-видимому, существенно, что заметных признаков увлечения границами выделений не наблюдалось в рекристаллизованных областях этих материалов, в которых движущая сила была меньше движущей силы, необходимой для роста зерен, и не могла уменьшать площади границ. Вероятность процесса рекристаллизации, имеющего энергию, достаточную для увлечения выделений границами, может быть очень низкой, за исключением, возможно, случаев, когда поликристаллические образцы слегка деформированы [78].

### 4.9. РОСТ ДЕНДРИТНЫХ ВЕТВЕЙ

Рост дендритных ветвей, по-видимому, аналогичен рассмотренным в этой главе процессам. Было неоднократно показано [313, 314], что расстояние между дендритными ветвями в расплаве растет как при затвердевании, так и при изотермических выдержках. Рост дендритных ветвей наблюдался непосредственно в прозрачной системе хлористый аммоний — вода [310]. Было найдено, что основу процесса составляло растворение материала на кончиках дендритных ветвей с наименьшим диаметром, которое шло со скоростью, определяемой диффузией, причем растворимость зависела от кривизны поверхности дендрита согласно уравнению (4.12). Явление роста дендритных ветвей играет большую роль при формировании микроstructures литых металлов (см. п. 2.1.2), но пока нет моделей, которые бы предсказывали общую скорость роста дендритных ветвей на основе фундаментальных механизмов.

### 5.1. ВВЕДЕНИЕ

В предшествующих главах были рассмотрены основные причины неустойчивости микроstructures металлов и сплавов, но наряду с этими причинами существует и ряд дополнительных факторов, воздействие которых также может влиять на структуру материалов. Пластическая деформация и облучение могут резко изменить природу и характер распределения дефектов в металлах и сплавах, а процессы коррозии способны полностью разрушить не только микроstructure, но и весь металл. Рассмотрение подобных воздействий имеет слишком важное значение для современного материаловедения, чтобы можно было ограничиться кратким обсуждением этих вопросов; к тому же такое рассмотрение выходит за рамки основной темы — стабильности микроstructures. Поэтому представляется целесообразным обсудить лишь некоторые интересные и важные исследования, посвященные стабильности диспергированных выделений второй фазы при пластическом деформировании и в ряде случаев при воздействии облучения. Таким образом, основное внимание будет уделено влиянию внешних факторов, изменяющих морфологию выделения второй фазы, прежде всего влиянию градиентов температуры, гравитационных, электрических и магнитных полей и, наконец, изотермических отжигов в условиях упругого нагружения.

Многие из наиболее значимых сведений по рассматриваемым вопросам были получены путем экспериментов с прозрачными неметаллическими материалами, например льдом или хлористым калием. Результаты таких исследований, по-видимому, можно непосредственно применить к металлам, в связи с чем при дальнейшем изложении некоторых интересных и важных экспериментов предполагается, что они справедливы для металлических материалов.

### 5.2. МИГРАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ ВТОРОЙ ФАЗЫ ПРИ НАЛИЧИИ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ

Исследователям Арктики уже давно известно, что более холодные наружные слои соленого арктического льда постепенно опресняются и становятся пригодными для получения питьевой воды. Высказывались предположения [523], что это может быть вызвано

миграцией включений солевого раствора под воздействием градиента температуры, создаваемого холодным воздухом и относительно теплой морской водой, находящейся подо льдом. Такая миграция капель жидкости в твердом материале была рассмотрена Пфанном [420] в рамках общих представлений о *зонной плавке при наличии градиента температуры*. Механизм зонной плавки показан на рис. 5.1. Жидкость, соприкасающаяся с верхним слоем твердого материала, нагретого до более высокой температуры  $T_1$ , имеет меньшую концентрацию растворенного элемента  $C_1(1)$ , тогда как на нижней поверхности раздела создается более высокая концентрация

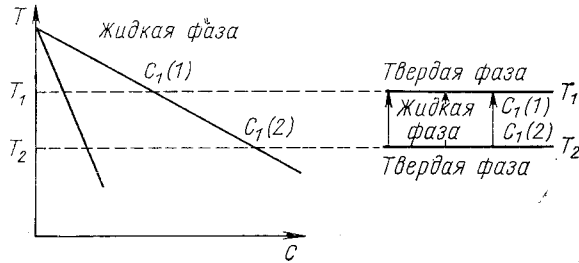


Рис. 5.1. Влияние градиента температуры на равновесный состав

растворенного элемента  $C_1(2)$ . В результате в жидкости возникает градиент концентрации  $dC/dz$  согласно уравнению

$$dC/dz = (dC/dT) (dT/dz) = G/m, \quad (5.1)$$

где  $dC/dT$  — величина, обратная наклону линии ликвидуса ( $m$ ), а  $dT/dz$  — градиент температуры в вертикальном направлении  $G$ . В таком случае существует направленный вверх поток растворенного элемента

$$J = -DG/m, \quad (5.2)$$

который вызывает плавление твердой фазы на верхней поверхности раздела и кристаллизацию жидкой фазы на нижней поверхности раздела, в результате чего слой жидкости перемещается вверх, в сторону области с более высокой температурой.

Если скорость процесса контролируется диффузией, то у поверхности, где происходит плавление твердой фазы, количество растворенного элемента должно составлять  $(C_1 - k_0 C_1)$ ; здесь  $k_0$  — коэффициент распределения, равный отношению концентраций элемента в твердой и жидкой фазах. Тогда скорость миграции  $v$  равна

$$v = DG / [C_1 (1 - k_0)m] \quad (5.3)$$

и не зависит от размера и формы участка (капли) жидкой фазы.

Тиллер [489] и независимо от него Шьюмон [454] на основании общих представлений рассмотрели скорость миграции сферических включений жидкости или газа в твердом теле при наличии градиента температуры в тех случаях, когда определяющим фактором яв-

ляется или объемная диффузия [при этом получаются уравнения, сходные с уравнением (5.3)], или поверхностная диффузия, или реакция на поверхности раздела между твердой и жидкой фазами. В случае определяющей роли поверхностной диффузии, например при миграции мелких (1 мкм) газовых пузырьков, скорость миграции составит

$$v = 2\delta D_s Q_s^* G / (kT_1^2), \quad (5.4)$$

где  $\delta$  — толщина поверхностного слоя, характеризующегося высокой скоростью диффузии;  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии;  $Q_s^*$  — теплота переноса на 1 атом;  $r$  — радиус включения.

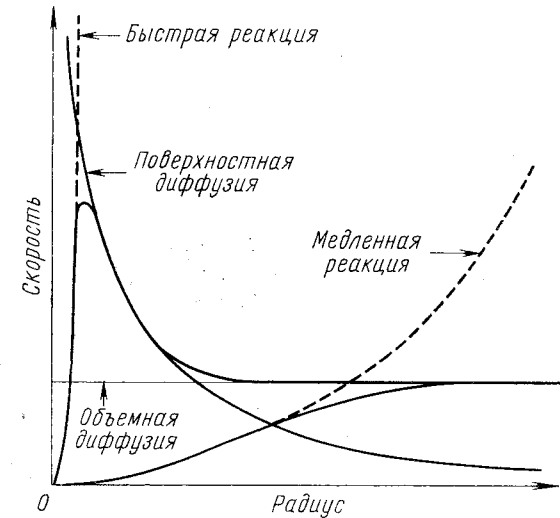


Рис. 5.2. Зависимость скорости от радиуса включения при заданных значениях  $D_s$  и  $D$  в случае как медленной, так и быстрой реакции на поверхностях раздела [454]

Если определяющим фактором является реакция на поверхности раздела, то соотношение между скоростью миграции и движущей силой выражается степенной зависимостью с показателем степени  $n$  (т. е.  $v_i \propto F^n$ ) и скорость миграции включения должна быть равна

$$v \propto Gr^n. \quad (5.5)$$

Полученные результаты можно легко объяснить на основании общих физических закономерностей. Поскольку мелкие пузырьки отличаются большим отношением поверхности к объему, то при уменьшении радиуса возрастает число путей поверхностной диффузии и, следовательно, скорость миграции пузырьков. Если определяющим фактором является реакция на поверхности раздела, то *увеличение* размера пузырьков приводит к увеличению движущей

силы на обеих поверхностях раздела, в связи с чем пузырьки начинают перемещаться быстрее. Различные варианты зависимости скорости миграции пузырька от его радиуса представлены на рис. 5.2. (Здесь уместно упомянуть о разработанном [404] обобщенном анализе контролируемого диффузией перемещения некоторого дефекта под действием произвольной силы.)

Также следует ожидать, что заполненные газом или паром пузырьки, находящиеся в твердом теле с неравномерным распределением температуры, будут двигаться в сторону более нагретой зоны, поскольку при повышении температуры увеличивается и давление паров, создавая тем самым градиент концентрации в пузырьке. Аналогично твердое включение, растворимость которого в матрице увеличивается по мере повышения температуры, при воздействии градиента температуры должно мигрировать против этого градиента, но в соответствии с градиентом концентрации, возникшим из-за неравенства температуры различных зон.

Заканчивая это общее рассмотрение, подчеркнем, что выведенное уравнение (5.3) описывает лишь механизм миграции в условиях градиента температуры, но не термодинамическую движущую силу. Возникновение этой движущей силы, разумеется, объясняется тенденцией к увеличению энтропии в результате переноса *тепла* по градиенту температуры. Перенос теплоты фазового превращения осуществляется благодаря происходящим процессам плавления или испарения на более нагретой стороне пузырька и кристаллизации или конденсации на холодной стороне.

Наблюдаемое движение включений *против градиента* температуры не означает перемещения матрицы в *противоположном* направлении, поскольку весь процесс сводится, в сущности, лишь к миграции поверхностей раздела. Хотя в жидкой фазе твердое включение движется в *направлении по* градиенту температуры (производная  $dC_s/dT$  отрицательна), в эвтектической микроструктуре *обе* твердые фазы перемещаются в направлении против градиента, как это установлено Мак-Лином [363].

### 5.2.1. Миграция включения жидкой фазы

Миграции включений жидкой фазы в металлах посвящены лишь немногочисленные публикации. Этот процесс рассмотрен Пфанном [420], который указал на возможность его использования для изготовления полупроводниковых устройств, для контролируемого выращивания кристаллов, для усовершенствования технологии пайки посредством последующего удаления «припоя» из образовавшегося соединения и для введения требуемого материала через стенку контейнера в нагреваемый внутренний объем. Во время роста кристаллов в условиях концентрационного переохлаждения в пограничных канавках ячеистой структуры закристаллизовавшейся твердой фазы часто обнаруживаются захваченные небольшие включения жидкой фазы. Эти включения мигрируют под воздействием

градиента температуры вслед за основным фронтом кристаллизации, оставляя за собой участки поврежденной структуры кристалла и «хвосты» примесей [50].

При исследовании миграции богатых алюминием включений жидкой фазы в германии [518, 519] были определены скорости такой миграции, причем предполагалось, что процесс в некоторой степени контролировался реакциями на поверхности раздела. Как и следовало ожидать, более крупные включения мигрировали с большей скоростью.

Этот вывод подтвержден и Тиллером [489], который одновременно рассмотрел вопрос о предполагаемой нестабильности включений жидкой фазы в случае влияния ориентировки поверхности раздела на кинетику процессов, происходящих на этой поверхности. В одном из исследований миграции включений жидкой фазы в системе Al—Pb [365] для непосредственного наблюдения за перемещением включений использован трансмиссионный электронный микроскоп. Установлено, что скорость миграции включений размером более 0,8 мкм соответствовала ожидаемой при определяющей роли объемной диффузии, тогда как более мелкие включения мигрировали медленнее, а включения размером менее 0,1 мкм вообще оставались неподвижными. Эти результаты позволяют предположить, что при малых размерах включения реакции плавления и кристаллизации на поверхностях раздела между твердой и жидкой фазами препятствуют миграции включения. Обнаруженная в этом эксперименте неподвижность очень мелких включений при малом значении градиента температуры показывает, что для начала затвердевания металлического расплава достаточно очень небольшие переохлаждения около  $10^{-7}$  К. Столь малые значения переохлаждения и высокая чувствительность примененной методики не только указывают на вероятные причины неудач при более ранних попытках непосредственно измерить влияние поверхностей раздела на затвердевание металлов [335, 439, 490], но и свидетельствуют о перспективности нового подхода к проведению таких экспериментов.

Значительно большее число экспериментов выполнено на прозрачных материалах, допускающих прямое наблюдение изучаемых явлений при помощи оптического микроскопа, например на кристаллах льда с включениями солевого раствора, а также на ионных кристаллах солей с включениями воды, что нашло свое отражение в соответствующих обзорах [17, 491]. Анализ измеренных в ряде исследований скоростей миграции включений солевого раствора в кристаллах льда показал [491], что наиболее важным фактором в таком растворе является объемная диффузия, но тем не менее некоторые результаты свидетельствуют о влиянии процессов на поверхностях раздела. Полученные данные привели к выводу о линейной зависимости скорости перемещения поверхности раздела от переохлаждения, что отмечалось и ранее [265]. Таким образом,

$$v_i = \mu_i \Delta T, \quad (5.5a)$$

где  $\mu_i \approx 10^{-5}$  м/(с·К).

Изучали также поведение включений воды в хлористом калии при комнатной температуре (т. е. при  $0,3 T_m$  для KCl) [17, 143, 144]. Для создания включений в кристалле хлористого калия просверливали отверстие, которое после введения некоторого количества воды герметизировали клеем. В условиях градиента температуры это крупное включение оказывается нестабильным и разделяется на множество более мелких капель (см. п. 5.2.3). Все капли имеют огранку, поскольку поверхностями раздела служат плоскости семейства  $\{100\}$ , характеризующиеся низкой энергией. После миграции на некоторое расстояние включения не приобретают ожидаемую равновесную форму, соответствующую кубической симметрии (см. п. 4.4.1), а оказываются сплюснутыми в направлении  $\langle 100 \rangle$ , т. е. по действующему градиенту температуры (рис. 5.3). После извлечения кристаллов из зоны с градиентом температуры происходит восстановление равновесной кубической формы включений. Однако большинство включений размером свыше 20 мкм восстанавливают свою форму лишь частично и остаются сплюснутыми. При повторном воздействии градиента температуры наблюдаются следующие явления. Во-первых, капельки мигрируют против градиента температуры, причем скорость этой миграции непрерывно возрастает до некоторого предельного значения, различного для разных капелек. Во-вторых, в процессе миграции капельки вновь приобретают сплюснутую форму. График зависимости скорости от размера капелек (рис. 5.4) свидетельствует о значительном разбросе достигаемых предельных скоростей, но отчетливо прослеживается общая тенденция — отсутствие подвижности капелек с размером менее примерно 15 мкм и непрерывное возрастание скорости миграции капелек по мере увеличения их размера.

Установлено [17], что результаты этого исследования согласуются с представлением о существовании некоторого влияния процессов, происходящих на поверхности раздела, на кинетику движения капелек. При этом предполагается, что определяющей стадией является *растворение* хлористого калия, так как боковые стороны капельки служат источниками «ступенек», на которых может происходить кристаллизация (рис. 5.5). С другой стороны, растворение требует «зарождения» выступов, около которых ионы могут уходить из кристалла. Справедливость такого представления подтверждают результаты наблюдения за одним случайным включением (включение Г на рис. 5.3), которое во время миграции сохраняет форму, близкую к кубической (причем на задней стороне образуются характерные впадины), и перемещается с более высокой скоростью, чем это следует ожидать при определяющей роли диффузии. Такой пузырек может оказаться скрепленным с малоугловой границей, дислокации которой будут способствовать растворению ионов. При подробном анализе наблюдающихся явлений (возрастания скорости миграции при увеличении размера включения и изменений формы включения при устранении и повторном создании градиента температуры) неизменно предполагается, что определяющую

роль играют не только диффузионные процессы, но и движущая сила процесса растворения. Необходимую свободную энергию находят из эмпирического уравнения

$$\Delta F = \Delta F_0 + \alpha v_i \text{ или } v_i = (\Delta F - \Delta F_0) / \alpha. \quad (5.56)$$

Критическое значение  $\Delta F_0 = 2,4 \cdot 10^{-2}$  Дж/моль эквивалентно или недонасыщению раствора в области перед растворяющейся

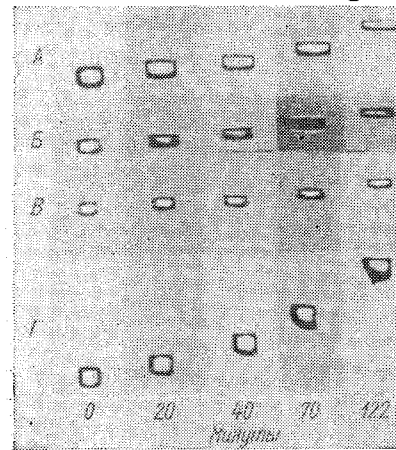


Рис. 5.3. Форма включений А, Б, В и Г солевого раствора после перемещения в условиях градиента температуры в течение 0, 20, 40, 70 и 122 мин соответственно [17]

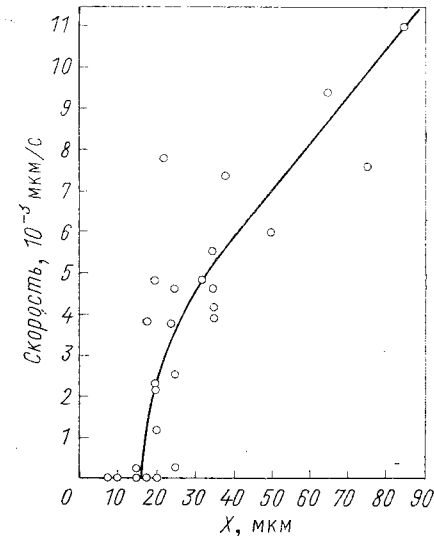


Рис. 5.4. Зависимость установившейся скорости движения включений солевого раствора в хлористом калии от установившегося значения ширины прямоугольного сечения капельки  $X$  по направлению нормали к градиенту температуры. (Размер  $X$  показан также на рис. 5.6 и 5.8) [17]

гранью на  $\Delta C/C = 3 \cdot 10^{-5}$ , или перегреву этой грани на  $3 \cdot 10^{-3}$  К. Возникновение такого *недонасыщения* приводит к растворению боковых граней и, следовательно, к сплющиванию мигрирующего включения (см. рис. 5.3). Существование критического минимума движущей силы  $\Delta F_0$ , необходимого для начала миграции поверхности раздела, само по себе представляется удивительным и никак не следует из обычных теорий роста и растворения кристаллов [489]. Однако этот критический минимум позволяет объяснить как отсутствие миграции мелких капелек, так и способность более крупных капелек полностью восстанавливать равновесную форму после устранения градиента температуры. Примечательно, что к аналогичному выводу приходят [365] и при исследовании металлической системы,

хотя в этом случае значение  $\Delta F_0$  оказывается гораздо меньшим. Отмечено также [231] существование не зависящего от скорости барьера для мигрирующих границ зерен.

Некоторые признаки определяющей роли процессов на поверхности раздела обнаружены [303] при изучении термомиграции жидких включений в салоле и камфене, хотя при этом не установлено существования критического минимума движущей силы. Полученные экспериментальные данные о термомиграции в этих органических веществах согласуются с современными взглядами на кинетику кристаллизации [531].

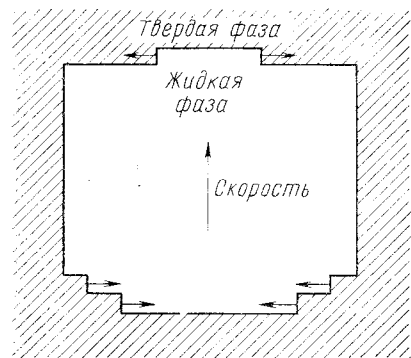


Рис. 5.5. Схема роста и растворения слоев кристалла, объясняющая перемещение включений жидкой фазы [16]

В камфене, отличающемся низкой энтропией плавления, поверхность раздела, по-видимому, лишь незначительно препятствует миграции включений, особенно при температуре, близкой к температуре плавления чистого вещества. С другой стороны, кинетика миграции жидких включений в салоле, имеющем высокую энтропию плавления, соответствует случаю, когда определяющую роль играет процесс растворения поверхности раздела в местах выхода винтовых дислокаций. В соответствии с предположениями зависимость скорости миграции растворяющейся поверхности от движущей силы описывается уравнением

$$v_i = \alpha \Delta F^2. \quad (5.5 \text{ в})$$

Определяющее влияние дислокаций на процесс миграции подтверждается не только обнаруженной огранкой капель жидкости со стороны растворяющейся поверхности раздела, но и прежде всего тем обстоятельством, что многие капли остаются неподвижными, хотя имеют такие же размеры, как мигрирующие. Именно такая неподвижность случайных капель должна наблюдаться при хаотичном размещении, когда некоторые капли располагаются вне дислокации.

Как уже отмечалось [178], ни в одном из исследований процесса миграции включений и капель жидкости не учитывалось предполагаемое тормозящее влияние дислокаций. На задних поверхностях раздела мигрирующие пузырьки могут легко возникать избыточные дислокации, линии натяжения которых удерживают эти пузырьки. Этим эффектом, по-видимому, можно объяснить неподвижность очень мелких включений [365], но не обнаруженное [17] отсутствие миграции более крупных включений.

Если неподвижные включения препятствуют движению мигрирующих границ зерен, то можно предположить, что точно таким образом неподвижные границы зерен воздействуют на мигрирующие включения. Это явление исследовано в ряде изящных экспериментов [144] с кристаллами хлористого калия, содержащими включения солевого раствора. Капельки солевого раствора мигрируют в горизонтальную границу кручения с углом  $15^\circ$  под действием градиента температуры в вертикальном направлении. Если градиент температуры превышает примерно  $0,3 \text{ К/мм}$ , то капельки могут проникать в верхнее зерно, но при этом обязательно увлекают за собой границу кручения. Так как при комнатной температуре ( $0,3 T_m$ ) границы зерен в хлористом калии неподвижны, то позади включения солевого раствора возникает вертикальная цилиндрическая граница наклона с углом  $15^\circ$  (рис. 5.6). Мигрирующая капелька раствора удерживается этой границей, и в том случае, когда градиент температуры становится ниже критического, капелька остается в плоскости исходной границы. Измерения этого критического градиента для капельки с известным размером позволяют определить натяжение границы зерна, уравновешиваемое движущей силой, создаваемой градиентом температуры. Найденное значение энергии границы составляет  $0,03 \text{ Дж/м}^2$ .

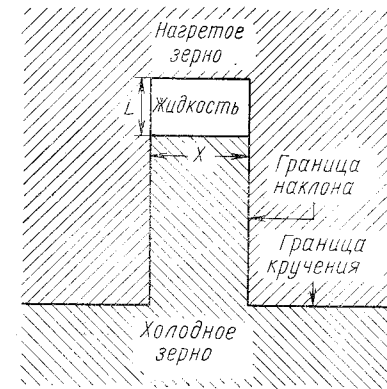


Рис. 5.6. Строение границы кручения в бикристалле хлористого калия после прохождения через нее включения солевого раствора. Сзади движущегося включения возникает вертикальная цилиндрическая граница наклона [144]

Справедливость представлений о трудном растворении кристалла подтверждена полученными экспериментальными данными, согласно которым растворяющаяся грань всегда сохраняет свою огранку, тогда как кристаллизующаяся грань нередко становится искривленной; такое искривление наблюдается при движении включения как по градиенту температуры, так и в противоположном направлении.

### 5.2.3. Стабильность формы мигрирующих жидких включений

В некоторых случаях крупные мигрирующие включения разделялись на множество мелких капелек. Обсуждение этого явления применительно к кристаллам хлористого калия [19] показывает, что

такая нестабильность характерна для всех движущихся капелек, у которых отношение скорости движения к градиенту температуры превышает некоторое критическое значение. Предполагается, что природа такой нестабильности связана с локальными искажениями градиента температуры в местах расположения включений, обладающих по сравнению с матрицей кристалла меньшей теплопроводностью. В результате такого искажения центральная область капельки стремится мигрировать с большей скоростью, чем края, поскольку именно в центральной области жидкого включения градиент температуры оказывается наибольшим. Если скорость миграции центральной области превышает максимально возможную скорость движения капельки, которая возникла бы при отсутствии тормозящего влияния поверхностей раздела, то остающаяся сзади жидкость формируется по краям капельки, разделяющейся на множество мелких капелек. Такая модель позволяет успешно предсказывать условия, при которых включения жидкой фазы становятся нестабильными. Примечательно, что форма нестабильных капелек раствора в кристаллах хлористого калия оказывается [19] весьма сходной с формой заполненных газом вакансионных пор в сердечниках твэлов ядерных реакторов и с формой включений жидкой фазы, обнаруживаемых в кремнии и германии.

#### 5.2.4. Миграция газовых пузырьков

Движение газовых пузырьков в твердых телах привлекает очень большое внимание многих исследователей (например, [20, 403, 451a]) с момента первого обнаружения [52] миграции небольших заполненных гелием вакансионных пор под действием градиента температуры в образцах меди, изучаемых в электронном микроскопе. Эта проблема имеет существенное практическое значение для ядерного топлива, поскольку некоторые газообразные продукты деления урана (криптон, ксенон) характеризуются чрезвычайно низкой растворимостью в металлическом и керамическом топливе. Отсутствие растворимости приводит к образованию множества диспергированных очень мелких газовых пузырьков и объясняет сопротивляемость таких пузырьков росту посредством диффузионного механизма укрупнений Оствальда (см. п. 4.5.2). В связи с этим рост происходит путем столкновений мигрирующих пузырьков и их последующей коалесценции и приводит к быстрому распуханию ядерного топлива. Причина распухания заключается в увеличении объема газа из-за релаксации капиллярного давления ( $2\sigma/r$ ) в мелких пузырьках в процессе роста. При поверхностной энергии  $\sigma = 1$  Дж/м<sup>2</sup> капиллярное давление в пузырьке радиусом 10 нм составляет 10<sup>3</sup> атм. Если считать газ идеальным, то

$$PV = nRT,$$

где  $n$  — число молей газа. Поэтому

$$(2\sigma/r)(4\pi r^3/3) = 8\pi\sigma r^2/3 = nRT,$$

откуда

$$r^2 = 3nRT / (8\pi\sigma). \quad (5.6)$$

Коалесценция двух пузырьков с радиусами  $r_1$  и  $r_2$  вызывает появление пузырька с радиусом  $r_3$ , определяемым соотношением

$$r_3^3 = r_1^3 + r_2^3. \quad (5.7)$$

При  $r_1 = r_2$  коалесценция приводит к увеличению объема на

$$\Delta V = (4\pi/3)(r_3^3 - 2r_1^3) = (4\pi/3)r_1^{3/2}[1 - (1/2)^{3/2}].$$

В целях предотвращения миграции пузырьков в урановых сердечниках твэлов, приводящей к подобному распуханию, уран обычно легируют железом и алюминием, чтобы таким путем создать диспергированные мелкие выделения второй фазы, которые бы эффективно закрепляли газовые пузырьки. Проблема распухания и методы борьбы с этим явлением рассмотрены, например, Беллами [66] и Барнсом [51].

В первых наблюдениях за движением гелиевых пузырьков [52] было установлено, что быстрее всех остальных мигрируют самые мелкие пузырьки; это обстоятельство указывает на определяющую роль поверхностной диффузии [454]. Отмечено также, что коалесценция пузырьков происходит в соответствии с уравнением (5.7) и что в отсутствие непосредственного соприкосновения соседних пузырьков, имеющих разные размеры, не наблюдается никаких признаков их укрупнения по механизму Оствальда.

Утверждение о преобладающей роли поверхностной диффузии как единственного фактора, определяющего миграцию пузырьков, например, в меди и золоте, позднее было пересмотрено [525]. С этой целью изучалась миграция пузырьков в тонких фольгах меди и золота за счет неупорядоченного броуновского движения без градиента температуры. Коэффициент диффузии пузырьков  $D_b$  должен быть связан [233] с коэффициентом поверхностной диффузии  $D_s$  уравнением

$$D_b = 0,3(a_0/r)^4 D_s, \quad (5.8)$$

где  $a_0$  — атомный диаметр;  $r$  — радиус пузырька.

Поведение пузырьков в этих экспериментах согласуется с ожидаемым, за исключением того обстоятельства, что полученное таким методом значение  $D_s$  оказывается для меди в 10—100 раз, а для золота в 10 000—100 000 раз меньше обычно наблюдаемого. Эти расхождения, по-видимому, вызваны весьма небольшим влиянием реакций на поверхностях раздела, в частности затрудненным зарождением ступенек на гранях (111) рассматриваемых пузырьков. Тогда замедленная миграция пузырьков в золоте объясняется большей анизотропией поверхностной энергии у этого металла.

Как и в случае жидких включений, эффективным методом изучения миграции более крупных газовых пузырьков оказывается использование прозрачных материалов в сочетании с оптическим микроскопом. В результате наблюдений за движением сферических



газовых пузырьков в поликристаллической камфаре в условиях градиента температуры установлено [20], что скорость миграции определяется в случае больших пузырьков переносом паровой фазы, а в случае пузырьков с диаметром менее 7 мкм проявляется некоторое влияние реакций на поверхностях раздела, в связи с чем такие пузырьки движутся более медленно. В процессе исследования обнаружен и другой интересный факт: пузырьки оказываются связан-

цией продуктов деления к центру сердечника; в результате возникают беспорядочная зона, отличающаяся достаточно высокой температурой, большая центральная полость, в которую перешли имевшиеся поры, и зона радиально ориентированных столбчатых зерен (рис. 5.7).

### 5.2.5. Миграция двухфазных (жидкость и пар) включений

Обычная движущая сила, ответственная за миграцию в условиях градиента температуры, обусловлена тепловым потоком, в результате чего пузырек жидкости или газа должен мигрировать в противоположном направлении. В таком случае дополнительным фактором является любое вызванное вариацией температуры изменение свободной энергии поверхности раздела  $\sigma$ ; именно этот фактор послужил несомненной причиной миграции двухфазных пузырьков, содержащих как жидкость, так и паровую фазу, в направлении по градиенту температуры в кристаллах хлористого калия [18]. Это явление схематически изображено на рис. 5.8; помимо обычного диффузионного потока хлористого калия ( $J_D^{KCl}$ ), направленного от горячих к холодным поверхностям включения, существует несколько больший противоположно направленный поток жидкости ( $J_L^{KCl}$ ), вызванный уменьшением энергии поверхности раздела пар—жидкость при снижении температуры. В п. 4.4.1 уже обсуждалась отрицательная адсорбция заряженных ионов на границе с водой, приводящая к увеличению  $\sigma$  при возрастании концентрации солей, поэтому снижение этой концентрации (из-за меньшей растворимости хлористого калия при более низкой температуре) вызывает спад  $\sigma$  до прежних значений, характерных для чистой воды. Неизменное снижение значений поверхностной энергии, и, следовательно, поверхностного натяжения означает, что по поверхности раздела между водой и паровой фазой действует несбалансированное тангенциальное усилие, которое должно привести к появлению вязкого потока насыщенного солевого раствора от холодной к горячей стороне включения. Этот поток играет существенную роль в движении пузырьков, так как он переносит хлористый калий, который осаждается на горячей стороне включения, движущегося в более холодную область кристалла. Рассматриваемый цикл завершается кристаллизацией хлористого калия на горячей стороне включения, тогда как испаряющаяся при этом вода переносится в паровой фазе к холодной стороне включения. Здесь водяной пар конденсируется, вызывая растворение добавочного количества хлористого калия, которое в дальнейшем переносится под действием неодинакового поверхностного натяжения.

Анализ, проведенный на основании этой модели, позволил успешно предсказать наблюдавшиеся скорости миграции двухфазных пузырьков. Было показано, что в условиях, когда поперечное сечение пузырька занято преимущественно паровой фазой, наиболее

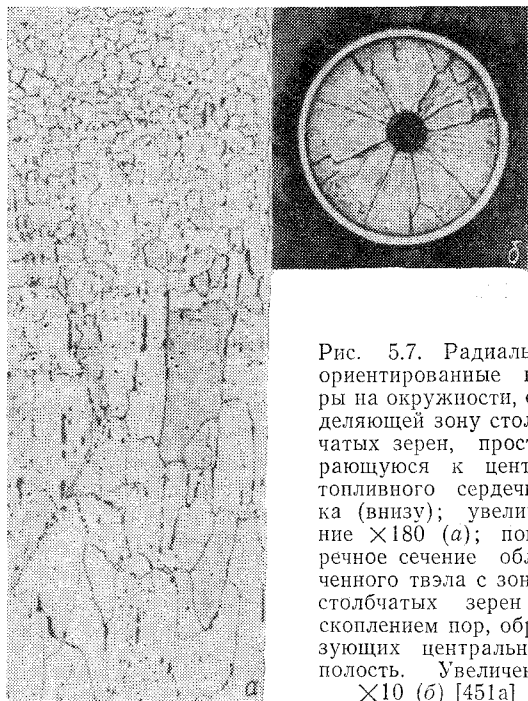


Рис. 5.7. Радиально ориентированные поры на окружности, отделяющей зону столбчатых зерен, простирающуюся к центру топливного сердечника (внизу); увеличение  $\times 180$  (а); поперечное сечение облученного твэла с зоной столбчатых зерен и скоплением пор, образующих центральную полость. Увеличение  $\times 10$  (б) [451а]

ными с поперечными границами зерен и при миграции увлекают за собой эти границы. Это обстоятельство повлекло за собой два последствия: во-первых, сферические пузырьки, скрепленные с такими границами зерен, при коалесценции образуют линзообразные полости; во-вторых, подобная стимулированная миграция границ зерен, обладающих одинаковой ориентировкой, должна после достаточно длительного времени вызывать образование столбчатой микроструктуры. Эти две характерные особенности микроструктуры хорошо известны по результатам изучения сердечников твэлов из керамической двуокиси урана [451а]. Процесс миграции газовых пузырьков в таких сердечниках происходит с большой скоростью, что объясняется высоким радиальным градиентом температуры, а также присутствием пор, сохранившихся после «спекания», и мигра-

медленной стадией, определяющей кинетику процесса, является перенос воды в паровой фазе. В таком случае предполагаемая скорость миграции может быть найдена из уравнения

$$v = \frac{3}{2} \left( \frac{A_g}{A_g + A_l} \right) \frac{C_l^{\text{KCl}} D_g^{\text{H}_2\text{O}}}{C_l^{\text{H}_2\text{O}} C_s^{\text{KCl}}} \left( \frac{\delta C^{\text{H}_2\text{O}}}{\delta T} \right) \left( \frac{\delta T}{\delta x} \right), \quad (5.9)$$

где  $A_l$  и  $A_g$  — площади поперечного сечения включения, занимаемые жидкой и паровой фазами соответственно;  $C_l^{\text{KCl}}$  — концентрация

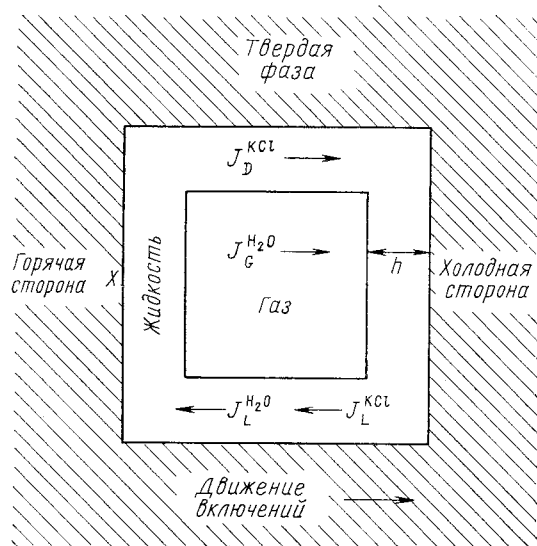


Рис. 5.8. Схема перемещения в твердом кристалле двухфазного включения пар — жидкость по направлению градиента температуры

ция хлористого калия в жидкой фазе; аналогичным образом обозначены и другие параметры, входящие в уравнение. Это соотношение, при выводе которого предполагалось, что включение заполнено посторонним газом при атмосферном давлении, позволило вычислить скорости миграции, оказавшиеся близкими к фактически обнаруженным. В отсутствие постороннего газа перенос воды через паровую фазу будет происходить гораздо быстрее, и на основании рассмотренной модели можно предсказать, что скорость миграции должна возрасти в 1000 раз.

Разработка этой проблемы вызывает значительный практический интерес, так как не исключена возможность, что месторождения солей будут использоваться для длительного захоронения саморазогревающихся радиоактивных отходов. В пластах каменной соли присутствуют включения воды, которые мигрируют против градиента температуры к местам подземного захоронения разогретых от-

ходов. Достигая захоронения вода может там испаряться, образуя новые изолированные двухфазные включения, которые будут теперь мигрировать по градиенту температуры, что сопряжено с возможностью переноса радиоактивных отходов. Градиенты температуры, вызванные саморазогревом в результате радиоактивного распада, будут существовать лишь в течение нескольких лет, причем за это время включения пройдут очень небольшое расстояние (примерно 0,01—0,6 м в соответствии с наличием или отсутствием воздуха в этих включениях). В дальнейшем включения могут мигрировать на большие расстояния в течение многих лет под влиянием слабого природного геотермического градиента и гравитационного поля Земли, и все это время отходы будут оставаться радиоактивными. Однако опасность выхода радиоактивных веществ из пластов каменной соли практически исключается из-за присутствия границ зерен в поликристаллической соли. Эти границы зерен, как предполагается, должны полностью предотвратить миграцию включений под воздействием слабых природных градиентов (см. п. 5.2.3).

### 5.2.6. Миграция твердых фаз

Примеры миграции поверхностей раздела между твердыми фазами в металлических сплавах весьма немногочисленны [300, 304, 363]. Проведенные исследования показали ускоренное укрупнение волокнистых (тонкопластинчатых) эвтектических микроструктур при отжиге в условиях градиента температуры в направлении нормали к осям волокон. Первоначально считалось [301], что это может быть вызвано коалесценцией соприкасающихся волокон, движущихся с разными скоростями, но в дальнейшем было предложено [363] более убедительное объяснение. По мнению Мак-Лина [363], высокая энергия активации процесса диффузии в твердых телах означает, что коэффициент диффузии  $D$  будет возрастать по мере увеличения расстояния, в результате чего все поверхности раздела должны раздвигаться при одновременном движении против градиента температуры в соответствии с уравнением (5.3). Эта модель удовлетворительно объясняет укрупнение волокон в эвтектической микроструктуре, не постулируя существование поверхностной диффузии или реакций на поверхностях раздела в качестве причины неодинаковой скорости перемещения волокон разного размера. По данным Мак-Лина, эта модель количественно согласуется с некоторыми экспериментальными результатами для эвтектической композиции кобальт—карбид хрома.

### 5.2.7. Эффект Соре: миграция атомов под действием градиента температуры (термодиффузия)

В условиях градиента температуры может происходить и действительно происходит перемещение атомов, поскольку на каждый атом элемента  $A$  действует движущая сила  $f_A$ , значение которой может быть найдено [164] из соотношения

$$f_A = -(Q^*/T) (dT/dx), \quad (5.10)$$

где  $Q^*$  — теплота переноса, определение абсолютного значения и знака которой затруднительно, но которая физически представляет собой избыточную энергию атома, совершающего перескоки в процессе диффузии. В случае включения жидкой или паровой фазы величина  $Q^*$ , как уже отмечалось, представляет собой рассчитанную для одного атома теплоту испарения или плавления, однако, по-видимому, не установлено общее правило для определения  $Q^*$  при миграции атомов [267, 407].

Существует простая модель, которую можно использовать для определения  $Q^*$  в случае диффузии атомов в решетке металла по вакансионному механизму. В этом случае предполагается, что

$$Q^* = \beta E_m - E_f, \quad (5.10a)$$

где  $E_m$  — энергия, необходимая для перемещения вакансии;  $\beta$  — коэффициент, несколько меньший единицы;  $E_f$  — энергия образования вакансии. В основу упомянутой модели положена гипотеза, согласно которой перемещение (одного) атома в направлении по градиенту температуры сопровождается переносом некоторой доли энергии активации процесса перемещения (оставшаяся доля энергии активации переносится окружающими атомами). Необходимым условием такого перемещения атомов является направленное против градиента температуры движение вакансий, сопровождающееся переносом энергии образования вакансий. Представленную модель можно весьма успешно применять [267] для металлов с простой электронной структурой (Au, Ag, Cu и Al), для которых она предсказывает очень низкие скорости термодиффузии, поскольку  $E_m \simeq E_f$ . Этот вывод нашел поддержку и со стороны других исследователей [483a]. В то же время обнаруженные высокие скорости термодиффузии в некоторых переходных металлах, таких, как Pt, Fe, Ti и Co, не согласуются с предложенной простой теорией. Примечательно также и то обстоятельство, что при исследовании миграции в металлах под действием электрического поля (см. разд. 5.4) наблюдается противоположный эффект; в металлах с простой электронной структурой такая миграция происходит весьма быстро, тогда как в переходных металлах она практически отсутствует. Проведенные измерения термодиффузии элементов внедрения в некоторых переходных металлах [507] пока не позволяют сделать каких-либо обобщающих заключений.

Необходимо отметить, что при эффекте Соре атомы различных элементов в твердых и жидких растворах могут двигаться с разными скоростями и даже в разных направлениях (величина  $Q^*$  может быть как положительной, так и отрицательной) и это осложняет рассматривавшуюся выше миграцию включений. Изучение миграции включений солевого раствора в кристаллах хлористого калия показало [18], что эффект Соре пренебрежимо мал, однако в других случаях это утверждение может оказаться неверным.

Все представления, изложенные в разд. 5.2, в равной степени применимы к миграции включений второй фазы и атомов в поле тяготения («седиментации в твердом состоянии»), когда более «плотные» включения и атомы движутся вниз, а более «легкие» всплывают вверх. Естественное гравитационное поле Земли слишком мало, чтобы вызвать сколько-нибудь существенный эффект, однако для этой цели могут быть использованы современные центрифуги, создающие гораздо более значительные ускорения. Согласно результатам изучения миграции включений солевого раствора в кристаллах хлористого калия под воздействием ускорения, в 53 000 раз превышающего гравитационное поле Земли, скорость миграции таких включений составляет около 0,3 мкм/ч [16]. В полном соответствии с поведением этих включений в условиях градиента температуры (см. п. 5.2.1) оказалось, что мелкие включения при воздействии ускорения остаются неподвижными, а скорость миграции крупных включений возрастает по мере увеличения их размеров. Анализ кинетики процесса привел к хорошо согласующимся выводам: миграция включений определяется главным образом объемной диффузией, но существенное влияние могут оказывать и реакции на растворяющейся поверхности кристалла, являющейся границей раздела.

В соответствии с кинетикой реакций на поверхностях раздела перемещение этих поверхностей в поле ускорения требует большей движущей силы, чем в условиях градиента температуры. (Примечательно, что при первоначальном расчете [16] кинетика реакций на поверхностях раздела оказалась заниженной в 300 раз.) Ранее предполагали [143], что несовпадение значений движущей силы вызвано более высокой плотностью дислокаций в кристаллах после центрифугирования. Поскольку в настоящее время это несовпадение приписывают влиянию *меньшей* подвижности поверхностей раздела в поле ускорения, такое предположение означало бы, что дислокации должны рассматриваться как препятствия для мигрирующих капелек солевого раствора [178], а не как фактор, способствующий ускоренному растворению кристалла. Отсюда вытекает необходимость в расширении экспериментов, предусматривающих определение, возможно с использованием трансмиссионного электронного микроскопа, фактической конфигурации дислокаций вокруг движущихся пузырьков.

Исследовали [15] также седиментацию (осаждение) тяжелых атомов золота, растворенных в индии, во время центрифугирования при 40° С. Сплавы системы In—Au выбраны на том основании, что золото может быстро диффундировать в индии по межузельному механизму. Воздействие в течение 72 ч ускорения, в 10<sup>5</sup> раз превышающего гравитационное поле Земли, привело к неравномерному распределению золота в ранее гомогенном растворе. Предсказан-

ная зависимость атомной концентрации золота  $n_{Au}$  от расстояния до оси вращения центрифуги  $r$  описывается уравнением

$$d \ln n_{Au}/dr = [M_{Au} - M_{In}(\bar{V}_{Au}/V_{In})] (\omega^2 r/kT), \quad (5.11)$$

где  $M_{Au}$  и  $M_{In}$  — атомные массы элементов;  $\bar{V}_{Au}$  — парциальный молярный объем золота;  $V_{In}$  — молярный объем индия;  $\omega$  — угловая скорость центрифуги. Как оказалось, значение парциально-го молярного объема золота в индии невелико и должно подчиняться соотношениям  $0,2V_{In} > \bar{V}_{Au} > -1,7 V_{In}$ . Это означает, что разбавленный раствор золота в индии относится к растворам внедрения.

#### 5.4. МИГРАЦИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ (ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС)

Включения второй фазы в металлах не имеют электрического заряда, поэтому вряд ли можно ожидать влияния поля на их перемещение, тогда как ионы металла, согласно предположениям, должны мигрировать в электрическом поле, поскольку на них действует сила  $f_A$ , которая находится [269] из уравнения

$$f_A = eEZ^* = eEZ(1 - W). \quad (5.12)$$

В это уравнение входят: заряд электрона  $e$ ; напряженность электрического поля  $E$ ; заряд иона  $Z$ ; эффективный заряд  $Z^*$ ; «электронный ветер»  $W$ , вызванный передачей количества движения при рассеянии ионом мигрирующих электронов. В большинстве металлов «электронный ветер», по-видимому, должен играть более важную роль, чем непосредственное воздействие электрического поля на заряженный ион, поскольку обычно миграцию ионов обнаруживают по направлению к аноду (т. е. по направлению потока электронов). Такая миграция может иметь место лишь при достаточно высокой температуре, когда термическая активация делает возможной диффузию атомов. Согласно уравнению Нернста—Эйнштейна, поток ионов  $J_A$  под действием силы  $f_A$  равен

$$J_A = c_A D f_A / (kT) = c_A D e E Z^* / (kT), \quad (5.13)$$

где  $c_A$  — концентрация атомов в единице объема;  $D$  — коэффициент диффузии.

Измерения электропереноса в серебре [269] проводили при наложении электрического поля и одновременном нагреве образца с малым поперечным сечением путем пропускания большого постоянного тока. По окончании эксперимента в структуре образца наблюдали две основные особенности. Во-первых, происходил электроперенос серебра к аноду, свидетельствующий о значительном влиянии «электронного ветра», причем эффективный заряд  $Z^*$  составлял  $+25 e$ . Во-вторых, имела место неравномерность переноса, поскольку максимальная температура и наибольший коэффициент диффузии достигались на центральном участке образца. В итоге атомы серебра накапливались около анода, тогда как вблизи катода

создавалось пересыщение вакансиями, приводящее к образованию вакансионных пор. Подобные изменения микроструктуры обнаружены и в алюминиевых фольгах, причем образование вакансионных пор в алюминиевых проводниках, по-видимому, может явиться причиной выхода из строя электронных схем, в которых через тонкие проводники пропускается большой ток [81, 82, 206]. При таких условиях вакансионные поры, образующиеся около катода, где существует градиент температуры, могут перемещаться и коалесцировать, нарушая электрический контакт.

Опубликованы также результаты [267] изучения электропереноса в кобальте, который, как и железо, относится к проводникам  $p$ -типа, т. е. его электропроводность вызвана преимущественно движением положительно заряженных дырок. Можно предположить, что «дырочный ветер» стимулирует электроперенос к катоду; такой перенос был действительно обнаружен, хотя эффективный заряд  $Z^*$  оказался весьма небольшим ( $-1,6 e$ ).

##### 5.4.1. Перемещение границ зерен под влиянием электрического поля

В результате проведенных экспериментов обнаружено [353, 354] — что во многих металлах, в которых рост зерен происходит в условиях приложенного электрического поля и, следовательно, прохождения электрического тока, движение границ зерен приобретает упорядоченный характер, а именно возникает преимущественное перемещение этих границ к катоду. Подобный эффект наблюдали [236] и при первичной рекристаллизации монокристаллов золота, через которые пропускали большой постоянный ток. Из анализа полученных результатов можно заключить, что происходило обычное перемещение атомов к аноду, вызывавшее смещение границ зерен в противоположном направлении. Однако предсказанный эффект оказался намного меньше (в 100 раз) реально измеренного, что, видимо, объясняется более высоким эффективным зарядом и большим электросопротивлением границ зерен.

#### 5.5. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ МЕТАЛЛОВ

Энергия фаз, обладающих магнитными свойствами, изменяется в присутствии магнитного поля, поэтому нельзя считать неожиданным изменение микроструктуры (и, следовательно, свойств) сплавов, которые являются или становятся намагниченными при воздействии магнитного поля в условиях, допускающих перемещение атомов. Эти вопросы подробно рассмотрены в монографии [154], из которой можно взять необходимые дополнительные сведения.

Поскольку энергия магнитного атома или включения не зависит от их положения в магнитном поле, нет оснований ожидать возникновения миграции, подобной наблюдаемой при воздействии теп-

ловых, гравитационных или электрических полей. (В неравном магнитном поле такая миграция возможна.) С другой стороны, изменение ориентировки магнитной частицы по отношению к приложенному магнитному полю (как, например, изменяет свое положение стрелка компаса) сопровождается уменьшением энергии, которое, как известно, приводит к изменениям микроструктуры (см. п. 5.5.1). Кроме того, внешнее магнитное поле влияет на фазовые превращения, происходящие с участием магнитных фаз (см. п. 5.5.2).

### 5.5.1. Влияние магнитных полей на ориентировку составляющих микроструктуры

В связи с этой проблемой необходимо рассмотреть два различных, хотя и взаимосвязанных явления: изменения в стабильных и нестабильных твердых растворах. В случае стабильных твердых растворов может изменяться лишь взаимное расположение разнородных атомов, например возникать «направленное упорядочение», представленное на рис. 5.9. При таком упорядочении, в отличие от возникновения дальнего порядка, не требуется изменения хаотического расположения атомов, оцениваемого по относительному числу пар, образованных разноименными и одноименными атомами; направленное упорядочение означает лишь изменение относительной доли одноименных пар, ориентированных по направлению приложенного магнитного поля (по вертикали на рис. 5.9). Гипотеза о таком направленном упорядочении была выдвинута Шиказуми [127] и обсуждалась, в частности, Грэхемом [223]. В качестве доказательства происходящего направленного упорядочения при термомагнитной обработке сплава, заключающейся в охлаждении от температуры выше точки Кюри в приложенном магнитном поле, могут служить изменения магнитных свойств этого сплава. Основное изменение связано с возникновением одноосной магнитной анизотропии в направлении существовавшего внешнего поля: в этом направлении сплав легче поддается намагничиванию (т. е. исходная магнитная проницаемость оказывается выше, чем в других направлениях) и обнаруживают меньшую магнитострикцию. Наиболее веским доказательством, подтверждающим причинную связь направленного упорядочения и этих эффектов, является то обстоятельство, что такие эффекты отсутствуют в чистых металлах и полностью упорядоченных сплавах. Кроме того, если термомагнитную обработку проводить в изотермических условиях, а не при непрерывном охлаждении до температуры, при которой диффузия практически отсутствует, то степень анизотропии магнитных свойств уменьшается, причем аналогичное влияние оказывает и повышение температуры отжига, что объясняется разупорядочивающим воздействием теплового движения атомов. К числу сплавов, в которых наблюдается направленное упорядочение, относятся многие широко используемые магнитномягкие материалы, в частности сплавы Fe—Si, Fe—Ni и Fe—Ni—Co. В том случае, когда эти сплавы должны ис-

пользоваться в качестве магнитномягких материалов для одноосного намагничивания, целесообразно применить направленное упорядочение для повышения магнитной проницаемости в этом направлении [223]. Аналогичные эффекты обнаружены и для твердых растворов внедрения углерода в железе [166]. Магнитное поле, прило-

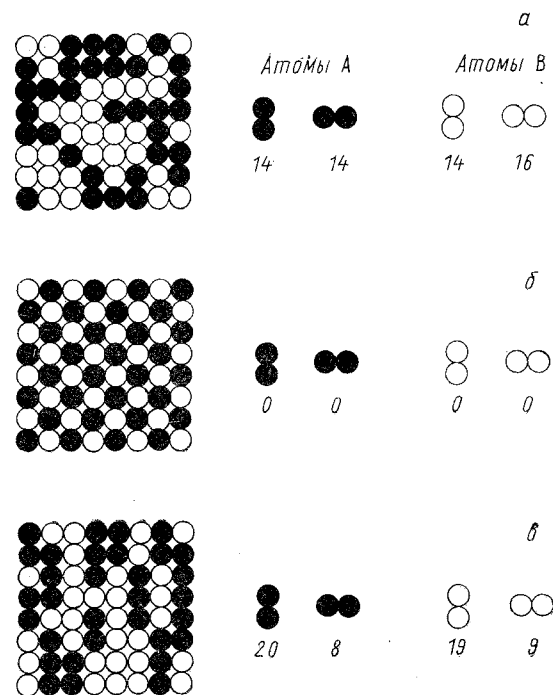


Рис. 5.9. Возможные размещения атомов в прямоугольной решетке [154]:  
 а — неупорядоченный твердый раствор; б — идеальный дальний порядок; в — направленное упорядочение

женное по направлению [100], вызывает медленное сокращение размеров кристалла в этом направлении, поскольку размер атомов углерода обуславливает преимущественное размещение атомов в междузлиях по направлениям [010] и [001].

#### Спинодальный распад сплавов алнико

Аналогичное ориентирующее воздействие термомагнитной обработки, как известно, наблюдается в сплавах типа алнико, предназначенных для постоянных магнитов; примечательно, что в этих сплавах изменяется ориентировка второй фазы, а не матрицы. Проведенный анализ показал [165], что после обычной термомагнитной обработки путем медленного охлаждения в магнитном поле исходного гомогенного твердого раствора с о. ц. к.-решеткой ( $\alpha$ -фазы)

образуются стерженьковые выделения высокомагнитной  $\alpha'$ -фазы, ориентированные по магнитному полю, которое для достижения оптимального эффекта должно быть параллельно  $\langle 100 \rangle$ . Возникшая ориентированная структура представлена на рис. 5.10. Матрица по-прежнему представляет собой слабомагнитную  $\alpha$ -фазу твердого раствора, обедненную железом и кобальтом (которые сконцентрировались в выделениях  $\alpha'$ -фазы), но зато обогащенную никелем и алюминием. Микроструктура такого сплава и присутствие дополнительных линий на рентгенограммах типичны для материа-

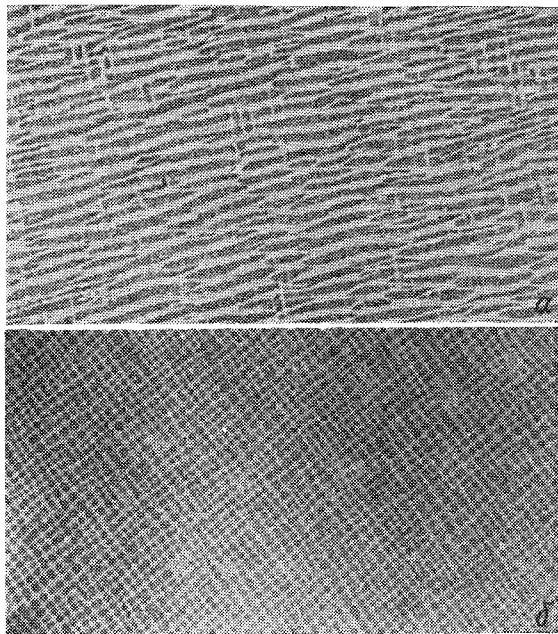


Рис. 5.10. Полученные на электронном микроскопе фотографии окисных реплик с поверхностей сплава «алюмин 8», отожженного в магнитном поле:

*a* — сечение, параллельное приложенному полю; *b* — сечение, перпендикулярное полю. Увеличение  $\times 50\,000$  [165]

лов, претерпевших спинодальный распад, поэтому обычно полагают, что такой распад действительно происходит в процессе охлаждения. Кан [108] при анализе спинодального распада в сплавах, подобных рассматриваемому, предположил, что если распад возникает при температуре, близкой к точке Кюри (когда охлаждаемый сплав приобретает магнитные свойства), то энергия магнитного поля способствует преимущественному образованию концентрационных волн в направлении этого поля. По мнению других исследо-

вателей [165], преимущественное образование происходит не во время первоначального спинодального распада, когда концентрационные волны возникают во всех трех направлениях семейства  $\langle 100 \rangle$ , а во время последующего отжига, когда укрупняются составляющие микроструктуры, в результате чего уменьшается площадь межфазовых поверхностей. Оба конкурирующих предположения основываются на одном и том же физическом представлении, согласно которому магнитная энергия благоприятствует образованию магнитных стерженьковых выделений, ориентированных параллельно направлению приложенного магнитного поля. Для получения оптимальных магнитных свойств сплавы типа алнико отливают, создавая структуру из столбчатых зерен с текстурой волокон  $\langle 100 \rangle$ , параллельной направлению роста этих зерен, а затем проводят термообработку в магнитном поле, параллельном осям  $\langle 100 \rangle$ . В таком случае создается наибольшее число удлиненных выделений высокомагнитной  $\alpha'$ -фазы, представляющих собой однодоменные частицы и благодаря удлиненной форме обладающих высоким сопротивлением размагничиванию.

### 5.5.2. Фазовые превращения в магнитном поле

Опубликованы [447] результаты изучения влияния магнитного поля на мартенситное превращение в сталях, когда немагнитный аустенит с г. ц. к.-решеткой превращается в магнитный феррит, имеющий о. ц. к.-решетку. Подобное превращение возникает в случае, если разница между свободными энергиями обеих фаз достаточна для преодоления упругой энергии, препятствующей превращению, как это указано, например, Кристианом [132]. Влияние наиболее сильных магнитных полей сводится к увеличению (на 5—8 К) температуры начала мартенситного превращения  $M_s$ . Это изменение вызвано уменьшением магнитной свободной энергии  $\Delta F_m$  согласно соотношению

$$\Delta F_m = H\Delta J, \quad (5.14)$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля;  $\Delta J$  — разница между намагниченностями обеих фаз. Изменение температуры  $M_s$  находится из уравнения

$$M'_s - M_s = (T_0 - M_s) (\Delta F_m / \Delta F_e), \quad (5.15)$$

где  $T_0$  — температура, при которой обе фазы (аустенит и феррит) имеют одинаковую свободную энергию;  $\Delta F_e$  — энергия, необходимая для преодоления сдерживающего влияния поверхностей раздела и упругой деформации. Незначительность изменений температуры  $M_s$  вызвана малыми значениями  $\Delta F_m$  по сравнению с изменениями свободной энергии, характеризующими фазовые превращения в металлах.

Также сообщалось [415] о влиянии магнитного поля на немагнитную диффузионную реакцию между о. ц. к.-фазой ( $\alpha$ ) и г. ц. к.-фазой ( $\gamma$ ) в сплавах системы Fe—Co. Согласно подтвержденным на практике теоретическим представлениям, границы двухфазных областей

$$\alpha \rightleftharpoons \alpha + \gamma \text{ и } \gamma \rightleftharpoons \alpha + \gamma$$

под влиянием сильных магнитных полей должны смещаться в направлении более высокой температуры, что вновь объясняется уменьшением свободной энергии магнитной  $\alpha$ -фазы в присутствии магнитного поля. Наряду с этим установлено, что, как и можно было предполагать, приложенное магнитное поле ускоряет образование  $\alpha$ -фазы при охлаждении и замедляет растворение при нагреве.

Таким же образом показано [392], что при отжиге в магнитном поле происходит перемещение границ зерен в материалах с *кристаллографической магнитной анизотропией*. Это перемещение вызывается преимущественным ростом благоприятно ориентированных зерен, обладающих меньшей магнитной свободной энергией, за счет зерен с иной ориентировкой, имеющих повышенную энергию.

## 5.6. ДЕФОРМАЦИЯ

Все виды пластической деформации приводят к большим и чрезвычайно важным изменениям микроструктуры металлов в отношении их дислокационной структуры и концентрации точечных дефектов. Эти изменения, занимающие центральное место среди других проблем материаловедения, нашли свое отражение в многочисленных исследованиях, некоторые аспекты которых были рассмотрены в гл. 3. Дальнейшее обсуждение названных проблем выходит за рамки данной книги, поэтому ниже будут затронуты лишь отдельные вопросы, связанные с влиянием деформации на стабильность микроструктуры, содержащей частицы второй фазы.

### 5.6.1. Влияние пластической деформации и усталостного нагружения на метастабильные выделения второй фазы

Близко расположенные когерентные выделения легко перерезаются дислокациями, поскольку для этого обычно требуется меньшее приложенное напряжение, чем при альтернативных механизмах, основанных на огибании препятствий движущимися дислокациями [317]. Движущиеся дислокации могут легко разрезать небольшие выделения на две части или даже на несколько частей меньшего размера. Можно полагать, что при достаточном развитии этого процесса размер выделений окажется ниже критического (см. п. 2.2.2) и выделения приобретут способность растворяться в матрице. Подобное растворение выделений после холодной прокатки состаренного медно-бериллиевого сплава, содержащего когерентные выделения, подтверждено данными рентгеновского исследования и фактической ликвидацией дисперсионного упрочнения [234]. Предпо-

ложение о происходящем повторном растворении подтверждается возникновением выделений при новом старении. Повторное растворение выделений наблюдали [433] после перерезания дислокациями зон Гинье—Престона и метастабильных выделений  $\theta'$ -фазы в сплавах Cu—Al. Известны [358] и другие примеры повторного растворения, происходящего при комнатной температуре и вызванного одноосным деформированием. Таким образом, создается впечатление, что окончательно установлено существование такой деформационной нестабильности структур.

Можно предполагать, что при повторном растворении имеет место ускоренная диффузия под влиянием возникших в результате деформации точечных дефектов (см. п. 2.2.4). Еще более интенсивно исследовалась нестабильность выделений под влиянием усталостной деформации, о чем уже упоминалось в п. 2.2.1. Эта проблема имеет важное значение, особенно для алюминиевых сплавов, которые после термообработки, обеспечивающей высокую прочность при растяжении, приобретают микроструктуру, характеризующуюся низким *коэффициентом усталости* (отношением предела усталости для  $10^6$  циклов к временному сопротивлению при растяжении). При рассмотрении этого вопроса [239] выдвинуто предположение, что циклическое деформирование приводит к перемещению дислокаций в прямом и обратном направлениях через когерентные выделения, в результате чего размер выделений становится меньше критического. Для этого необходимо, чтобы в *разных* плоскостях действовали два различных механизма скольжения, так как в противном случае происходило бы самозалечивание повреждений. Что касается одноосного деформирования, то высокая концентрация вакансий должна резко ускорять диффузию растворенных элементов от выделений субкритического размера. При обсуждении доказательств существования высокой концентрации точечных дефектов в полосах скольжения, возникших при усталостном нагружении, было показано [298], что концентрация вакансий в меди при 4,2 К могла достигать  $5 \cdot 10^{-4}$ . Подобные концентрации вакансий не наблюдаются в чистых металлах после усталостных испытаний *при комнатной температуре*. Однако в сплавах высокая концентрация вакансий, по-видимому, может возникать в результате испытаний при 300 К, поскольку непрерывное увеличение скорости диффузии в закаленных алюминиевых сплавах позволяет предположить, что эта высокая концентрация сохраняется за счет взаимодействия вакансий с атомами растворенных элементов.

Альтернативная гипотеза, объясняющая низкий коэффициент усталости, основывается на предположении [243] о комбинированном воздействии образовавшихся дислокаций и вакансий, вызывающем перестаривание — замену метастабильных выделений новыми, более устойчивыми. Дислокации способны приводить к гетерогенному зарождению новых выделений, а вакансии могут ускорять их рост. Любая из двух рассмотренных причин нестабильности микроструктуры делает полосы скольжения *менее прочными* по сравнению

с окружающей матрицей, в результате чего процесс скольжения локализуется на уже существующих полосах, что может сопровождаться образованием и ростом трещин в этих участках [92, 480].

Существуют весьма веские доказательства справедливости обоих предположений как о повторном растворении, так и о перестаривании, но для различных сплавов и при неодинаковых условиях. Исследование высокопрочного сплава Al—Zn—Mg при помощи трансмиссионного электронного микроскопа позволило обнаружить [427] свободные от выделений полосы скольжения в поверхностных зернах и вблизи усталостных трещин, начинающихся от поверхности. Тем же методом выявлены [141] широкие, свободные от выделений второй фазы полосы скольжения в сплавах Al—Cu после их испытаний на усталость в состоянии, соответствующем максимальной прочности. Исследуемые образцы были вырезаны из участков, расположенных вблизи от исходной поверхности материала (рис. 5.11). Отмечалось [479, 480] также существование узких, свободных от выделений полос скольжения в приповерхностной области образцов сплава Al—Zn—Mg после испытаний на усталость. Во время этих последних экспериментов обнаружено, что в испытывавшихся образцах происходило *повторное старение* с образованием новых выделений в полосах скольжения и в областях, примыкающих к границам зерен, где ранее такие выделения отсутствовали. Существование таких зон около границ зерен является характерной особенностью ряда алюминиевых сплавов, причем считают [188], что эти зоны возникают при первоначальной термообработке, когда в процессе закалки вакансии уходят к границам зерен. Если образование выделений требует присутствия вакансий, то появление при повторном старении выделений в тех зонах, где они ранее отсутствовали, свидетельствует о том, что там находились как *вакансии*, так и атомы *растворенного* элемента, т. е. подтверждается гипотеза о повторном растворении выделений при усталостном нагружении.

Подтверждением второго предположения о происходящем перестаривании послужили эксперименты [243] по изучению внутреннего трения в сплавах Al—Cu, а также непосредственные наблюдения старения сплавов Al—Ag с образованием зон Гинье—Престона и когерентных выделений  $\gamma'$ -фазы [141]. При помощи трансмиссионного электронного микроскопа в образцах, испытывавшихся на усталость при комнатной температуре, была выявлена повышенная концентрация выделений  $\gamma'$ -фазы, образующих ряды, параллельные направлениям скольжения  $\langle 110 \rangle$ , как это и следовало ожидать в случае протекания процесса перестаривания в усталостных полосах скольжения (рис. 5.12). Можно предполагать, что усталостное нагружение при повышенной температуре ускоряет процесс перестаривания; такое явление действительно наблюдается в экспериментах со сплавами Al—Zn—Mg при комнатной температуре [480].

При изучении механических свойств сплавов Al—Cu [7] получены косвенные доказательства происшедшего повторного растворения выделений при усталостных испытаниях. Однако, в отличие

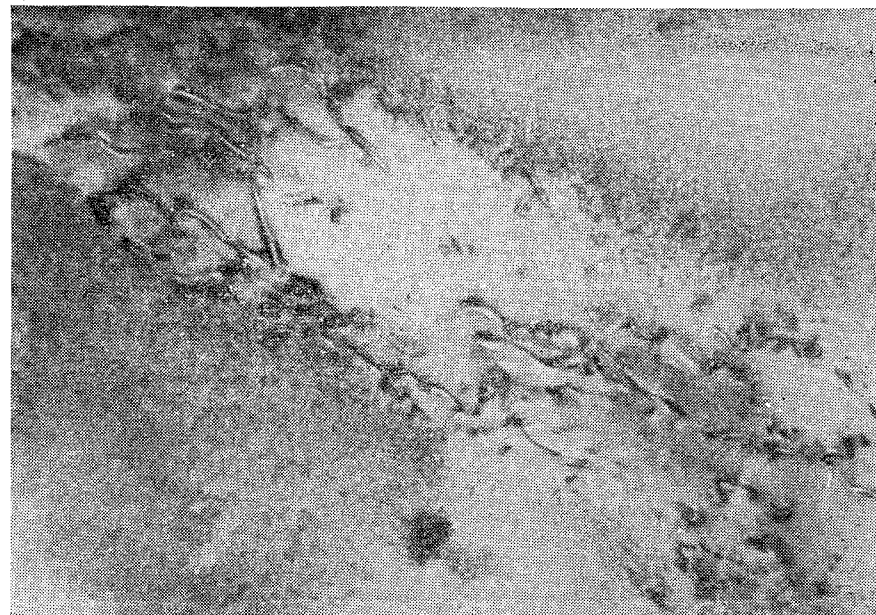


Рис. 5.11. Микроструктура сплава алюминия с 4 мас. % меди.

Сплав переведен в состояние твердого раствора путем отжига при  $160^\circ\text{C}$  в течение 5 ч и подвергнут воздействию знакопеременных напряжений с частотой 160 кГц до деформаций сдвига  $\pm 0,0017$ . Циклическое нагружение привело к появлению областей, свободных от выделений второй фазы. Видны стенки дислокаций в таких областях и увеличенные размеры зон Гинье—Престона по краям областей твердого раствора. Увеличение  $\times 20\,000$  [141]

от других экспериментов [141], не удалось при помощи трансмиссионного электронного микроскопа непосредственно наблюдать процесс повторного растворения. Предполагают, что причина заключается в разных способах подготовки образцов для исследования, поскольку в данном случае осуществлялось утонение реальных образцов после испытания, тогда как ранее [141] просматривались приповерхностные участки образцов толщиной 100—200 мкм. Все данные, казалось бы, позволяют утверждать, что повторное растворение происходит лишь около исходной поверхности или вблизи усталостных трещин. Пока еще не найдено окончательного объяснения этого эффекта, но представляется вероятным, что для образования субкритических выделений при усталостном нагружении необходима смена плоскости скольжения, а такая смена легче всего происходит в приповерхностных слоях.

Сплавы на основе меди в состоянии после дисперсионного упрочнения отличаются [240] низким коэффициентом усталости, как это имело место для сплавов Cu—Co и Cu—Be. Был определен также коэффициент усталости для сплава Cu—Ni—Fe в состоянии после спинодального распада, причем оказалось, что этот коэффициент



намного превышает полученный для сплавов с микроструктурой, возникшей в результате процессов зарождения и роста выделений второй фазы. Согласно предположениям, причина такого явления заключается в очень малой критической длине концентрационных волн (эквивалентной критическому размеру стабильного зародыша) в твердых растворах, претерпевших спинодальный распад.

Новые возражения против гипотезы о повторном растворении возникли после неудачных попыток [341] выявить повторное растворение в сплавах Al—Cu и Al—Zn—Mg, хотя при этом получены доказательства происходившего перестаривания. Эти эксперименты заставили предположить, что полосы скольжения, обедненные мелкодисперсными когерентными выделениями, могут возникать,

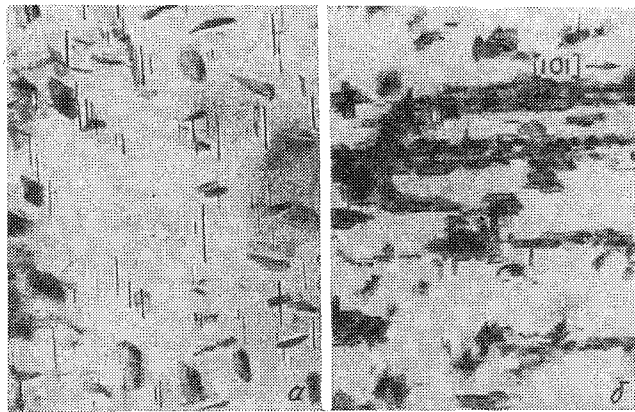


Рис. 5.12. Сплав алюминия с 15 мас. % серебра, переведенный в состояние твердого раствора путем отжига в течение 120 ч при 160° С; увеличение  $\times 30\,000$  (а); тот же сплав после нагружения с частотой 400 кГц до деформаций сдвига  $\pm 0,0012$  (б). Видны дополнительные выделения  $\gamma'$ -фазы в направлении скольжения  $\langle 101 \rangle$  [141]

во всяком случае в сплаве Al—Cu, под действием закалочных деформаций, приводя таким образом к локализованному перестариванию еще до усталостного нагружения. Подобные полосы действительно обнаружены [341] перед испытанием на усталость, причем во время испытания не увеличивалось число полос скольжения, свободных от выделений второй фазы. Это вызвало существенные сомнения в справедливости результатов предшествующих исследований. Однако следует иметь в виду, что для испытаний на усталость использовали только образцы, предварительно утоненные для просмотра на трансмиссионном электронном микроскопе. Перед испытанием подготовленные образцы наклеивали на прозрачные держатели из оргстекла, а после окончания испытания образцы отделяли от держателей и вновь просматривали на микроскопе. Хотя подобный спо-

соб отличается несомненными достоинствами в отношении надежности наблюдений, проводимых до и после испытания, остается неподтвержденной возможность судить о поведении стандартных образцов при усталостных испытаниях на основании данных, полученных для утоненных образцов. Эта критика становится еще более весомой в связи с тем, что в утоненных образцах сплавов Al—Zn—Mg, подвергнутых испытанию на усталость, не удалось обнаружить свободных от выделений полос скольжения, хотя при повторении экспериментов со стандартными образцами эти полосы были выявлены в приповерхностных участках [341].

Наблюдается также некоторое несоответствие между данными о повторном образовании выделений в процессе испытания на усталость разбавленных сплавов Fe—C, состаренных после закалки из области  $\alpha$ -фазы для предотвращения мартенситного превращения. В одних экспериментах [360] получены отчетливые доказательства повторного растворения метастабильных карбидов, образовавшихся во время низкотемпературного старения. Такое повторное растворение, локализованное в областях около границ зерен, было приписано влиянию необычного распределения усталостных трещин около поверхности образцов. Если же старение проводилось при повышенной температуре, то усталостные деформации уже не влияли на образовавшиеся в этом случае более крупные выделения карбидов. Однако позднее были проведены [94] новые исследования аналогичного сплава, правда, с несколько меньшим содержанием углерода, и было отмечено отсутствие каких-либо признаков повторного образования выделений. Может оказаться, что этому расхождению данных не следует придавать серьезного значения, поскольку в первых исследованиях изучали участки образцов, отстоящие от поверхности всего на 60 мкм, тогда как вывод об отсутствии повторного образования выделений был сделан на основании исследований всего объема стандартных образцов.

Наряду с этим изучали поведение выделений карбидов при испытаниях на усталость малоуглеродистых сталей, предварительно закаленных для поддержания высокой начальной концентрации углерода. Как установлено опытами, при 333 и 363 К в структуре стали возникали свободные от карбидов участки, ориентированные параллельно направлениям скольжения, тогда как в матрице обычно образывались мелкодисперсные выделения. Эти данные относятся к слоям, отстоящим от поверхности не более чем на 15 мкм, и дают основания предположить, что большие локализованные пластические деформации препятствуют зарождению выделений (но в то же время могут вызывать повторное образование выделений при усталостном нагружении), причем в отсутствие выделений полосы скольжения остаются разупроченными, что благоприятствует локальному скольжению. Наблюдалось несколько случаев аномально интенсивного роста выделений, расположенных вблизи полос скольжения. Предполагается, что этот рост вызван переносом углерода из области все еще пересыщенного твердого раствора, в

которой отсутствуют выделения, к краям полос скольжения по образованным дислокациями путям ускоренной диффузии.

При исследовании промышленного сплава 7075 системы Al—Zn—Mg установлено [411], что применение термомеханической обработки (закалки, старения при 373 К, деформирования при 300 К и повторного старения при 393 К) позволяет получить высокий коэффициент усталости. Создаваемая структура характеризуется высокими плотностями выделений и дислокаций. Предполагается, что сопротивление усталостному повреждению вызвано высокой скоростью первоначального деформационного упрочнения, которое должно затруднять локализованное скольжение и тем самым способствовать стабильности выделений. Проблема стабильности структуры при усталостном нагружении, разумеется, еще нуждается в дальнейшем изучении, прежде чем удастся добиться удовлетворительного понимания явлений. Поскольку большинство случаев выхода из строя при эксплуатации приписывается влиянию усталости на материалы конструкций, этот вопрос неизменно вызывает несколько обостренный интерес.

Другим примером изменения исходной микроструктуры под влиянием усталости могут служить металлы в состоянии деформационного упрочнения. Дислокационная субструктура, возникающая при одноосном деформировании, может претерпевать значительные изменения при последующих усталостных деформациях. Еще ранее было показано [91], что упрочненные деформированием кристаллы меди могут разупрочняться под воздействием усталости, если нагружение осуществляется при температуре, обеспечивающей достаточную подвижность вакансий. При этом, как предполагается, происходит процесс переползания дислокаций, вызывающий полигонизацию. Более подробные исследования показали, что под воздействием многоцикловых усталостных деформаций металлы, находившиеся до деформации в состоянии после отжига или после одноосного деформирования, приобретают одинаковые свойства и, следовательно, одинаковую структуру [148].

### 5.6.2. Отжиг при воздействии напряжений

Если внешние сдерживающие усилия воздействуют на металл при повышенной температуре, можно ожидать, что упругие искажения формы будут изменять морфологию микроструктуры. В случае сплавов Fe—Al, например, подобная обработка вызывает более предпочтительное размещение атомов в кристалле [74]. Такое изменение структуры, как и направленное упорядочение при термомагнитной обработке, приведет к значительной анизотропии магнитных свойств. Этот эффект исследован [488] применительно к одноосному упругим искажениям (как растяжения, так и сжатия) никелевого суперсплава «Удимет 700», в котором значительную долю объема занимают когерентные выделения  $\gamma'$ -фазы на основе соединения  $Ni_3Al$ . Как выяснилось, подобная обработка изменяет форму выде-

лений. Схемы на рис. 5.13 иллюстрируют эти изменения при растягивающих и сжимающих нагрузках, действующих по различным направлениям кристаллической решетки. В исходном состоянии выделения имеют кубическую форму с гранями, ориентированными параллельно соответствующим граням г. ц. к.-решетки. Согласно результатам предпринятого анализа, изменения формы когерентных выделений вызывают изменения формы кристалла-матрицы, причем характер этих изменений зависит от знака двух параметров  $A$  и  $\Phi$ , определяющих поведение системы. Параметр  $A \propto (a' - a)$

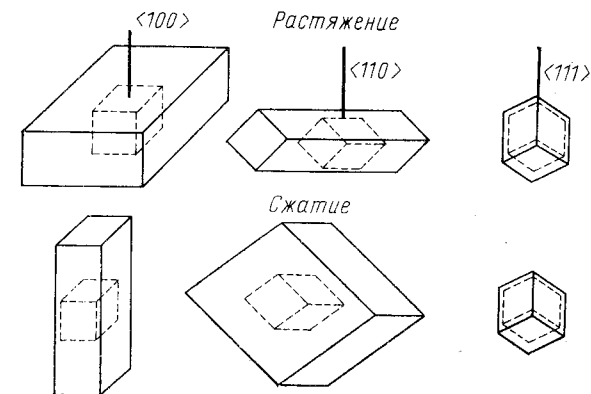


Рис. 5.13. Изменение исходной кубической формы (показанной пунктиром) выделений второй фазы при изменении направления и знака приложенного напряжения. Форма не изменяется только при деформировании по направлению  $\langle 111 \rangle$  [488]

представляет собой разность между постоянными решеток выделения и матрицы, а параметр  $\Phi \propto (E' - E)$  характеризует разность модулей упругости. Поскольку изменения формы выделений вызывают искажения геометрических размеров образца и приводят к релаксации упругой деформации матрицы, то упругая свободная энергия системы уменьшается. Аналогично исследовали никелевый иплав с выделениями  $\gamma'$ -фазы и успешно объяснили наблюдаемые изменения формы выделений [488]. (В этом случае параметр  $A$  был эоложительным, а параметр  $\Phi$  — отрицательным.)

### 5.6.3. Изменения распределения выделений в процессе диффузионной ползучести

Металлы с мелкозернистой структурой могут претерпевать деформацию, правда, с низкой скоростью и при высокой температуре, в результате процессов вакансионной (диффузионной) ползучести, основанных на диффузии вакансий в кристаллической решетке. Эта ползучесть, впервые рассмотренная Херрингом [252], известна как ползучесть Набарро—Херринга, тогда как ползучесть в результате диффузии вакансий по границам зерен [146] известна как ползучесть

Коубла. В обоих случаях концентрация вакансий на границах зерен, ориентированных поперек растягивающего напряжения, оказывается выше равновесной, а на границах зерен, ориентированных вдоль растягивающего напряжения, она остается ниже равновесной. Этот градиент концентрации вызывает появление потока вакансий от поперечных границ к продольным, в результате чего создается противоположно направленный поток атомов, ответственный за возникновение деформации растяжения в направлении действующего напряжения. В таких условиях диспергированные выделения второй фазы не должны участвовать в этом процессе и обычно играют роль инертных меток, как в известных экспериментах Киркендалла. Границы, к которым поступает поток атомов матрицы, после возникно-

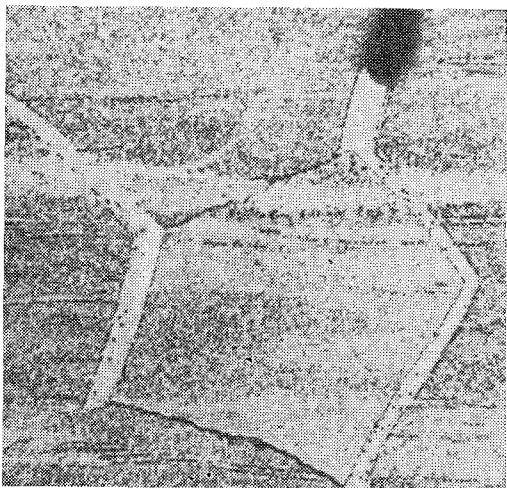


Рис. 5.14. Структура сплава Mg—Zn после испытания на ползучесть при 723 К в течение 11206 ч.

Видны свободные от выделений зоны на поперечных границах и плотные скопления выделений на продольных границах относительно действующего напряжения [505]

вения некоторой деформации ползучести приобретают вид зон, свободных от выделений второй фазы, тогда как границы, от которых уходят атомы матрицы, обогащаются выделениями второй фазы (рис. 5.14). Образование подобной неоднородности микроструктуры особенно часто наблюдали в сплавах на основе магния, используемых в низкотемпературных реакторах, но обнаружили и для других металлов [100, 244, 245, 309, 423, 475, 505]. В некоторых из упомянутых исследований образование диспергированной фазы мало влияло на скорость диффузионной ползучести. Но в ряде случаев, когда эта фаза занимала значительную долю объема, наблюдали замедление ползучести, поскольку затруднялось поддержание требуемой скорости ухода атомов матрицы от границ зерен, заполненных выделениями второй фазы; другими словами, необходима некоторая движущая сила для того, чтобы границы зерен могли играть роль стоков для вакансий. Анализ тормозящего влияния поверхностей раздела на замедление диффузионной ползучести был проведен Гринвудом [229].

## 5.7. СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЙ ВТОРОЙ ФАЗЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ОБЛУЧЕНИЯ

Теоретически и экспериментально показано [401], что образовавшиеся в микроструктуре материала выделения второй фазы могут вновь растворяться при воздействии на них интенсивного облучения. Предложено два механизма, посредством которых материал с выделениями второй фазы превращается в твердый раствор при температуре, намного меньшей равновесной температуры растворимости.

1. *Растворение путем соударений.* В этом случае переход атомов из выделения в матрицу осуществляется за счет кинетической энергии, передаваемой при воздействии на эти атомы проникающего излучения. Перемещаемые в противоположном направлении атомы матрицы также могут способствовать растворению, поскольку их приход приближает состав выделения к равновесному.

2. *Растворение путем разупорядочения.* Выделения, подобные  $\gamma'$ -фазе в сплавах на основе никеля, под действием облучения могут становиться разупорядоченными. В связи с тем что стабильность выделения зависит от степени упорядоченности, такие разупорядоченные выделения будут вновь растворяться в матрице. Для этого механизма характерно присутствие двух конкурирующих диффузионных потоков: восстанавливающего упорядоченность выделения и вызывающего растворение выделения. Поэтому предполагается, что облучение будет приводить к растворению лишь внешнего слоя выделения.

Облучение, увеличивая концентрацию вакансий, будет также увеличивать коэффициент диффузии атомов матрицы от  $D$  до  $D^*$ . Рассмотрение всех возможных воздействий облучения позволило [401] получить уравнение, описывающее скорость изменения размера выделения при растворении в условиях разупорядочения:

$$dr/dt = -\psi K + 3D^*C/4\pi\rho r - D^*r^2n, \quad (5.16)$$

где  $K$  — скорость повреждения (число смещений на один атом в секунду);  $\psi$  — параметр растворения (число растворившихся атомов на одно смещение);  $C$  — суммарное содержание растворенных компонентов в сплаве;  $\rho$  — доля атомов растворенных элементов в выделении;  $n$  — плотность выделений в объеме.

При низкой температуре, когда  $D^*$  пренебрежимо мал, все выделения растворяются, но при более высокой температуре, когда  $D^*$  достаточно велик, чтобы стимулировать некоторое возвращение в равновесное состояние, из уравнения (5.16) следует, что малые выделения должны расти, а большие — растворяться (противоположный вариант обычного укрупнения по Оствальду). Экспериментальные данные о поведении выделений  $\gamma'$ -фазы и карбидов  $M_{23}C_6$  в сплаве на основе никеля показывают, что под воздействием облучения заряженными частицами при комнатной температуре выделения вновь растворяются в матрице, а при повышенной температуре их размеры существенно уменьшаются в соответствии с предсказаниями теории.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aaron H. B., Fainstein D., Kotler G. R. "J. Appl. Phys.", 1970, v. 41, p. 4404.
2. Aaron H. B., Kotler G. R. "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 393.
3. Aaronson H. I. Decomposition of austenite by diffusional processes. N. Y., Interscience, 1962, p. 387.
4. Aaronson H. I., Aaron H. B., Kinsman K. R. "Metallography", 1971, v. 4, p. 1.
5. Aaronson H. I., Laird C., Kinsman K. R. In: Phase transformations. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1970, p. 313.
6. Abbot K., Haworth C. W. "Acta met.", 1973, v. 21, p. 951.
7. Abel A., Ham R. K. "Acta met.", 1966, v. 14, p. 1495.
8. Aboav D. A. "Metallography", 1972, v. 5, p. 251.
9. Adachi M., Grant N. J. "Trans. Met. Soc. AIME", 1960, v. 218, p. 881.
10. Ahearn P. J., Quigley F. C. "J. ISI", 1966, v. 204, p. 16.
11. Ahlborn H., Hornbogen E., Köster U. "J. Mat. Sci.", 1969, v. 4, p. 944.
12. Anantharaman T. R., Suryanarayana C. "J. Mat. Sci.", 1971, v. 6, p. 1111.
13. Anderson W. A., Mehl R. F. "Trans. Met. Soc. AIME", 1945, v. 161, p. 140.
14. Andrade E. N., da C., Aboav D. A. "Proc. Roy. Soc.", 1966, A 291, p. 18.
15. Anthony T. R. "Acta met.", 1970, v. 18, p. 877.
16. Anthony T. R., Cline H. E. "Philos. Mag.", 1970, v. 22, p. 893.
17. Anthony T. R., Cline H. E. "J. Appl. Phys.", 1971, v. 42, p. 1823.
18. Anthony T. R., Cline H. E. "Acta met.", 1972, v. 20, p. 247.
19. Anthony T. R., Cline H. E. "Acta met.", 1973, v. 21, p. 117.
20. Anthony T. R., Sigsbee R. A. "Acta met.", 1971, v. 19, p. 1029.
21. Anthony T. R., Turnbull D. "Phys. Rev.", 1966, v. 151, p. 495.
22. Ardell A. J. "Acta met.", 1967, v. 15, p. 1772.
23. Ardell A. J. "Acta met.", 1968, v. 16, p. 511.
24. Ardell A. J. In: The mechanism of phase transformations in crystalline solids. L., Inst. of Metals, 1969, p. 111.
25. Ardell A. J. "Metal. Trans.", 1970, v. 1, p. 525.
26. Ardell A. J. "Acta met.", 1972, v. 20, p. 61.
27. Ardell A. J. "Acta met.", 1972, v. 20, p. 601.
28. Ardell A. J. "Metallography", 1972, v. 5, p. 285.
29. Ardell A. J. "Met. Trans.", 1972, v. 3, p. 1395.
30. Ardell A. J., Nicholson R. B. "Acta met.", 1966, v. 14, p. 1295.
31. Ardell A. J., Nicholson R. B. "J. Phys. Chem. Solids", 1966, v. 27, p. 1793.
32. Argon A. S. "Phys. State Solids", 1965, v. 12, p. 121.
33. Ashby M. F. Strengthening mechanisms in solids. Eds, A. Kelly, R. B. Nicholson. Amsterdam, Elsevier, 1971, p. 137.
34. Ashby M. F., Centamore R. M. A. "Acta met.", 1968, v. 16, p. 1081.
35. Ashcroft T. B., Faulkner R. G. "Metal Sci. J.", 1972, v. 6, p. 224.
36. Åström H. U. "Arkiv fys.", 1955, Bd 10, S. 197; "Acta met.", 1955, v. 3, p. 508.
37. Aubauer H. P. "Acta met.", 1972, v. 20, p. 165.
38. Aubauer H. P. "Acta met.", 1972, v. 20, p. 171.
39. Aubauer H. P., Warlimont H. "Z. Metallkunde", 1974, Bd 65, S. 297.
40. Aust K. T., Rutter J. W. "Trans. Met. Soc. AIME", v. 215, p. 119, 820.
41. Aust K. T., Rutter J. W. In: Recovery and recrystallisation of metals. Ed., L. Himmel. N. Y., Interscience, 1963, p. 131. (Имеется рус. пер.: Остр К. Т., Раттер Дж. В. Миграция границ зерен. — В кн.: Возврат и рекристаллизация металлов. Под ред. В. М. Розенберга. М., "Металлургия", 1966, с. 123.)
42. Averbach B. L., Bever M. B., Comerford M. F., Leach J. L. "Acta met.", 1956, v. 4, p. 477.
43. Bagley B. G., Turnbull D. "Acta met.", 1970, v. 18, p. 857.
44. Bailey J. E., Hirsch P. B. "Philos. Mag.", 1960, v. 5, p. 485.
45. Bailey J. E., Hirsch P. B. "Proc. Roy. Soc.", 1962, v. A267, p. 11.
46. Bainbridge B. G. D. Philos. thesis, Univ. of Sussex, 1972.
- 46a. Baker J. C., Cahn J. W. "Acta met.", 1969, v. 17, p. 275.
47. Baker R. G., Brandon D. G., Nuttig J. "Philos. Mag.", 1959, v. 4, p. 1339.
48. Balluffi R. W., Koehler J. S., Simmons R. O. In: Recovery and recrystallisation of metals. Ed., L. Himmel. N. Y., Interscience, 1963, p. 1. (Имеется рус. пер.: Балуффи Р. В., Келер Дж. С., Симмонс Р. О. Современное состояние знаний о точечных дефектах в металлах с г.д.к.-решеткой. — В кн.: Возврат и рекристаллизация металлов. Под ред. В. М. Розенберга. М., "Металлургия", 1966, с. 9.)
49. Bannyh O., Modin H., Modin S. "Jernkorntorets ann.", 1962, v. 146, p. 774.
50. Bardsley W., Boulton J. S., Hurdle D. T. J. "Solid State Electronics", 1962, v. 5, p. 395.
51. Barnes R. S. "J. Nucl. Mat.", 1964, v. 11, p. 135.
52. Barnes R. S., Mazey D. J. "Proc. Roy. Soc.", 1963, A275, p. 47.
53. Bairo G., Gleiter H. "Acta met.", 1974, v. 22, p. 141.
54. Barrett C. S. "Trans. Met. Soc. AIME", 1945, v. 161, p. 15.
55. Barrett C. S. Structure of Metals. N. Y., McGraw-Hill, 1952. (Имеется рус. пер.: Барретт К. С. Структура металлов. М., Физматгиз, 1954.)
56. Barrett C. S., Massalski T. B. Structure of metals. 3rd ed. N. Y., McGraw-Hill, 1966.
57. Basinski S. J., Basinski Z. S. In: Recrystallisation, grain growth and textures. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1966, p. 1.
58. Bastien P. G. "JISI", 1957, v. 187, p. 281.
59. Baty D. L., Tanzilli R. A., Heckel R. W. "Metal Trans.", 1970, v. 1, p. 1651.
60. Bay B. "J. Mat. Sci.", 1970, v. 5, p. 617.
61. Bayles B. J., Ford J. A., Saikind M. T. "Trans. Met. Soc. AIME", 1967, v. 239, p. 844.
62. Beck P. A., Hu H. In: Resrystallisation, grain growth and textures. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1966, p. 393.
63. Beck P. A., Kramar J. C., Demer L. J., Holzworth M. L. "Trans. Met. Soc. AIME", 1948, v. 175, p. 372.
64. Beck P. A., Sperry P. R. "Trans. Met. Soc. AIME", 1949, v. 185, p. 240.
- 64a. Beck P. A., Sperry P. R. "J. Appl. Phys.", 1950, v. 21, p. 150.
65. Becker R. D., Döring W. "Ann. Phys.", 1935, v. 24, p. 719.
66. Bellamy R. G. In: Proc. Symposium on Uranium and Graphite. Inst. of Metals Monograph. N. 27. 1962, p. 53.
67. Bellier S. P. D. Philos. thesis, Univ. of Sussex, 1971.
68. Bernal J. D. "Nature", 1960, v. 185, p. 68.
69. Bernal J. D. "Proc. Roy. Soc.", 1964, v. A280, p. 299.
70. Berry F. G., Davenport A. T., Honeycombe R. W. K. In: The mechanism of phase transformations in crystalline solids. L., Inst. of Metals, 1969, p. 288.
71. Bever M. B. In: Creep and recovery. ASM Metals Park, Ohio, p. 14. (Имеется рус. пер.: Бивер М. Б. О термодинамике и кинетике возврата. — В кн.: Ползучесть и возврат. Пер. с англ. М., Metallurgizdat, 1961, с. 21.)
72. Bever M. B., Holt D. L., Titchener A. L. "Progr. Mat. Sci.", 1973, v. 17, p. 1.
73. Birkerman J. J. "Phys. State Solids", 1965, v. 10, p. 3.
74. Birkenbeil H. J., Cahn R. W. "Proc. Phys. Soc.", 1962, v. 79, p. 831.
75. Bishop G. H., Chalmers B. "Philos. Mag.", 1971, v. 24, p. 515.
76. Bishop G. H., Hartt W. H., Bruggeman G. A. "Acta met.", 1971, v. 19, p. 37.
77. Björklund S., Donaghey L. F., Hillert M. "Acta met.", 1972, v. 20, p. 867.
78. Björklund S., Hillert M. Private communication, 1974.
79. Blakely J. M. Introduction to the properties of crystal surfaces. Oxford, Pergamon Press, 1973, p. 53.
80. Blakely J. M., Mykura H. "Acta met.", 1962, v. 10, p. 565.
81. Bleach I. R., Meieran E. S. "Appl. Phys. Lett.", 1967, v. 11, p. 263.
82. Bleach I. R., Meieran E. S. "J. Appl. Phys.", 1969, v. 40, p. 485.

- 82a. **Bolling G. F., Winegard W. C.** "Acta met.", 1958, v. 6, p. 283.
- 82b. **Bonar L. G.** D. Philos. Thesis, Univ. of Cambridge, 1962.
83. **Bonis L. G., Grant N. J.** "Trans. Met. Soc. AIME", 1962, v. 224, p. 308.
84. **Bower E. N., Whiteman J. A.** In: The mechanism of phase transformation in crystalline solids. L., Inst. of Metals, 1969, p. 119.
85. **Boyd J. D., Nicholson R. B.** "Acta met.", 1971, v. 19, p. 1101.
86. **Boyd J. D., Nicholson R. B.** "Acta met.", 1971, v. 19, p. 1379.
87. **Brenner A., Riddell G.** "J. Res. Nat. Bur. Standards", 1947, v. 39, p. 385.
88. **Brimhall J. L., Huggins R. A.** "Trans. Met. Soc. AIME", 1965, v. 233, p. 1076.
89. **Brimhall J. L., Klein M. J., Huggins R. A.** "Acta met.", 1966, v. 14, p. 459.
90. **Brooks H.** In: Metal interfaces. Ohio, ASM, Metals Park, 1952, p. 20.
91. **Broom T., Ham R. K.** "Proc. Roy. Soc.", 1957, A242, p. 166.
92. **Broom T., Mazza J. A., Whittaker V. N.** "J. Inst. Metals", 1957, v. 86, p. 17.
93. **Brown L. M., Cook R. H., Ham R. K., Purdy G. R.** "Scripta met.", 1973, v. 7, p. 815.
94. **Brown M. J., Embury J. D.** "Acta met.", 1972, v. 20, p. 627.
95. **Buckel W., Hilsch R.** "Z. Physik", 1954, Bd 138, S. 109.
96. **Buffington F. S., Hirano K., Cohen M.** "Acta met.", 1961, v. 9, p. 434.
97. **Bulow H., Buckel W.** "Z. Physik", 1956, Bd 145, S. 141.
98. **Burke J. E.** "Trans. Met. Soc. AIME", 1949, v. 180, p. 73.
99. **Burke J. E., Turnbull D.** "Progr. Met. Phys.", 1952, v. 3, p. 220. (Имеется рус. пер.: Бурке Дж. Е., Турнбалл Д. Рекристаллизация и рост зерен.— В кн.: Успехи физики металлов. Т. I. М., Metallurgizdat, 1956, с. 368.)
100. **Burton B.** "Met. Sci. J.", 1971, v. 5, p. 11.
101. **Butcher B. R., Wheatherley G. C., Petit H. R.** "Met. Sci. J.", 1969, v. 3, p. 7.
102. **Byrne J. G.** Recovery, recrystallisation and grain growth. L., Macmillan, 1965.
103. **Cahn J. W.** "Acta met.", 1956, v. 4, p. 449.
104. **Cahn J. W.** "Acta met.", 1957, v. 5, p. 168.
105. **Cahn J. W.** "Acta met.", 1961, v. 9, p. 795.
106. **Cahn J. W.** "Acta met.", 1962, v. 10, p. 179.
107. **Cahn J. W.** Ibid., p. 789.
108. **Cahn J. W.** "J. Appl. Phys.", 1963, v. 34, p. 3581.
109. **Cahn J. W.** "Acta met.", 1964, v. 12, p. 1457.
110. **Cahn J. W.** "Trans. Met. Soc. AIME", v. 242, p. 166.
111. **Cahn J. W., Hilliard J. E.** "J. Chem. Phys.", 1958, v. 28, p. 258.
112. **Cahn J. W., Hilliard J. F.** "J. Chem. Phys.", 1959, v. 31, p. 688.
113. **Cahn J. W., Pedavar G. E.** "Acta Met.", 1965, v. 13, p. 1091.
114. **Cahn R. W.** "J. Inst. Metals", 1949, v. 76, p. 121.
115. **Cahn R. W.** In: Recrystallisation, grain growth and textures. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1969, p. 99.
116. **Cahn R. W.** Physical metallurgy. Ed., R. W. Cahn, 2nd ed. Amsterdam, North-Holland, 1970, p. 1129. (Имеется рус. пер. более раннего издания: Физическое металловедение. Под ред. Р. Кана. Вып. 1—3. М., "Мир", 1967—1968.)
117. **Cahn R. W.** In: Recrystallisation of metallic materials. Ed., F. Haessner. Stuttgart, Riederer, 1971, p. 43.
118. **Calvet J., Renon C.** "Mem. Sci. Rev. Met.", 1960, v. 57, p. 345.
119. **Chadwic G.** "J. Inst. Metals", 1963, v. 93, p. 18.
120. **Chalmers B.** Physical metallurgy. N. Y., John Wiley, 1959, p. 134. (Имеется рус. пер.: Чалмерс Б. Физическое металловедение. Под ред. А. К. Натансона. М., Metallurgizdat, 1963.)
121. **Chalmers B.** Principles of solidification. N. Y., John Wiley, 1964.
122. **Chalmers B., Gleiter H.** "Philos. Mag.", 1971, v. 23, p. 1541.
123. **Chalmers B., King R., Shuttleworth R.** "Proc. Roy. Soc.", 1948, A193, p. 465.
124. **Chellman D. J., Ardell A. J.** "Acta met.", 1974, v. 22, p. 577.
125. **Chen H. S., Turnbull D.** "J. Appl. Phys.", 1967, v. 88, p. 3646.
126. **Chen H. S., Turnbull D.** "Acta met.", 1969, v. 17, p. 1021.
127. **Chikazumi S.** "J. Phys. Soc., Japan", 1950, v. 5, p. 327.
128. **Chin L. L. J., Grant N. J.** "Powder Metallurgy Bull.", 1967, v. 10, p. 344.
129. **Chojnowski E. A., McTegart W. J.** "Met. Sci. J.", 1968, v. 2, p. 14.
130. **Christian J. W.** The theory of transformations in metals and alloys. Oxford, Pergamon Press, 1965.
131. **Ibid.**, p. 13, 834.
132. **Ibid.**, p. 910.
133. **Christian J. W.** In: The mechanism of phase transformations in crystalline solids. L., Inst. of Metals, 1969, p. 129.
134. **Clarebrough L. M.** "Austral. J. Sci. Res.", 1950, v. A1, p. 70.
135. **Clarebrough L. M., Hargreaves M. F., Loretto M. H.** "Acta met.", 1958, v. 6, p. 725.
136. **Clarebrough L. M., Hargreaves M. E., Loretto M. H.** In: Recovery and recrystallisation of metals. Ed., L. Himmel. N. Y., Interscience, 1963, p. 62. (Имеется рус. пер.: Клербро Л. М., Харгривс М. Е., Лоретто М. Х. Изменения внутренней энергии при возврате и рекристаллизации. — В кн.: Возврат и рекристаллизация металлов. Под ред. В. М. Розенберга. М., "Металлургия", 1966, с. 69.)
137. **Clarebrough L. M., Hargreaves M. E., Mitchel D., West G. W.** "Proc. Roy. Soc.", 1952, v. A215, p. 507.
138. **Clarebrough L. M., Hargreaves M. E., West G. W.** "Proc. Roy. Soc.", 1955, v. A232, p. 252.
139. **Clarebrough L. M., Humble P., Loretto M. H.** "Acta met.", 1967, v. 15, p. 1007.
140. **Clarebrough L. M., Segall R. L., Loretto M. H., Hargreaves M. E.** "Philos. Mag.", 1964, v. 9, p. 377.
141. **Clark J. B., McEvily A. J.** "Acta met.", 1964, v. 12, p. 1359.
142. **Cline H. E.** "Acta met.", 1971, v. 19, p. 481.
143. **Cline H. E., Anthony T. R.** Ibid., p. 175.
144. **Cline H. E., Anthony T. R.** Ibid., p. 491.
145. **Cline H. E., Anthony T. R.** "J. Crystal Growth", 1972, v. 13, p. 790.
146. **Coble R. L.** "J. Appl. Phys.", 1963, v. 34, p. 1679.
147. **Coble R. L., Burke J. E.** "Progr. Ceramic Sci.", 1963, v. 3, p. 197.
148. **Coffin L. F., Tavernelli J. F.** "Trans. Met. Soc. AIME", 1959, v. 215, p. 794.
149. **Cole G. S.** "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 357.
150. **Corti C. W., Cotterill P.** "Scripta met.", 1972, v. 6, p. 1047.
151. **Cotterill R. M. J.** "Philos. Mag.", 1961, v. 6, p. 1351.
152. **Cottrell A. H.** Dislocations and plastic flow in crystals. Oxford Univ. Press, 1953, p. 39. (Имеется рус. пер.: Коттрелл А. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М., Metallurgizdat, 1958.)
153. **Cratchley D.** "Met. Revs.", 1965, v. 10, p. 133.
154. **Cullity B. D.** Introduction to magnetic materials. L., Addison—Wesley, 1972, p. 357, 565.
155. **Daniel V., Lipson H.** "Proc. Roy. Soc.", 1943, v. A181, p. 368.
156. **Daniel V., Lipson H.** "Proc. Roy. Soc.", 1944, v. A182, p. 378.
157. **Darken L. S.** "Trans. Met. Soc. AIME", 1948, v. 174, p. 184.
158. **Darken L. S., Gurry R.** Physical chemistry of metals. N. Y., McGraw-Hill, 1953. (Имеется рус. пер.: Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов. М., Metallurgizdat, 1960.)
159. **Davenport A. T., Berry F. G., Honeycombe R. W. K.** "Met. Sci. J.", 1968, v. 2, p. 104.
160. **Davies H. A., Aucote J., Hull J. B.** "Scripta met.", 1974, v. 8, p. 1179.
161. **Davies R. G., Johnston T. L.** Ordered alloys. Baton Rouge, Claitors Publishing Division, 1970, p. 447.
162. **DeHoff R. T., Rhines F. N.** Quantitative Microscopy. N. Y., McGraw-Hill, 1968.
163. **Ibid.**, ch. 10.
164. **Denbigh K. H.** Thermodynamics of the steady state. L., Methuen, 1951, p. 69.

165. De Vos K. J. Magnetism and Metallurgy. Eds, A. E. Berkowitz, E. Knel-ler. L., Academic Press, 1969, p. 473.
166. De Vries G., Van Geest D. W., Gersdorf R., Rathenau G. W. "Physics", 1959, v. 25, p. 1131.
167. Dillamore I. L., Smith C. J. E., Watson T. W. "Met. Sci. J.", 1967, v. 1, p. 49.
168. Dimitrov O., Fromageau R., Dimitrov C. In: Recrystallisation of metallic materials. Ed., F. Haessner. Stuttgart, Riederer, 1971, p. 183.
169. Doherty R. D. Crystal growth. Ed., B. Pamplin Pergamon Press, 1973.
170. Doherty R. D. "Met. Sci. J.", 1974, v. 8, p. 132.
171. Doherty R. D. "Met. Trans.", 1975, v. 6, p. 588.
172. Doherty R. D., Cahn R. W. "J. Less-Common Metals", 1972, v. 28, p. 279.
173. Doherty R. D., Feest A. In: Solidification of metals, ISI Publication 110, 1968, p. 102.
174. Doherty R. D., Feest A., Holm K. "Met. Trans.", 1973, v. 4, p. 115.
175. Doherty R. D., Martin J. W. "J. Inst. Metals", 1962/63, v. 91, p. 332.
176. Doherty R. D., Martin J. W. "Trans. Amer. Soc. Metals", 1964, v. 57, p. 874.
177. Doherty R. D., Melford D. A. "J. ISI", 1966, v. 204, p. 1131.
178. Doherty R. D., Strutt T. Paper submitted to "J. Mat. Sci.", 1975.
179. Drolet J. P., Galibois A. "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 53.
180. Dromsky A., Lenel F. V., Ansell G. S. "Trans. Met. Soc. AIME", 1962, v. 224, p. 236.
181. Dubé C. A. D. Philos. thesis, Carnegie Inst. of Technology, 1948.
182. Dunn C. G., Walter J. L. In: Recrystallisation, grain growth and textures, Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1966, p. 461.
183. Duwez P. In: Phase stability in metals and alloys. Eds, P. S. Rudman, J. Stringer, R. I. Jaffee. N. Y., McGraw-Hill, 1967, p. 523. (Имеется рус. пер.: Дувез П. Метастабильные фазы. — В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах. Под ред. Д. С. Каменецкой. М., «Мир», 1970, с. 162.)
184. Duwez P. "Fizika", 1970, v. 2, p. 1.
185. Duwez P., Willens R. H., Crewdson R. C. "J. Appl. Phys.", 1965, v. 36, p. 2267.
186. Duwez P., Willens R. H., Klement W. "J. Appl. Phys.", 1960, v. 31, p. 1136.
187. Duwez P., Willens R. H., Klement W. Ibid, p. 1137.
188. Embury J. D., Nicholson R. B. "Acta met.", 1965, v. 13, p. 403.
189. Eshelby J. D. "Proc. Roy. Soc.", 1957, v. A241, p. 376.
190. Eshelby J. D. "Progr. Solid Mech.", 1961, v. 2, p. 89.
191. Farren W. S., Taylor G. I. "Proc. Roy. Soc.", 1925, v. A107, p. 422.
192. Faulkner R. G., Ralph B. "Acta met.", 1972, v. 20, p. 703.
193. Feest E. A., Doherty R. D. "Met. Trans.", 1973, v. 4, p. 125.
194. Feltner C. E., Laughhunn D. J. "Acta met.", 1962, v. 8, p. 563.
195. Ferran G., Cizeron G., Aust K. T. "Mem. Sci. Rev. Met.", 1967, v. 64, p. 1069.
196. Fillingham P. J., Leamy H. J., Tanner L. E. Electron microscopy and structure of materials. Berkeley, Univ. of California Press, 1972, p. 163.
197. Fiset M., Braunovic M., Galibois A. "Scripta met.", 1971, v. 5, p. 325.
198. Fontaine de D. "Scripta met.", 1973, v. 7, p. 463.
199. Footner P. K., Alcock C. B. "Met. Trans.", 1972, v. 3, p. 2633.
200. Frank F. C. In: Metal surfaces. Ohio, ASM, Metals Park, 1963, p. 1.
201. Frois C., Dimitrov O. "Compt. rend. Acad. sci.", 1961, v. 253, p. 2532.
202. Frois C., Dimitrov O. "Ann. Chim. Paris", 1966, v. 1, p. 113.
203. Fujita M. "J. Phys. Soc., Japan", 1961, v. 16, p. 397.
204. Gaudig W., Warlimont H. "Z. Metallkunde", 1969, Bd 60, S. 488.
205. Gawne D. T., Higgins G. T. "J. ISI", 1971, v. 209, p. 562.
- 205a. Герузин Я. Е., Кривоглаз М. А. Движение микроскопических включений в твердых телах. М., "Металлургия", 1971.
206. Ghaté P. B. "Appl. Phys. Letters", 1967, v. 11, p. 14.
207. Gibbs J. W. "Trans. Conn. Acad. Sci.", 1876, v. 3, p. 228.
208. Gibbs J. W. "Trans. Conn. Acad.", 1878, v. 3, p. 102, 345; reprinted in: The Collected Works of J. Willard Gibbs. V. 1. N. Y., Dover Publications, 1961. (Имеется рус. пер.: Гиббс Дж. Термодинамические работы. Т. 1. Термодинамика. М., Гостехиздат, 1950.)
209. Gilman J. J. "Acta met.", 1955, v. 3, p. 277.
210. Gjostein N., Rhines F. N. "Acta met.", 1959, v. 7, p. 319.
211. Gladman T. "Proc. Roy. Soc.", 1966, v. A294, p. 298.
212. Gladman T., McIvor I. D., Pickering F. B. "J. ISI", 1971, v. 209, p. 380.
213. Gleiter H. "Acta met.", 1967, v. 15, p. 1213.
214. Gleiter H. "Acta met.", 1967, v. 15, p. 1223.
215. Gleiter H. "Z. Naturforsch.", 1967, Bd 58, S. 101.
216. Gleiter H., Chalmers B. "Progr. Sci.", 1972, v. 16, p. 1.
217. Gleiter H., Hornbogen E. "Z. Metallkunde", 1967, v. 58, p. 157.
218. Godwin A. W. 1966; cit. in [232].
219. Gordon P. "Trans. Met. Soc. AIME", 1955, v. 203, p. 1043.
220. Gordon P., El-Bassyouni T. A. "Trans. Met. Soc. AIME", 1965, v. 233, p. 391.
221. Gordon P., Vandermeer R. A. In: Recrystallisation, grain growth and textures. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1966, p. 205.
222. Grabski M. W., Korski R. "Philos. Mag.", 1970, v. 22, p. 707.
223. Graham C. D. In: Magnetic properties of metals and alloys, Ohio, ASM, Metals Park, 1959, p. 288. (Имеется рус. пер.: Грэхем Ч. В кн.: Магнитные свойства металлов и сплавов. М., Изд-во иностр. лит., 1961, с. 374.)
224. Graham L. D., Kraft R. W. "Trans. Met. Soc. AIME", 1966, v. 236, p. 94.
225. Grange R. A. "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 417.
226. Grant N. J. "Fizika", 1970, v. 2, p. 16.
227. Greenfield P., Bever M. B. "Acta met.", 1957, v. 5, p. 125.
228. Greenwood G. W. In: The mechanism of phase transformations in crystalline solids. L., Inst. of Metals, 1969, p. 103.
229. Greenwood G. W. "Scripta met.", 1970, v. 4, p. 171.
230. Gregory E., Grant N. J. "Trans. Met. Soc. AIME", 1954, v. 200, p. 247.
231. Grey E. A., Higgins G. T. "Scripta met.", 1972, v. 6, p. 253.
232. Grey E. A., Higgins G. T. "Acta met.", 1973, v. 21, p. 309.
233. Gruber E. E. "J. Appl. Phys.", 1967, v. 38, p. 243.
234. Gruhl W., Gruhl U. "Z. Metallkunde", 1954, Bd 8, S. 20.
235. Grünwald W., Haessner F. "Acta met.", 1970, v. 18, p. 217.
236. Haessner E., Hofmann S., Seekel H. "Scripta met.", 1974, v. 8, p. 299.
237. Hall M. G., Haworth C. W. In: The mechanism of phase transformations in crystalline solids. L., Inst. of Metals, 1969, p. 117.
238. Hall M. G., Haworth C. W. "Acta met.", 1970, v. 18, p. 331.
239. Ham R. K. "Canad. Met. Quart.", 1966, v. 5, p. 161.
240. Ham R. K., Kirkaldy J. S., Plewes J. W. "Acta met.", 1967, v. 15, p. 861.
241. Hannerz N. E. "Met. Sci. J.", 1968, v. 2, p. 148.
242. Hansen N., Bay B. "J. Mat. Sci.", 1972, v. 7, p. 1351.
243. Hanstock R. F. "J. Inst. Metals", 1954, v. 83, p. 11.
244. Harris J. E., Jones R. B. "J. Nucl. Mat.", 1963, v. 10, p. 360.
245. Harris J. E., Jones R. B., Greenwood G. W., Ward M. J. "J. Austral. Inst. Metals", 1968, v. 14, p. 154.
246. Hayward E. R., Greenough A. P. "J. Inst. Metals", 1960, v. 88, p. 217.
247. Heckel R. W., Balasubramanian. "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 379.
248. Heckel R. W., Doumerc J. "Mem. Sci. Rev. Met.", 1955, v. 53, p. 249.
249. Heimendahl M., Thomas G. "Met. Trans.", 1964, v. 230, p. 1520.
250. Hellman P. Press release. Sterra Kopparberg (Sweden), 1970.
251. Herring C. In: Symposium on the physics of powder metallurgy. N. Y., McGraw-Hill, 1949.
252. Herring C. "J. Appl. Phys.", 1950, v. 21, p. 437.
253. Hertzberg R. W. In: Fibre composite materials. Ohio, ASM, Metals Park, 1965, p. 77.
254. Hibbard W. R. Ibid, p. 1.
255. Hibbard W. R., Jr., Dunn C. G. "Acta met.", 1956, v. 4, p. 306.
256. Hibbard W. R., Jr., Dunn C. G. In: Creep and recovery. Ohio, ASM, Metals Park, 1957, p. 52. (Имеется рус. пер.: Хиббард У. Р., Данн К. Дж.

- Полигонизация. — В кн.: Ползучесть и возврат. Пер. с англ. М., Металлургиздат, 1961, с. 62.)
257. Higgins G. T. "Met. Sci. J.", 1974, v. 8, p. 143.
  258. Higgins G. T., Wilkes P. "Philos. Mag.", 1972, v. 25, p. 599.
  259. Hillert M. "Jernkorntorets ann.", 1957, v. 141, p. 757.
  260. Hillert M. "Acta met.", 1961, v. 9, p. 525.
  261. Hillert M. "Acta met.", 1965, v. 13, p. 227.
  262. Hilliard J. E. In: Recrystallisation, grain growth and textures. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1966, p. 267.
  263. Hilliard J. E. Quantitative relation between properties and microstructure. Eds, D. G. Brandon, A. Rosen. Israel Univ. Press, 1969, p. 3.
  264. Hilliard J. E. In: Phase transformations. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Charman & Hall, 1970, p. 497.
  265. Hilling W. B. Growth and perfection of crystals. L., John Wiley, 1958, p. 350.
  266. Hilsch R. Non-crystalline solids. N. Y., John Wiley, 1960, Ch. 15.
  267. Ho P. S. "J. Phys. Chem. Solids", 1966, v. 27, p. 1331.
  268. Ho P. S. "J. Appl. Phys.", 1970, v. 41, p. 64.
  269. Ho P. S., Huntingdon H. B. "J. Phys. Chem. Solids", 1966, v. 27, p. 1319.
  270. Hogan L. M., Kraft R. W., Lemkey F. D. "Advances in Mat. Res.", 1971, v. 5, p. 83.
  271. Holloman J. H., Turnbull D. "Progr. Met. Phys.", 1953, v. 4, p. 333. (Имеется рус. пер.: Холломон Д. Н., Тарнбалл Д. Образование зародышей при фазовых превращениях. — В кн.: Успехи физики металлов. Т. 1. М., Металлургиздат, 1956, с. 304.)
  272. Hondros E. D. "Proc. Roy. Soc.", 1965, A285, p. 479.
  273. Hondros E. D. "Acta met.", 1968, v. 16, p. 1377.
  274. Hondros E. D. In: Interface conference. Eds, R. C. Gifkins. L., Butterworths, 1969.
  275. Hone M., Purdy G. R. 1969, published in [432].
  276. Honeycombe R. W. K. "J. Inst. Metals", 1951, v. 80, p. 49.
  277. Honeycombe R. W. K. The plastic deformations of metals. L., Edward Arnold, 1968. (Имеется рус. пер.: Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М., "Мир", 1972.)
  278. Honeycombe R. W. K., Boas W. "Austral. J. Sci. Res.", 1948, A1, p. 70.
  279. Hopper R. W., Uhlmann D. R. "Scripta met.", 1972, v. 6, p. 327.
  280. Hornbogen E. "Aluminium", 1967, Bd 43, S. 115.
  281. Hornbogen E. "Prakt. Metallographie", 1970, v. 9, p. 349.
  282. Hornbogen E., Kreye H. In: Textures in research and practice. Eds, J. Greven, G. Wasserman. Hamburg, Springer, 1969, p. 274.
  283. Hornbogen E., Roth M. "Z. Metallkunde", 1967, Bd 58, S. 842.
  284. Hu H. "Trans. Met. Soc. AIME", 1962, v. 224, p. 75.
  285. Hu H. In: Textures in research and practice. Eds, J. Greven, G. Wasserman. Hamburg, Springer, 1969, p. 200.
  286. Hu H., Smith C. S. "Acta met.", 1956, v. 4, p. 638.
  287. Hume-Rothery W. Atomic Theory for students of metallurgy. L., Inst. of Metals, 1960. (Имеется рус. пер.: Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов. М., Металлургиздат, 1955.)
  288. Humphreys F. J. "Acta met.", 1968, v. 16, p. 1069.
  289. Humphreys F. J., Martin J. W. "Acta met.", 1966, v. 14, p. 775.
  290. Humphreys F. J., Martin J. W. "Philos. Mag.", 1967, v. 16, p. 927.
  291. Humphreys F. J., Martin J. W. "Philos. Mag.", 1968, v. 16, p. 365.
  292. Humphreys F. J., Stewart A. T. "Surface Sci.", 1972, v. 31, p. 389.
  293. Hunt J. D. Crystal growth. Amsterdam, North-Holland, 1968, p. 82.
  294. Inman M. C., Tipler H. R. "Met. Revs", 1963, v. 10, p. 3.
  295. Jackson K. A., Hunt J. D. "Acta met.", 1965, v. 13, p. 1212.
  296. Jaffrey D., Chadwick G. "Met. Trans.", 1970, v. 1, p. 3389.
  297. James D. W., Leak G. M. "Philos. Mag.", 1965, v. 12, p. 491.
  298. Johnson E. W., Johnson H. H. "Trans., Met. Soc. AIME", 1965, v. 233.
  299. Johnson W. A., Mehl R. F. "Trans. Met. Soc. AIME", 1939, v. 135, p. 416,

300. Jones D. R. H. "Mat. Sci. Engng.", 1974, v. 15, p. 203.
301. Jones D. R. H. "Met. Sci. J.", 1974, v. 8, p. 37.
302. Jones D. R. H., Chadwick G. A. "Philos. Mag.", 1971, v. 24, p. 995.
303. Jones D. R. H., Chadwick G. A. Ibid., p. 1327.
304. Jones D. R. H., May G. J. "Acta met.", 1975, v. 23, p. 29.
305. Jones H. "Mat. Sci. Engng.", 1969, v. 5, p. 1.
306. Jones H. "Met. Sci. J.", 1971, v. 5, p. 15.
307. Jones H. "Repts Progr. Phys.", 1973, v. 36, p. 1425.
308. Jones H., Leak G. M. "Met. Sci. J.", 1967, v. 1, p. 211.
309. Jones R. B. Quantitative relation between properties and microstructure. Eds, D. G. Brandon, A. Rosen. Israel Univ. Press, 1969, p. 343.
310. Kahlweit M. "Scripta met.", 1968, v. 2, p. 251.
311. Kampmann L., Kahlweit M. "Ber. Bunsenges Physik. Chem.", 1970, Bd. 74, S. 456.
312. Kattamis T. Z., Coughlin J. M., Flemings M. C. "Trans. Met. Soc. AIME", 1967, v. 239, p. 1504.
313. Kattamis T. Z., Flemings M. C. "Trans. Met. Soc. AIME", 1966, v. 236, p. 1525.
314. Kattamis T. Z., Holmberg H. T., Flemings M. C. "J. Inst. Metals", 1967, v. 95, p. 343.
315. Kelly A. Strong solids. Oxford Univ. Press, 1966. (Имеется рус. пер.: Келли А. Высокопрочные материалы. М., "Мир", 1976.)
316. Kelly A., Davies G. J. "Met. Revs", 1965, v. 10, p. 1.
317. Kelly A., Nicholson R. B. "Progr. Mat. Sci.", 1963, v. 10, p. 151.
318. Kelly A., Nicholson R. B. Strengthening mechanisms in crystals. Amsterdam, Elsevier, 1971.
319. Kelvin, Lord. "Philos. Mag.", 1887, v. 24, p. 53.
320. Kimura H., Hasiguti R. R. "J. Phys. Soc., Japan", 1962, v. 17, p. 1724.
321. Kimura H., Maddin R. Quench hardening in metals. Amsterdam, North-Holland, 1971.
322. Kinsman K. R., Aaronson H. I. Transformation and Hardenability in Steels. Michigan, Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, 1967, p. 39.
323. Kinsman K. R., Eichen E., Aaronson H. I. In: Phase transformations. Ohio, ASM Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1970, p. 367.
324. Kirchner H. P. K. "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 2861.
325. Kirkaldy J. S., Destinon-Forstmann J., Brigham R. J. "Canad. Met. Quart.", 1962, v. 1, p. 59.
326. Klein M. J., Huggins R. A. "Acta met.", 1962, v. 10, p. 55.
327. Klement W. "Trans. Met. Soc. AIME", 1963, v. 227, p. 965.
328. Klement W., Willens R. H., Duwez P. "Nature", 1960, v. 187, p. 869.
329. Kohn A., Doumerc J. "Mem. Sci. Rev. Met.", 1955, v. 53, p. 249.
330. Kohn A., Philibert J. "Metal Treatment", 1960, v. 27, p. 351.
331. Kneller E., Wolff M. "J. Appl. Phys.", 1966, v. 37, p. 1350, 1838.
332. Köster U. In: Recrystallisation of metallic materials. Ed., F. Haessner. Stuttgart, Riederer, 1971, p. 215.
333. Köster U., Hornbogen E. "Z. Metallkunde", 1968, Bd 59, S. 792.
334. Kramer J. J., Tiller W. A. "J. Chem. Phys.", 1963, v. 37, p. 841.
335. Kramer J. J., Tiller W. A. "J. Chem. Phys.", 1965, v. 42, p. 257.
336. Kreye H. "Z. Metallkunde", 1970, Bd. 61, S. 108.
337. Kreye H., Hornbogen E. "Prakt. Metallographie", 1970, Bd 9, S. 349.
338. Kuhlmann D. "Z. Physik", 1948, Bd 124, S. 468.
339. Kuhlmann-Wilsdorf D. "Acta met.", 1965, v. 13, p. 257.
340. Laird C., Aaronson H. I. "Acta met.", 1967, v. 15, p. 73.
341. Laird C., Thomas G. "Intern. J. Fracture Mech.", 1967, v. 3, p. 81.
342. Leslie W. C., Michalek J., Aul F. W. Iron and its dilute solid solutions. Eds, C. W. Spenser, F. E. Werner. N. Y., Interscience, 1963, p. 119.
343. Lewis M. H., Martin J. W. "Acta met.", 1963, v. 11, p. 1207.
344. Lewis M. H., Martin J. W. "J. Inst. Metals", 1964, v. 92, p. 126.
345. Li J. C. M. "Acta met.", 1960, v. 8, p. 563.
346. Li J. C. M. "J. Appl. Phys.", 1962, v. 33, p. 2958.

347. Li J. C. M. In: Recrystallisation, grain growth and texture. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1966, p. 45.
348. Li C., Blakely J. M., Feingold A. H. "Acta met.", 1966, v. 14, p. 1397.
349. Lifshitz I. M., Slyozov V. V. "J. Phys. Chem. Solids", 1961, v. 19, p. 35.
350. Livingston J. D. "Trans. Met. Soc. AIME", 1959, v. 215, p. 566.
351. Livingston J. D., Cahn J. W. "Acta met.", 1974, v. 22, p. 495.
352. Lorimer G. W., Nicholson R. B. In: The mechanism of phase transformations in crystalline solids. L., Inst. of Metals, 1969, p. 36.
353. Lormand G., Rouais J.-G., Eyraud C. "C. r. Acad. sci.", 1965, v. 261.
354. Lormand G., Rouais J.-C., Eyraud C. "Acta met.", 1974, v. 22, p. 793.
355. Lücke K., Detert K. "Acta met.", 1957, v. 5, p. 628.
356. Lücke K., Stüwe H. P. In: Recovery and recrystallisation of metals. Ed., L. Himmel. N. Y., Interscience, 1963, p. 171. (Имеется рус. пер.: Люкке К., Штюве Г.-П. Теория движения границ зерен. — В кн.: Возврат и рекристаллизация металлов. Пер. под ред. В. М. Розенберга. М., "Металлургия", 1966, с. 157.)
357. Luo H. L., Duwez P. "J. Less-Common Metals", 1964, v. 6, p. 248.
358. McEvily A. J., Jr., Clark J. B., Utley E. C., Herrnstein W. E. "Trans. Met. Soc. AIME", 1963, v. 227, p. 1093.
359. McGearry R. K., Lustman B. "Trans. Met. Soc. AIME", 1953, v. 197, p. 284.
360. McGrath J. T., Bratina W. J. "Acta met.", 1967, v. 15, p. 329.
361. Mackenzie J. K., Moore A. J. W., Nicholas J. F. "J. Phys. Chem. Solids", 1962, v. 23, p. 185.
362. McLean M. "Acta met.", 1971, v. 19, p. 387.
363. McLean M. "Scripta met.", 1975, v. 9, p. 439.
364. McLean M., Gale B. "Philos. Mag.", 1969, v. 20, p. 1033.
365. McLean M., Loveday M. S. "J. Mat. Sci.", 1974, v. 9, p. 1104.
366. Mader S. "J. Vacuum Sci. Technol.", 1965, v. 2, p. 35.
367. Mader S. In: Recrystallisation, grain growth and textures. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1966, p. 523.
368. Mader S., Nowick A. S. "Acta met.", 1967, v. 15, p. 215.
369. Mader S., Nowick A. S., Widmer H. Ibid, p. 203.
370. Malcolm J. A., Purdy G. R. "Trans. Met. Soc. AIME", 1967, v. 239, p. 1391.
371. Marich S. "Met. Trans.", 1971, v. 1, p. 2953.
372. Martin G. W. "Metallurgia", 1957, v. 56, p. 161.
373. Martin G. W., Humphreys F. J. "Scripta met.", 1974, v. 8, p. 679.
374. Masumoto T., Maddin R. "Acta met.", 1971, v. 19, p. 725.
375. Matyja H., Giessen B. C., Grant N. J. "J. Inst. Metals", 1968, v. 96, p. 30.
376. May J. E., Turnbull D. "Trans. Met. Soc. AIME", 1958, v. 212, p. 769.
377. Meijering J. L., Druyvesteyn M. J. "Philips Res. Repts", 1947, v. 2, p. 81, 260.
378. Meshii M., Kauffman J. W. "Philos. Mag.", 1960, v. 5, p. 687, 939.
379. Michell D. "Philos. Mag.", 1956, v. 1, p. 584.
380. Michell D., Haig F. D. "Philos. Mag.", 1957, v. 2, p. 15.
381. Mills B., McLean M., Hondros E. D. "Philos. Mag.", 1973, v. 27, p. 361.
382. Миркин И. Л., Канчев О. Д. "Металловедение и термообработка металлов", 1967, № 1, с. 8.
383. Moore A. J. W. In: Metal surfaces. Ohio, ASM, Metals Park, 1963, p. 155.
384. Moore A., Elliot R. In: The solidification of metals. L., ISI, 1968, p. 155.
385. Mori T., Meshii M. "J. Metals", 1963, v. 15, p. 80.
386. Morral J. E., Ashby M. F. "Acta met.", 1974, v. 22, p. 567.
387. Morral J. E., Louat N. P. "Scripta met.", 1974, v. 8, p. 91.
388. Moss M., Schluster D. M. "Trans. Amer. Soc. Metals", 1969, v. 62, p. 201.
389. Mould P. R., Cotterill P. "J. Mat. Sci.", 1967, v. 2, p. 241.
390. Mukherjee T., Sellars C. M. In: The mechanism of phase transformations in crystalline solids. L., Inst. of Metals, 1969, p. 122.
391. Mukherjee T., Stumpf W. E., Sellars C. M., McTegart W. T. "J. ISI", 1969, v. 207, p. 621.
392. Mullins W. W. "Acta met.", 1956, v. 4, p. 421.
393. Mullins W. W. "Acta met.", 1958, v. 6, p. 414.

394. Mullins W. W. "J. Appl. Phys.", 1959, v. 30, p. 77.
395. Mullins W. W. In: Metal surfaces. Ohio, ASM, Metals Park, 1963, p. 17.
396. Mykura H. "Acta met.", 1961, v. 9, p. 570.
397. Mykura H. Solid surfaces and interfaces. L., Routledge & Kegan Paul, and N. Y., Dover, 1966.
398. Nabarro F. R. N. In: Report of Conference on Strength of Solids. L., Physical Society, 1948, p. 74.
399. Nakada Y. "Philos. Mag.", 1965, v. 11, p. 251.
400. Nakagawa Y. G., Weatherly G. C., "Acta met.", 1972, v. 20, p. 345.
401. Nelson R. S., Hudson J. A., Mazy D. J. "J. Nucl. Mat.", 1972, v. 44, p. 318.
402. Nelson R. S., Mazy D. J., Barnes R. S. "Philos. Mag.", 1965, v. 11, p. 91.
403. Nichols F. A. "J. Nucl. Mat.", 1969, v. 30, p. 143.
404. Nichols F. A. "Acta met.", 1972, v. 20, p. 207.
405. Nicholson R. B. In: Interfaces conference. Ed., R. C. Gifkins. L., Butterworths, 1969, p. 139.
406. Nicholson R. B. In: Phase transformations. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1970, p. 269.
407. Nowick A. S., Mader S. "IBM J. Res. Dev.", 1965, v. 9, p. 358.
408. Oriani R. A. Thermodynamics and transport properties of gases, liquids and solids. L., McGraw-Hill, 1959, p. 123.
409. Oriani R. A. "Acta met.", 1964, v. 12, p. 1399.
410. Oriani R. A. "Acta met.", 1966, v. 14, p. 84.
411. Ostermann F. "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 2897.
412. Ostwald W. "Z. phys. Chem.", 1900, Bd 34, S. 495.
413. Pampillo C. A., Reimschuessel A. C. "J. Mat. Sci.", 1974, v. 9, p. 969.
414. Parrat N. "Chem. Engng. Progr.", 1966, v. 62, p. 61.
415. Peters C. T., Miodownik A. P. "Scripta met.", 1973, v. 7, p. 955.
416. Petrasak P., Weston J. "Trans. Met. Soc. AIME", 1964, v. 230, p. 977.
417. Petrovich J. J., Ebert L. J. "Met. Trans.", 1972, v. 3, p. 1123.
418. Petrovich J. J., Ebert L. J. "Met. Trans.", 1972, v. 3, p. 1131.
419. Pfann W. "Trans. Met. Soc. AIME", 1955, v. 203, p. 961.
420. Pfann W. Zone melting. 2nd ed. N. Y., John Wiley, 1966, Ch. 10. (Имеется рус. пер. 1-го изд.: Пфанн В. Дж. Зонная плавка. М., Metallurgizdat, 1960.)
421. Phillips V. A. "Trans. Met. Soc. AIME", 1966, v. 236, p. 1302.
422. Phillips V. A., Livingstone J. D. "Philos. Mag.", 1962, v. 7, p. 969.
423. Pickles B. W. "J. Inst. Metals", 1967, v. 95, p. 333.
424. Polk D. E. "Acta met.", 1972, v. 20, p. 485.
425. Polk D. E., Turnbull D. "Acta met.", 1972, v. 20, p. 493.
426. Polmear I. J. "J. Austral. Inst. Metals", 1966, v. 11, p. 246.
427. Polmear I. J., Bainbridge I. F. "Philos. Mag.", 1959, v. 4, p. 1293.
428. Preston O., Grant N. J. "Trans. Met. Soc. AIME", 1961, v. 221, p. 164.
429. Price W. L., Washburn J. "J. Austral. Inst. Metals", 1963, v. 8, p. 1.
430. Proud L. W., Wynne E. J. "ISI Sp. Rpt.", 1968, v. 108, p. 157.
431. Purdy G. R. "Met. Sci. J.", 1971, v. 5, p. 81.
432. Purdy G. R., Kirkaldy J. S. "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 371.
433. Ракин В. Г., Буйнов Н. Н. "Физика металлов и металловедение", 1961, т. 11, с. 59.
434. Rastogi P. K., Ardell A. J. "Acta met.", 1971, v. 19, p. 321.
435. Rath B. B., Hu H. "Trans. Met. Soc. AIME", 1969, v. 245, p. 1577.
436. Rayleigh Lord. "London Math. Soc. Proc.", 1879, v. 10, p. 4.
437. Rhines F. M. In: Proceedings of the Second International Congress for Stereology. N. Y., Springer, 1967, p. 234.
438. Rhines F. M., Craig K. R. "Met. Trans.", 1974, v. 5, p. 413.
439. Rigney D. A., Blakely J. M. "Acta met.", 1966, v. 14, p. 1375.
440. Rollason T. C., Martin J. W. "Acta met.", 1970, v. 18, p. 1267.
441. Rollason T. C., Martin J. W. "J. Mat. Sci.", 1970, v. 5, p. 127.
442. Ruhl R. C. "Mat. Sci. Engng.", 1967, v. 1, p. 313.
443. Rundman K. B., Hilliard J. E. "Acta met.", 1967, v. 15, p. 1025.
444. Salkind S. M., George F., Tice W. "Trans. Met. Soc. AIME", 1969, v. 245.



445. Salkind S. M., Leverant G., George F. "J. Inst. Metals", 1967, v. 95, p. 349.
446. Sato S. "Sci. Repts Tôhoku Univ.", 1931, v. 20, p. 140.
447. Satyanarayan K. R., Miodownik A. P. In: The mechanism of phase transformations in crystalline solids. L., Inst. of Metals, 1969, p. 162.
448. Schober T., Balluffi R. W. "Philos. Mag.", 1969, v. 20, p. 511.
449. Schober T., Balluffi R. W. "Philos. Mag.", 1970, v. 21, p. 109.
450. Schwartz D. M., Ralph B. "Philos. Mag.", 1969, v. 19, p. 1069.
451. Schwartz D. M., Ralph B. "Met. Sci. J.", 1969, v. 3, p. 216.
- 451a. Sens P. F. "J. Nucl. Mat.", 1972, v. 43, p. 293.
452. Servi I. S., Turnbull D. "Acta met.", 1966, v. 14, p. 161.
453. Shewmon P. G. Diffusion in solids. N. Y., McGraw-Hill, 1963, p. 171. (Имеется рус. пер.: Шьюмон П. Дж. Диффузия в твердых телах. М., «Металлургия», 1966.)
454. Shewmon P. G. "Trans. Met. Soc. AIME", 1964, v. 230, p. 1134.
455. Shewmon P. G. "Trans. Met. Soc. AIME", 1965, v. 233, p. 736.
456. Shewmon P. G. In: Recrystallisation, grain growth and textures. Ohio, ASM, Metals Park, and L., Chapman & Hall, 1966, p. 165.
457. Shewmon P. G. In: Physical Metallurgy, Ed., R. W. Cahn. Amsterdam, North-Holland, 1970, p. 281. (Имеется рус. пер. 1-го изд.: Физическое металловедение. Вып. 2. М., "Мир", 1968, с. 9.)
458. Shewmon P. G., Robertson W. M. In: Metal surfaces. Ohio, ASM, Metals Park, 1963, p. 67.
459. Shin P. W., Meshii M. "J. Metals", 1963, v. 15, p. 80.
460. Sinha P. P., Beck P. A. "J. Appl. Phys.", 1961, v. 32, p. 1222.
461. Simpson C. J., Aust K. T., Winegard W. C. "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 987.
462. Simpson A. W., Brambley D. R. "Phys. State Solids", 1971, v. 43, p. 291.
463. Simpson A. W., Hodgkinson P. H. "Nature", 1972, v. 237, p. 5354.
464. Skapski A. S. "J. Chem. Phys.", 1948, v. 16, p. 389.
465. Smartt H. M., Tu I. K., Courtney T. H. "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 2717.
466. Smith A. F. "J. Less-Common Metals", 1965, v. 9, p. 233.
467. Smith A. F. "Acta met.", 1967, v. 15, p. 1867.
468. Smith C. S. In: Metal interfaces. Ohio, ASM, Metals Park, 1952, p. 65.
469. Smith C. S. "Met. Revs", 1964, v. 9, p. 1.
470. Smithells C. J. Metal Reference Book, 4th ed., L., Butterworths, 1967.
471. Soutiere B., Kerr A. W. "Trans. Met. Soc. AIME", 1969, v. 245, p. 2595.
472. Spaepen F., Turnbull D. "Scripta met.", 1974, v. 8, p. 563.
473. Speich G. R., Oriani R. A. "Trans. Met. Soc. AIME", 1965, v. 233, p. 623.
474. Speight M. V. "Acta met.", 1968, v. 16, p. 133.
475. Squires R. L., Weiner R. T., Phillips M. "J. Nucl. Mat.", 1963, v. 8, p. 77.
476. Stark J. P., Uptegrove W. R. "Trans. Amer. Soc. Metals", 1966, v. 59, p. 479.
477. Stibitz G. R. "Phys. Rev.", 1936, v. 49, p. 862.
478. Stoering R., Conrad H. "Acta met.", 1969, v. 17, p. 933.
479. Stubbington C. A. "Acta met.", 1964, v. 12, p. 931.
480. Stubbington C. A., Forsyth P. J. E. "Acta met.", 1966, v. 14, p. 5.
481. Stumpf W. E., Sellars C. M. In: The mechanism of phase transformations in crystalline solids. L., Inst. of Metals, 1969, p. 120.
482. Sundquist. "Acta met.", 1964, v. 12, p. 67.
483. Swalin R. A. Thermodynamics of solids. N. Y., John Wiley, 1962, p. 49. (Имеется рус. пер.: Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. М., «Металлургия», 1968.)
- 483a. Swalin R. A., Yin C. A. "Acta met.", 1967, v. 15, p. 245.
484. Talbot J. In: Recovery and recrystallisation of metals. Ed., L. Himmel. N. Y., Interscience, 1963, p. 269. (Имеется рус. пер.: Тальбо Ж. Поведение железа высокой чистоты при отжиге. — В кн.: Возврат и рекристаллизация металлов. Под ред. В. М. Розенберга. М., «Металлургия», 1966, с. 243.)
485. Tanner L. E. "Philos. Mag.", 1966, v. 14, p. 111.
486. Tanner L. E., Servi I. S. "Mat. Sci. Engng", 1966, v. 1, p. 153.
487. Thursfield G., Jones H., Burden M. H., Dibling R. C., Stowell M. J. "Fizika", 1970, v. 2, p. 19.
488. Tien J. K., Copley S. M. "Met. Trans.", 1971, v. 2, p. 215, 543.
489. Tiller W. A. "J. Appl. Phys.", 1963, v. 34, p. 2757, 2763.
490. Tiller W. A. "Acta met.", 1966, v. 14, p. 1383.
491. Tiller W. A. "J. Crystal Growth", 1969, v. 6, p. 77.
492. Titchener A. L., Bever M. B. "Prog. Met. Phys.", 1958, v. 7, p. 247. (Имеется рус. пер.: Титченер Э. Л., Бивер М. Б. Скрытая энергия при наклепе. — В кн.: Успехи физики металлов. Т. 4. М., Metallurgizdat, 1961, с. 290.)
493. Тыжнова Н. В. "Журн. техн. физики", 1946, т. 16, с. 1389.
494. Toda T., Maddin R. "Trans. Met. Soc. AIME", 1969, v. 245, p. 1045.
495. Tonejc A., Bonafacic A. "J. Appl. Phys.", 1969, v. 40, p. 419.
496. Towne R. J. "Metal Progr.", 1958, v. 73, p. 70.
497. Townsend R. D., Kirkaldy J. S. "Trans. Amer. Soc. Metals", 1968, v. 61.
498. Turnbull D. "J. Appl. Phys.", 1950, v. 21, p. 1022.
499. Turnbull D. In: Proc. Conf. "Disordered Metallic Systems", 1973, "J. Phys."
500. Turnbull D., Hoffmann R. E. "Acta Met.", 1954, v. 2, p. 419.
501. Udin H., Shaler A. J., Wulff J. "Trans. Met. Soc. AIME", 1949, v. 185.
502. Underwood E. E. Quantitative Stereology. N. Y., Addison-Wesley, 1970.
503. van Arkel A. E., Burgers W. G. "Z. Physik", 1930, Bd 48, S. 690.
504. van Drunen G., Saimoto S. "Acta met.", 1971, v. 19, p. 213.
505. Vickers W., Greenfield P. "J. Nucl. Mat.", 1967, v. 24, p. 249.
506. Vietz J. T., Polmear I. J. "J. Inst. Metals", 1966, v. 94, p. 410.
507. Vogel D. L., Rieck G. D. "Acta met.", 1971, v. 19, p. 233.
508. Volmer M., Weber A. "Z. Phys. Chem.", 1925, Bd 119, S. 277.
509. Wagner C. "Z. Elektrochem.", 1961, Bd 65, S. 581.
510. Ward R. G. "J. ISI", 1965, v. 203, p. 930.
511. Warlimont H., Thomas G. "Met. Sci. J.", 1970, v. 4, p. 47.
512. Warrington D. H. In: Proc. Eur. Reg. Conf. on Elec. Mic. Delft, 1961.
513. Weatherly G. C. "Philos. Mag.", 1968, v. 17, p. 791.
514. Weatherly G. C. "Acta met.", 1971, v. 19, p. 181.
515. Weatherly G. C., Nakagawa Y. G. "Scripta met.", 1971, v. 5, p. 777.
516. Weatherly G. C., Nicholson R. B. "Philos. Mag.", 1968, v. 17, p. 801.
517. Weinberg F., Buhr R. K. "J. ISI", 1969, v. 207, p. 1114.
518. Wernick J. H. "J. Chem. Phys.", 1956, v. 25, p. 47.
519. Wernick J. H. "Trans. Met. Soc. AIME", 1957, v. 209, p. 1169.
520. Weyl H. Symmetry. Princeton Univ. Press, 1957.
521. Whelan M. J. "Met. Sci. J.", 1969, v. 3, p. 95.
522. Whelan E. P., Howarth C. W. "J. Inst. Metals", 1964, v. 94, p. 402.
523. Whitman W. D. "Amer. J. Sci.", Ser. 5, 1926, v. XI, p. 126.
524. Willens R. H. "J. Appl. Phys.", 1962, v. 33, p. 3269.
525. Willert L. E., Shewmon P. G. "Met. Trans.", 1970, v. 1, p. 2217.
526. Williams R. O. "Trans. Met. Soc. AIME", 1962, v. 224, p. 719.
527. Williams R. O. "Acta met.", 1964, v. 12, p. 744.
528. Wilson D. V. "Acta met.", 1973, v. 21, p. 673.
529. Wilson D. V., Tromans J.-K. "Acta met.", 1970, v. 18, p. 1197.
530. Woodruff D. P. The solid-liquid interface. Cambridge Univ. Press, 1973, p. 151.
531. Woodruff D. P. Ibid, Ch. 3.
532. Wulff G. "Z. Kristallogr.", 1901, Bd 53, S. 440.
533. Youle A., Schwartz D. M., Ralph B. "Met. Sci. J.", 1971, v. 5, p. 131.
534. Yoshida S., Kiritani M., Shimomura Y., Yoshinaka A. "J. Phys. Soc., Japan", 1965, v. 20, p. 628.
535. Zener C. "J. Appl. Phys.", 1949, v. 20, p. 950.
536. Zener C. Cit. in: C. S. Smith. "Trans. Met. Soc. AIME", 1948, v. 175, p. 345.
537. Zener C. Cit. in: C. S. Smith. "Trans. Met. Soc. AIME", 1949, v. 175, p. 15.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активации свободная энергия 12  
 Аллико сплав, распад 249—251  
 Алюминий  
 — возврат после деформации (полигонизация) 112—113, 118  
 — — — закалки 108  
 — рекристаллизация 122, 126—127, 134  
 — рост зерна 216, 220—225  
 — электромиграция 247  
 Алюминия  
 — нитрид, выделения в стали 60  
 — сплавы 33  
 — — Al—Ag 23, 26, 71  
 — — — влияние усталости 251—254  
 — — Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рекристаллизация 145  
 — — Al—Cu 25, 26, 51—54, 66—68  
 — — — влияние деформации 253  
 — — — усталости 252—258  
 — — — рекристаллизация 134—136, 140—141  
 — — — рост выделений 172, 185, 186, 189, 196  
 — — — — зерна 225  
 — — — — свободная энергия поверхностей раздела 168  
 — — — — стабильность эвтектической структуры 200, 203, 205  
 — — Al—Fe 193  
 — — Al—Mg<sub>2</sub>Si 25, 26  
 — — Al—Ni, стабильность эвтектической структуры 198, 201—203  
 — — Al—Pb, миграция включений 233  
 — — Al—Zn 36, 43, 45  
 — — — — свободная энергия поверхностей раздела 168  
 — — — — Al—Zn—Mg, влияние усталости на структуру 254, 257, 258  
 Аморфные сплавы 73, 76—84  
 Аррениуса уравнение 13  
 Видманштеттовы пластинки  
 — растворение 71  
 — — — — рост 61—62  
 Возврат 102  
 — кинетика 103—104  
 — механизмы 104—120  
 Волокнистые микроstructures, стабильность 198—200, 201—203  
 Второй фазы растворение 67  
 Вульфа построение 157—166  
 Выделения второй фазы  
 — зарождение в твердых телах 42  
 — коалесценция 166—197  
 — — в упрочненных системах 194—197  
 — — — — влияние удельного объема на скорость 181—183, 190—191  
 — — — — диспергированных окислов 192—193  
 — — — — соединения Ni<sub>3</sub>X в сплавах Ni 190—192  
 — — — — образование при рекристаллизации 146—149  
 — — — — растворение 67—73  
 — — — — рост 55  
 Газовые пузырьки, миграция в твердых телах 238  
 Гелия пузырьки, миграция 238  
 Германий-алюминиевые сплавы, миграция включений 233  
 Гетерогенное зарождение выделений второй фазы 48  
 Гиббса — Вульфа теорема 157—166  
 Гиббса — Томпсона уравнение 69, 171, 174, 175, 178  
 Гомогенизация сегрегированной структуры 34  
 Гомогенное зарождение выделений второй фазы 46  
 Гравитационное поле, влияние на миграцию 245, 246  
 Граней образование 164—166  
 Границы зерен  
 — подвижность 128  
 — — в чистых металлах 128, 130

- — — — влияние растворенных элементов 130—136  
 — — — — энергия в чистых металлах 155  
 График ( $\sigma$ )<sup>-1</sup> 165, 166  
 Движущие силы изменений микроstructures 14  
 Дендритные структуры 32, 228  
 Деформации энергия 14, 17  
 Деформация  
 — влияние на миграцию границ 126—127  
 — образование полос 93  
 — ползучести, влияние на стабильность структуры 66, 189  
 — сегрегированных сплавов 36—39  
 — стабильность микроstructures 66, 189, 203—206, 252  
 Дислокации  
 — образование при структурном несоответствии 62—67  
 — распределение в холоднодеформированных металлах 91—93, 99—102, 109—117, 127, 144, 145  
 Диффузии термодинамика 28  
 Диффузионная ползучесть и распределение выделений 260  
 Диффузия, контролирующая растворение 68—70  
 Доэвтектоидный феррит, рост 59, 60  
 Железа сплавы  
 — Fe—Al  
 — — — — отжиг в напряженном состоянии 259  
 — — — — стабильность 194, 195  
 — Fe—C  
 — — — — влияние магнитного поля 247—249  
 — — — — — усталости 266, 257  
 — — — — — рост выделений карбидов 184, 185  
 — — — — — зерна 222—223  
 — — — — — свободная энергия поверхностей раздела 168  
 — — — — — стабильность эвтектоидной структуры 206  
 — Fe—Co 252  
 — Fe—Cu  
 — — — — — рост выделений 172  
 — — — — — свободная энергия поверхностей раздела 168  
 — Fe—Ni, микроstructure 248  
 — Fe—Ni—Co, микроstructure 248  
 — Fe—S, стабильность эвтектической структуры 203  
 — Fe—Si  
 — — — — — микроstructure 248  
 — — — — — рост выделений 185, 191  
 — — — — — зерна 224, 225

- Железо  
 — возврат 116—118  
 — диффузия по границам зерен 179  
 — рекристаллизация 116  
 — свободная энергия поверхностей раздела фаз 168  
 Закалка «varosol» 73  
 Зарождение  
 — выделений второй фазы в твердых телах 42  
 — — — гетерогенное 48  
 — — — гомогенное 46  
 — центров рекристаллизации 123—128  
 Золота  
 — атомы, седиментация в индии 245  
 — возврат, упрочненного закалкой 106  
 — рекристаллизация 135—136, 247  
 — сплавы с серебром  
 — — — — — запасенная энергия холодной деформации 90, 97  
 Кадмий, рост зерна 224  
 Кадмий-цинковые сплавы 76, 204  
 — свободная энергия поверхностей раздела 168  
 Камфен, миграция включений жидкой фазы 236  
 Камфора, миграция пузырьков газа 240  
 Карбиды  
 — в литой стали 36  
 — ванадия в стали 73, 186—188, 197  
 Кобальт, электромиграция 247  
 Кобальта сплавы  
 — — Co—Au 81  
 — — — — Co—Cu 76, 81  
 — — — — Co—P, аморфные 75  
 — — — — Co—Si, стабильность эвтектической структуры 207  
 — — — — — детектика с карбидом хрома 243  
 Коубла модель ползучести 260  
 Когерентность, потеря при образовании выделений 63—67  
 Латунь 25, 62  
 — рекристаллизация 138, 145, 146  
 — упрочненная частицами SiO<sub>2</sub> 100  
 Литые сплавы, гомогенизация сегрегированной фазы 34  
 Магний-цинковые сплавы, влияние диффузионной ползучести 260  
 Магнитно-кристаллическая анизотропия 83, 252  
 Магнитное поле, влияние 247—252  
 Меди сплавы

— Cu—Ag 73—76, 79—83  
 — Cu—Be  
 — влияние усталости 253  
 — стабильность выделений 197  
 — Cu—Cd, рост зерна 224  
 — Cu—Co 48, 65, 66  
 — — — возврат 114—115  
 — — — распределение дислокаций 102  
 — — — рекристаллизация 142, 143  
 — — — рост частиц 167, 173, 184  
 — — — свободная энергия поверхностей раздела 168  
 — Cu—In, стабильность эвтектоидной структуры 207  
 — Cu—Mg 77—80  
 — Cu—MgO 64  
 — Cu—Ni—Fe 45, 46, 256  
 — Cu с диспергированными окислами, рост зерна 226—228  
 — Cu—SiO<sub>2</sub>  
 — — — возврат 114  
 — — — распределение дислокаций 100  
 — — — рекристаллизация 141—143  
 — — — рост зерна 226  
 — Cu—Zn 25, 62  
 — — — запасенная энергия при холодной деформации 96  
 — — — рекристаллизация 138  
 — — — свободная энергия поверхностей раздела 168  
 — — — упрочнение окислами, распределений дислокаций 100  
 — Cu—Zn—Sn, свободная энергия поверхностей раздела 168  
 Медь  
 — влияние усталости 258  
 — возврат после упрочнения закалкой 107—108  
 — — — холодной деформации 109, 118  
 — механизмы деформации 92  
 — миграция пузырьков гелия 238  
 — поверхностная энергия 163  
 — рекристаллизация 127  
 Междендритная сегрегация 33  
 Межкристаллитная ликвиация 32  
 Металлические стекла 76—78  
 Металлографический анализ, количественный 27  
 Набарро-Херринга ползучесть 260, 261  
 Напряжение  
 — влияние на стабильность эвтектической структуры 203—206  
 — снятие при отжиге 259, 260  
 Натяжение поверхностное 130—154

Неравномерность распределения растворенного элемента 28  
 Никеля сплавы  
 — Ni—Al, свободная энергия поверхностей раздела 168  
 — Ni—Al—Cr, стабильность эвтектической структуры 200  
 — Ni—In, стабильность эвтектоидной структуры 207  
 — Ni—Ni<sub>3</sub>Al, рост выделений 167, 184, 190, 192, 194, 259—261  
 — Ni—P, аморфные сплавы 75  
 — Ni—Si, свободная энергия поверхностей раздела 168  
 — Ni—ThO<sub>2</sub>  
 — — — рост зерна 222  
 — — — свободная энергия поверхностей раздела 168  
 — — — стабильность 124, 193  
 Ниобия карбид, выделения в стали 60  
 «Нулевой ползучести» метод 151—154  
 Облучение, влияние на стабильность выделений 261, 262  
 Осаждение безэлектролизное 74, 75  
 Оствальда механизм роста 166—198, 221, 262  
 — выделений второй фазы на границах зерен 179—183  
 — контролируемый объемной диффузией 174—178, 181—188  
 — — — реакцией на поверхности раздела 178—179, 186—188  
 Палладий-кремниевые стекла 78—80  
 Переходная фаза, образование 50—54  
 Переходные полосы 93  
 Пластинчатая структура в прокатанных сталях 40—42  
 Поверхности раздела  
 — кинетика реакций 70, 71  
 — образование дислокаций 62—66  
 — определяющая роль 19, 70  
 — свободная энергия 14, 17, 167, 168  
 Полигонизация 112—116  
 Полосы перегиба 93  
 Радиоактивные отходы, удаление 242  
 Разбрызгиванием закалка 73, 82  
 Растворение выделений 26, 67—72  
 Рекристаллизация 120  
 — двухфазных сплавов 138—149  
 — зарождение центров 123—127  
 — рост новых зерен 127—138  
 Рэля неустойчивость 198—199, 202—206

Родия сплавы  
 — с медью 76  
 — с никелем 76  
 Рост выделений второй фазы 166—197  
 Свинец, рост зерна 216—218  
 Свинца сплавы, подвижность границ зерен 137, 138  
 Свободная энергия химическая 14—16  
 Серебра сплавы  
 — Ag—Ge 76  
 — Ag—Pb, свободная энергия поверхностей раздела 168  
 Серебро  
 — возврат после упрочнения закалкой 108—109  
 — диффузия по границам зерен 180  
 — запасенная энергия при холодной деформации 98  
 — рекристаллизация двухфазных сплавов 142  
 — электромиграция 246  
 Система  
 — лед—соль, зонная плавка с градиентом температуры 229, 233  
 — салол—жидкость, миграция включений 236  
 Следы примесей, влияние на выделение второй фазы 54, 55  
 Слоистые структуры  
 — прерывистый рост 207, 208  
 — стабильность 198, 200—206  
 Сорэ эффект 243, 244  
 Спеченные сплавы, гомогенизация 38—39  
 Спинодальный распад 11, 28, 36, 42—46, 83, 194, 249—251, 257  
 Сталь  
 — карбиды в слитках 36  
 — литая 35  
 — прокатанная со слоистой структурой 40—42  
 — рост частиц второй фазы 188, 189, 192, 193  
 — содержащая карбиды ванадия 73, 186—188, 197

— фазовые превращения в магнитном поле 251  
 Ступенчатый механизм роста выделений 20  
 Субзерен переориентировка 117—120  
 Температурного градиента влияние на миграцию 17, 18, 229  
 — включений жидкой фазы 232—238  
 — — жидкость—пар 241—243  
 — пузырьков газа 238—240  
 — твердой фазы 243  
 Торированный вольфрам, стабильность структуры 193  
 Точечные дефекты, роль при возврате 105—108  
 «Удимет-700» сплав, снятие напряжений при отжиге 259  
 Урана двуокись, пористость таблеток в твэлах 238—240, 239, 240  
 Урана распухание 238, 239  
 Урана сплавы с алюминием, укрупнение частиц 188  
 Усталость, влияние на стабильность 46, 252—257  
 Феррит, рост в доэвтектоидных сталях 59—62  
 Фторид лития, возврат 111—112  
 Хлорид калия 20  
 — миграция включений 232—238, 241  
 Холодная деформация, запасенная энергия 87  
 Цинка полигонизация 112  
 — рекристаллизация 127  
 Эвтектики 26, 36, 78, 198—208, 243  
 Электромиграция 245, 246  
 Энергия поверхностная чистых металлов 155  
 Энергия свободная поверхности 150  
 — анизотропия 157—166  
 — происхождение 155  
 Энтропия поверхности 155, 156  
 Юм-Розери фазы 76

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие авторов . . . . .	7
<b>Глава 1. Проблема стабильности микроструктуры . . . . .</b>	<b>9</b>
1.1. Введение . . . . .	9
1.2. Движущая сила изменений микроструктуры — уменьшение свободной энергии. . . . .	14
1.3. Механизмы изменения микроструктуры — процессы на поверхностях раздела и процесс диффузии. . . . .	19
1.4. Количественный металлографический анализ . . . . .	27
<b>Глава 2. Нестабильность структуры, вызванная изменением химической свободной энергии . . . . .</b>	<b>28</b>
2.1. Нестабильность, вызванная неравномерным распределением растворенного компонента . . . . .	28
2.1.1. Термодинамика диффузии. . . . .	28
2.1.2. Природа неоднородности твердых растворов — внутрикристаллическая ликвация или междендритная сегрегация . . . . .	32
2.1.3. Гомогенизация литых сплавов с внутрикристаллической ликвацией . . . . .	34
2.1.4. Деформирование неоднородных сплавов и его влияние на гомогенизацию. . . . .	36
2.1.5. Слоистая структура прокатанных сталей . . . . .	40
2.2. Зарождение выделений второй фазы из пересыщенного твердого раствора . . . . .	42
2.2.1. Спинодальный распад. . . . .	42
2.2.2. Гомогенное зарождение . . . . .	46
2.2.3. Гетерогенное зарождение . . . . .	48
2.2.4. Образование переходных фаз. . . . .	50
2.2.5. Влияние примесных элементов. . . . .	54
2.3. Рост выделений из пересыщенного твердого раствора . . . . .	55
2.3.1. Рост, контролируемый диффузией. . . . .	55
2.3.2. Кинетика роста фаз на границах зерен. . . . .	59
2.3.3. Кинетика роста кристаллов видманштеттовой структуры . . . . .	61
2.3.4. Образование дислокаций на межфазовых границах. . . . .	62
2.4. Растворение выделений второй фазы . . . . .	67
2.4.1. Растворение, контролируемое диффузией. . . . .	68
2.4.2. Кинетика реакций на поверхности раздела . . . . .	70
2.4.3. Сетки выделений второй фазы . . . . .	72
2.4.4. Практическое применение теории. . . . .	73
2.5. Сверхвысокая химическая нестабильность. . . . .	73
2.5.1. Методы получения химически метастабильных структур. . . . .	73
2.5.2. Теория сплавов и метастабильные структуры . . . . .	75
2.5.3. Превращения метастабильных структур . . . . .	76
2.5.4. Применимость высокометастабильных сплавов . . . . .	83
<b>Глава 3. Нестабильность структуры, обусловленная влиянием энергии деформации. . . . .</b>	<b>85</b>
3.1. Запасенная энергия холодной деформации. . . . .	85
3.1.1. Изменения термодинамических характеристик металла в результате деформирования . . . . .	85

3.1.2. Измерение запасенной энергии после холодной деформации. . . . .	87
3.1.3. Механизмы накопления энергии. . . . .	90
3.1.4. Факторы, влияющие на запасенную энергию . . . . .	94
3.2. Возврат. . . . .	102
3.2.1. Кинетика возврата . . . . .	103
3.2.2. Механизмы возврата . . . . .	104
3.3. Рекристаллизация . . . . .	120
3.3.1. Кинетика рекристаллизации. . . . .	120
3.3.2. Зарождение центров рекристаллизации. . . . .	123
3.3.3. Рост новых зерен при рекристаллизации. . . . .	128
3.3.4. Рекристаллизация двухфазных сплавов . . . . .	1

<b>Глава 4. Нестабильность микроструктуры, вызванная влиянием поверхностей раздела . . . . .</b>	<b>150</b>
4.1. Введение . . . . .	150
4.2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение $\sigma$ . . . . .	150
4.3. Природа свободной энергии поверхности. . . . .	155
4.4. Анизотропия свободной энергии поверхности— $\sigma$ -диаграмма и теорема Гиббса—Вульфа . . . . .	157
4.4.1. Образование граней на кристаллах. . . . .	164
4.5. Рост выделений (коалесценция по механизму Оствальда) . . . . .	166
4.5.1. Свободная энергия поверхности раздела . . . . .	167
4.5.2. Механизм и кинетика коалесценции по Оствальду . . . . .	169
4.5.3. Рост выделений, контролируемый объемной диффузией. . . . .	174
4.5.4. Кинетика роста, контролируемого переносом атомов через межфазовую поверхность раздела . . . . .	178
4.5.5. Рост выделений на межзеренных границах. . . . .	179
4.5.6. Рост выделений на малоугловых (дислокационных) границах. . . . .	181
4.5.7. Влияние удельного объема на скорость роста выделений . . . . .	182
4.6. Экспериментальные исследования роста выделений . . . . .	183
4.6.1. Кинетические закономерности роста выделений: кинетика процессов роста, контролируемых диффузией или реакцией на границе . . . . .	183
4.6.2. Кинетика роста выделений в условиях ускоренной диффузии по субграницам . . . . .	188
4.6.3. Рост выделений типа $Ni_3X$ в бинарных никелевых сплавах. . . . .	190
4.6.4. Удельный объем частиц и их распределение по размерам. . . . .	190
4.6.5. Некоторые применения теории роста выделений . . . . .	191
4.6.6. Системы, устойчивые к росту выделений . . . . .	194
4.6.7. Общие выводы о росте выделений . . . . .	197
4.7. Стабильность пластинчатых и волокнистых структур . . . . .	198
4.7.1. Столбчатые и волокнистые эвтектики. . . . .	198
4.7.2. Пластинчатые эвтектики. . . . .	200
4.7.3. Экспериментальные наблюдения роста составляющих эвтектической микроструктуры со столбчатой морфологией. . . . .	201
4.7.4. Рост структурных составляющих пластинчатой эвтектики. . . . .	203
4.7.5. Влияние напряжения на стабильность микроструктуры эвтектики. . . . .	203
4.7.6. Прерывистый рост поликристаллических пластинчатых структур. . . . .	207

	4.8. Изменения микроструктуры под влиянием энергии меж- зеренных границ. . . . .	208
	4.8.1. Рост зерен при нормальных условиях. . . . .	208
	4.8.2. Экспериментальные результаты. . . . .	214
	4.8.3. Влияние на рост зерна диспергированных выде- лений второй фазы. . . . .	220
	4.8.4. Аномальный рост зерен. . . . .	222
	4.8.5. Увлечение частиц второй фазы движущимися гра- ницами зерен. . . . .	226
	4.9. Рост дендритных ветвей. . . . .	228
Г л а в а	5. Другие причины нестабильности микроструктуры . . . . .	229
	5.1. Введение. . . . .	229
	5.2. Миграция включений второй фазы при наличии градиен- та температуры. . . . .	229
	5.2.1. Миграция включения жидкой фазы. . . . .	232
	5.2.2. Взаимодействие мигрирующих включений с гра- ницами зерен. . . . .	237
	5.2.3. Стабильность формы мигрирующих жидких включений. . . . .	237
	5.2.4. Миграция газовых пузырьков. . . . .	238
	5.2.5. Миграция двухфазных (жидкость и пар) включе- ний. . . . .	241
	5.2.6. Миграция твердых фаз. . . . .	243
	5.2.7. Эффект Соре: миграция атомов под действием градиента температуры (термодиффузия). . . . .	243
	5.3. Миграция в гравитационном поле и под действием уско- рения. . . . .	245
	5.4. Миграция в электрическом поле (электроперенос). . . . .	246
	5.4.1. Перемещение границ зерен под влиянием элект- рического поля. . . . .	247
	5.5. Влияние магнитного поля на микроструктуру металлов	247
	5.5.1. Влияние магнитных полей на ориентировку состав- ляющих микроструктуры. . . . .	248
	5.5.2. Фазовые превращения в магнитном поле. . . . .	251
	5.6. Деформация. . . . .	252
	5.6.1. Влияние пластической деформации и усталост- ного нагружения на метастабильные выделения второй фазы. . . . .	252
	5.6.2. Отжиг при воздействии напряжений. . . . .	258
	5.6.3. Изменения распределения выделений в процессе диффузионной ползучести. . . . .	259
	5.7. Стабильность выделений второй фазы при воздействии облучения. . . . .	261
	Список литературы. . . . .	262
	Предметный указатель. . . . .	274

ИБ № 458

**Джон У. Мартин, Роджер Доэрти**  
**СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Редактор Г. А. Сидорова  
Художественный редактор А. Т. Кирьянов  
Переплет художника С. Н. Голубева  
Технический редактор Н. А. Власова. Корректор Т. С. Дружинина

Сдано в набор 13.1.1978 г. Подписано к печати 4.V.1978 г. Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Бумага тип. № 1. Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 18,86. Тираж 2860 экз. Зак. изд. 76093  
Зак. тип. 31. Цена 3 р. 10 к.  
Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5

Московская типография № 4 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли  
Москва, И-41, Б. Переяславская ул., д. № 46