

Е. Э. ГЛИКМАН, Ю. В. ГОРЮНОВ, В. М. ДЕМИН, К. Ю. САРЫЧЕВ
**РОЛЬ СТРУКТУРЫ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
КРИСТАЛЛ — РАСПЛАВ В ПРОЯВЛЕНИЯХ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА
В МЕТАЛЛАХ**

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 31 X 1975)

Ускорение ползучести и снижение долговечности металлов, деформируемых в присутствии поверхностно-активных расплавов, — одна из форм проявления эффекта Ребиндера (¹⁻⁴).

Отмеченные эффекты проявляются при $T \approx 0,35 - 0,5 T_{пл}$ и напряжениях $\sigma \sim 10^{-4} G$, где $T_{пл}$ и G — температура плавления и модуль сдвига G деформируемого металла, т. е. в той области, где ползучесть, рост пор и трещин в существенной степени контролируются скоростью диффузионного переноса массы (⁵⁻⁹).

В данной работе предложен молекулярный механизм указанных проявлений эффекта Ребиндера, ставящий их во взаимосвязь с изменением строения поверхности кристалла, повышением ее эффективности в качестве источника и стока точечных дефектов в результате снижения удельной поверхностной энергии на границе кристалла с окружающей средой.

При вакансионном механизме переноса поток вакансий к стокам — растущим порам, трещинам и переползающим дислокациям в общем случае зависит от скорости диффузии в кристалле и скоростей эмиссии вакансий источниками и поглощения стоками. При $T \leq 0,5 T_{пл}$ и сравнительно низких напряжениях $\sigma \sim 10^{-4} G$, особенно в металлах с низкой энергией дефекта упаковки, или загрязненных примесями, основным источником вакансий служат, как правило, изломы на атомарных ступенях поверхности (¹⁰).

Поверхность деформируемых поликристаллов богата ступенями естественной огранки и деформационными, и в этих условиях эффективность поверхности как источника (стока) вакансий зависит, главным образом, от равновесной концентрации изломов на ступенях $C_j \sim \exp(-u_j/kT)$. Работа образования единичного излома $u_j \sim \gamma \omega^{2/3}$, где γ — удельная поверхностная энергия на границе кристалла с окружающей средой, ω — атомный объем.

Для типичных металлов на границе с собственным паром $\gamma \omega^{2/3} \sim 4kT_{пл}$ и при $T \approx 0,4 T_{пл}$ $C_j < 10^{-4}$, и поверхность атомно-гладкая. На границе твердых металлов с поверхностно-активными металлическими расплавами поверхностная энергия γ_{SL} может снижаться до $\gamma_{SL} \omega^{2/3} \approx 0,5 kT_{пл}$ (⁴). Это может привести к увеличению концентрации изломов на ступенях до $C_j \sim 1$ и вызвать переход от атомно-гладкой к атомно-шероховатой поверхности (⁵). Такое изменение микроскопической структуры поверхности приводит к повышению эффективности поверхности как источника и стока вакансий и (как следствие) способно вызвать ускорение ползучести, роста пор и трещин. Эти эффекты наиболее отчетливо будут проявляться в таких условиях, когда указанные процессы деформации и разрушения, связанные с диффузионным переносом массы, соответствуют граничной кинетике, т. е. контролируются скоростью эмиссии (или поглощения) вакансий поверхностью раздела «кристалл — расплав».

В этом случае поток вакансий к стокам в объеме деформируемого образца $j \approx \beta \Delta C$, где кинетический коэффициент β весьма чувствителен к шероховатости поверхности раздела фаз (^{5, 11-13}) и пропорционален скорости элементарных актов обмена на изломах и концентрации изломов $\beta \sim C_j$ (¹²). В силу последнего обстоятельства, $j \sim \beta \sim C_j \sim$

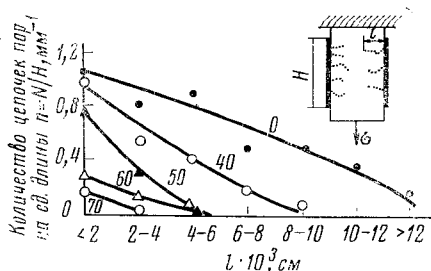


Рис. 1

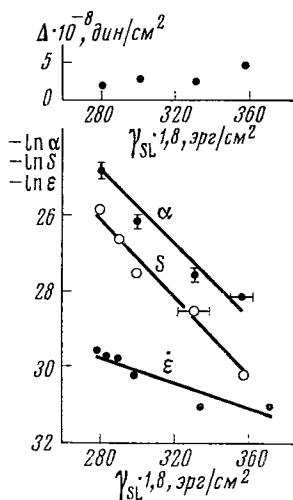


Рис. 3



Рис. 2

Рис. 1. Распределение «цепочек» пор по длинам. Концентрация свинца (вес.%) в расплавах указана на кривых

Рис. 2. Поры на границе зерна образца меди после ползучести ($\tau=1,5$ час., $T=573^\circ\text{K}$, $\sigma=2\text{ кг/мм}^2$) в расплаве висмута. Межзеренное разрушение при комнатной температуре после охлаждения от $T=573^\circ\text{K}$. Стереоскан

Рис. 3. Увеличение скорости роста трещин, соответствующей единичному напряжению (α , $\text{см}^3 \cdot \text{дин}^{-1} \cdot \text{сек}^{-n}$), объема пор (S , отн. ед.) и скорости установившейся ползучести (ϵ , отн. ед.) с уменьшением удельной поверхностной энергии γ_{SL} на границе меди с расплавами висмут — свинец

$\sim \exp(-\gamma_{SL}/kT)$, т. е. следует ожидать экспоненциального возрастания вакансий и скоростей ползучести, роста пор и трещин с уменьшением поверхностной энергии γ_{SL} на границе с расплавом.

Для проверки этого предположения были поставлены две серии опытов, в которых поверхностную энергию γ_{SL} на границе меди с расплавами

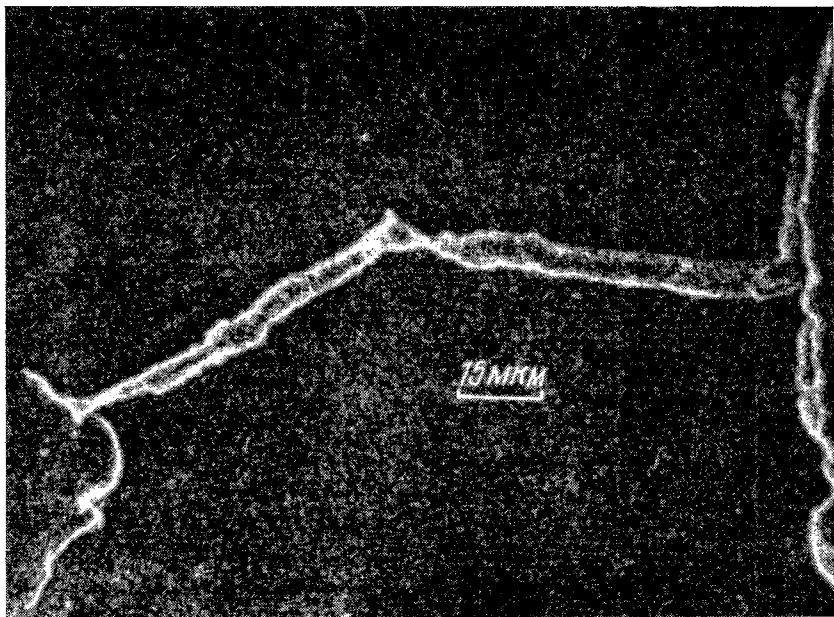


Рис. 4. Типичный вид трещины при разрушении поликристаллической меди в расплавах висмут — свинец. Трещина развивается с поверхности, смоченной расплавом. Продольный шлиф. Стереоскан

висмут — свинец варьировали за счет изменения концентрации свинца в расплавах и определяли по изотерме $\gamma_{SL}([Pb])$, экспериментально полученной Морганом (¹⁴). Для использованных в опытах расплавов со 100, 60, 50, 40, 30 вес. % висмута значения γ_{SL} , по данным (¹⁴), составляют 280, 290, 300, 330, 355 эрг/см².

В первой серии опытов исследовали влияние γ_{SL} на объем пор, образующихся при ползучести поликристаллических нитей из меди чистотой 99,999 %. Диаметр нитей — 1 мм, длина — 25 мм, средний размер зерна — 50 мкм, толщина слоя расплава на поверхности, нанесенного в виде «пояска» шириной $H=11$ мм (рис. 1), ~ 10 мкм. В условиях опыта ($T=573^\circ\text{K}$, $\tau=1,5$ часа, $\sigma=2$ кг/мм²) поры, видимые при увеличении до 1000 $\times$, можно было наблюдать только на участке образца, смоченном расплавом. На продольном металлографическом шлифе они расположены в виде «цепочек» — случайных сечений «решетки» пор на границах зерен (рис. 2) плоскостью шлифа.

Было обнаружено, что длина цепочек l и их число n на единицу длины смоченного расплавом участка образца H с уменьшением γ_{SL} растут (рис. 1), а размер пор и расстояние между ними при этом практически не изменяются. В этих условиях площадь S под кривой распределения $n(l)$ (рис. 1) приблизительно может быть принята пропорциональной суммарному объему пор в образце и потоку вакансий, направленному с поверхности к зародышам пор.

Рис. 3 показывает, что зависимость $S(\gamma_{SL})$ близка к экспоненциальной. Обнаруженное ускорение роста вакансионной пористости в объеме образца, смоченного поверхностно-активным расплавом — новая, ранее не описанная форма проявления эффекта Ребиндера.

Во второй серии опытов было изучено влияние γ_{SL} на скорость $\partial L/\partial \tau$ докритического роста микроскопических трещин длиной $10 < L < 200$ мкм. Трещины зарождаются на поверхности образца, развиваются по границам зерен и заполнены расплавом (рис. 4). Методика исследования развития

трещин описана в ⁽³⁾. Оказалось, что при разрушении меди в расплавах висмут — свинец контролирующей стадией является стадия докритического роста трещин с энергией активации $\sim 0,4$ эв, и что зависимость $\partial L/\partial \tau$ от напряжений σ может быть описана эмпирическим уравнением $\partial L/\partial \tau = \alpha(\sigma - \Delta)$, где α и Δ — постоянные, не зависящие от L и σ ^(3, 4). Величина $\partial L/\partial \tau$ на контролирующей стадии не менее чем в 10^3 раз ниже скорости вязкого течения расплава к вершине трещины и определяется непосредственно скоростью элементарных актов разрушения в вершине. Экспериментально существование такой стадии разрушения в присутствии жидких металлов установлено, по-видимому, впервые.

Согласно ⁽³⁾, наиболее вероятный механизм роста трещин в исследованных условиях — растворение атомов меди из области с повышенным химическим потенциалом у вершины с последующей диффузией в расплаве и осаждением на плоских, свободных от напряжений берегах трещины; при этом в исследованной области температур $460-560^\circ \text{K}$ и напряжений $2 \leq \sigma \leq 15 \text{ кг/мм}^2$ развитие трещин контролируется, по-видимому, скоростью растворения в вершине, т. е. отвечает граничной кинетике.

Скорость растворения v в режиме граничной кинетики $v \simeq \beta \omega \Delta C$ ⁽¹¹⁻¹³⁾ и пропорциональна концентрации изломов $v \sim \beta \sim C_j$ ^(11, 12). Следует ожидать, что скорость роста трещин, соответствующая единичному напряжению $\alpha \sim v \sim C_j \sim \exp(-\gamma_{SL}/kT)$, будет изменяться с γ_{SL} так же, как и объем пор $S(\gamma_{SL})$.

Из рис. 3 видно, что в пределах точности экспериментальных данных зависимости $S(\gamma_{SL})$ и $\alpha(\gamma_{SL})$, действительно совпадают. На том же рисунке показана построенная по данным ⁽²⁾ зависимость скорости установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$ меди технической чистоты в расплавах висмут — свинец при $T=620^\circ \text{K}$ и $\sigma=5 \text{ кг/мм}^2$ от поверхностной энергии γ_{SL} . И здесь зависимость оказывается экспоненциальной.

Таким образом, усиление поверхностной шероховатости кристалла в поверхностно-активных расплавах, повышая эффективность поверхности как источника и стока точечных дефектов, по-видимому, может определить ускорение ползучести, роста пор и трещин, т. е. основные формы проявления эффекта Ребиндера в металлических системах.

Отметим, что приведенные экспериментальные данные, подтверждая предлагаемую гипотезу о молекулярном механизме явления, вполне согласуются с известной термодинамической трактовкой эффекта Ребиндера ⁽¹⁾.

Авторы глубоко признательны Я. Е. Гегузину за полезные обсуждения затронутых в статье вопросов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин, УФН, т. 108, в. 1 (1972). ² В. И. Никитин, Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые, М., 1967.
- ³ К. Ю. Сарычев, Исследование влияния межкристаллитной внутренней адсорбции примесей на разрушение твердых растворов на основе меди и алюминия в присутствии жидких металлов. Автореф. канд. дисс., МГУ, М., 1975. ⁴ Е. Э. Гликеман, Ю. В. Горюнов и др., Тез. докл. Всесоюз. совещ. по химии твердого тела, ч. IV, Свердловск, 1975, стр. 29. ⁵ Р. Лодиз, Р. Паркер, Рост монокристаллов, М., 1974.
- ⁶ В. Л. Инденбом, А. И. Орлов, Проблемы прочности, № 12, 3 (1970). ⁷ Б. Я. Пинес, ЖТФ, т. 25, № 8 (1955); ФГТ, т. 1, № 2, 265 (1959). ⁸ В. Л. Инденбом, Письма ЖЭТФ, т. 12, 526 (1970). ⁹ В. И. Розенберг, Основы жаропрочности металлических материалов, М., 1973. ¹⁰ В. С. Бокштейн, А. А. Жуговичский, С. З. Бокштейн, Термодинамика и кинетика диффузии в металлах, М., 1975. ¹¹ Д. Хирс, Г. Паунд, Испарение и конденсация, М., 1966. ¹² А. А. Чернов, УФН, т. 73, в. 2, 277 (1961); Кристаллография, т. 16, в. 4, 84 (1970). ¹³ Я. Е. Гегузин, М. А. Кривоглаз, Движение макроскопических включений в твердых телах, М., 1971. ¹⁴ У. Ростокер, Дж. Мак-Когги, Г. Маркус, Хрупкость под действием жидких металлов, М., 1962.