

Министерство образования Российской Федерации

Тульский государственный университет

Кафедра "Физика металлов и материаловедение"

И.В.Тихонова

к.т.н., с.н.с., доцент

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

для студентов

направления 553100 "Техническая физика"

очной формы обучения

Тула 1999г.

## **Лекция 1. Введение. Материалы и их применение в технике. Цели и задачи дисциплины "Теоретическое материаловедение".**

Все технические изделия изготавливают из определенных материалов. Материал - один из основных объектов технологической деятельности человека. Будучи подвергнутым обработке в такой мере, чтобы стать пригодным для конкретного использования, материал становится изделием. Материалы классифицируют по различным признакам: составу, виду, состоянию, методу получения, назначению и другим аспектам.

Каждый материал обладает определенным внутренним строением и состоит из атомов, свойства которых определяются структурой электронных оболочек и ядер (условно - первый структурный уровень). Внутреннее строение материала характеризуется взаимным расположением атомов и образованием отдельных фаз. Обычно (но не всегда) это взаимное расположение оказывается достаточно правильным (симметричным) для образования кристаллов. Наконец, микроструктура материала возникает как результат объединения отдельных кристаллов и фаз в единое целое.

Каждый из этих уровней рассмотрения внутреннего строения - атомы, фазы и микроструктура - по-своему влияет на свойства материала. Изменение внутреннего строения соответствующим образом отражается на свойствах материалов. Следовательно, при желании получить материал с заданным набором свойств необходимо создать внутреннюю структуру, обуславливающую требуемые характеристики.

Свойства материалов могут быть подразделены на три наиболее общих класса: механические, тепловые и электрические. Под механическими свойствами имеют в виду те свойства, которые обнаруживает материал при воздействии механических усилий. Механические свойства (модуль упругости, прочность, пластичность, твердость, вязкость) очень наглядно показывают роль внутренней структуры и связь между свойствами и структурой. Тепловые свойства (тепловое расширение, теплоемкость, теплопроводность), имеющие большое практическое значение, связаны с внутренней энергией, определяющей движение атомов и электронов. Электрические свойства (электросопротивление, электропроводность) обусловлены движением электронов и смещением зарядов.

Задачей курса материаловедения является ознакомление со строением и свойствами материалов, используемых в машиностроении, электронике, энергетике, космической технике и др. областях, чтобы выработать знания, необходимые для правильного использования существующих материалов, для создания новых конструкций и технологий.

В связи с тем, что материалы являются ключевым звеном, определяющим успех инженерных решений в технике, это приводит к интенсивному развитию материаловедения, подкрепленному результатами фундаментальных исследований в области физики твердого тела и достижениями новых методов анализа. Успехи материаловедения позволили перейти от использования известных материалов к целенаправленному созданию материалов с заданными свойствами.

Современное материаловедение - это наука о взаимосвязи электронного строения, структуры материалов с их составом, физическими, химическими, технологическими и служебными свойствами в различных термодинамических условиях.

Создание научных основ металловедения принадлежит Д.К.Чернову, который установил критические температуры фазовых превращений в сталях и их связь с количеством углерода в стали. Этим были заложены основы для важнейшей в металловедении диаграммы состояния железоуглеродистых сплавов. Огромное влияние на изучение материалов имело открытие периодического закона Д.И.Менделеева. Большое значение имеют труды ученых

Н.С.Курнакова, А.М.Бочвара, А.А.Бочвара, А.А.Байкова, С.С.Штейнберга, Н.Г.Гудцова, Г.В.Курдюмова. Большой вклад в развитие материаловедения внесли Ле-Шателье, Аустен, Осмонд, Юм-Розери, Зейц, Котрелл и др.

Все материалы: металлы и сплавы, молекулярные соединения (например, аминокислоты), биологические (аморфные, кристаллические, например, вирусы и части скелета), композиционные (например, древесина и зубы) обладают определенной структурой, которая влияет на их свойства. Будучи расшифрованы, эти структуры способствуют пониманию поведения материалов. Наука о материалах, при всем их многообразии, основывается на понимании глубокой связи между структурой и свойствами материалов и показывает, каким образом размеры атомов, прочность и направленность связей обуславливают внутреннюю структуру материалов и, следовательно, всю совокупность их физико-химических и механических свойств. При изучении и использовании материалов необходимо помнить следующий принцип: **ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ВСЕГДА ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ИХ СТРУКТУРОЙ.**

## Лекция 2. Понятие о фазе. Элементы квантовой теории строения атома. Элементы квантовой теории межатомного взаимодействия.

Понятие о фазе.

Фазой называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся, в отсутствии внешнего поля, одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках. Фаза, если речь идет о материалах, означает структурно-однородную часть системы. Многофазные системы содержат границы, которые представляют собой нарушения непрерывности структуры и состава или только состава.

В системе может существовать только одна газовая фаза. Упаковка атомов и молекул в газах настолько низка, что каждая молекула практически независима от других и не существует определенного порядка в их расположении.

Жидких фаз в системе может быть одновременно несколько. Однако хотя атомы и молекулы в них расположены относительно друг друга так же близко, как и в твердых телах, это расположение носит случайный характер. К жидкостям относятся также и аморфные тела. Твердыми телами в физике называются только кристаллические тела - у них атомы находятся в строго определенном порядке. Твердые тела имеют постоянную температуру плавления, при которой происходит разрушение их кристаллического строения и резкое изменение свойств.

Элементы квантовой теории строения атома.

Свойства металлических кристаллов зависят от структуры атомов. В настоящее время в качестве структурной модели атома принята модель, разработанная в начале XX века Резерфордом, Содди и Бором, согласно которой атом состоит из положительно заряженного ядра с вращающимися вокруг него электронами. Суммарный заряд электронов равен положительному заряду ядра, поэтому атом электрически нейтрален.

Согласно постулатам Бора, введенным в классическую физику, движение электронов происходит по стационарным орбитам и оно не сопровождается электромагнитным излучением. Излучение возникает или поглощается только при переходе электрона с одной орбиты на другую. Стационарными орбитами являются такие, на которых момент количества движения  $L$  электрона относительно ядра равен целому кратному от величины

$$L = m v r = n h / 2 \pi, \quad (2.1)$$

где  $h$  - постоянная Планка,  $m$  - масса электрона,  $v$  - скорость движения электрона на орбите,  $r$  - радиус орбиты,  $n$  - квантовое число, равное 1, 2, 3, 4 и т.д., обозначает номер орбиты.

Полная энергия электрона (потенциальная и кинетическая) на различных орбитах, взятая с отрицательным знаком, обратно пропорциональна квадратам соответствующих квантовых чисел. Полная энергия электрона всегда отрицательная и по абсолютной величине увеличивается при уменьшении радиуса орбиты.

Электрон может перейти с какой-либо внутренней орбиты на внешнюю по отношению к ней только при сообщении ему дополнительной энергии. Обратный переход связан с отдачей энергии. Поэтому самая внутренняя орбита является стабильной и представляет собой нормальное состояние электрона в атоме водорода. Все остальные состояния (орбиты) являются возбужденными.

Исследование свободных электронов, потерявших связь со своими атомами, позволило Де Бройлю указать на двойственный характер их свойств - волновой и корпускулярный и установить математическую связь между длиной волны  $\lambda$  и энергией  $E$

$$\lambda = h / mv = h/p \quad (2.2),$$

где  $p$  - импульс частицы.

Точное положение электрона в пространстве не может быть установлено, так как при любой такой попытке путем оптических, рентгеновских или магнитных измерений, а также посредством каких-либо других способов будут изменяться волновые характеристики электрона. Это означает, что можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона в данной точке (волновая функция).

Электрон кроме массы и заряда обладает собственным механическим моментом количества движения, обусловленным вращением его вокруг собственной оси, которая может устанавливаться параллельно или антипараллельно внешнему полю. Проекция этого момента на какое-либо избранное направление может иметь два значения:

$$P_z = m_s h/2\pi, \quad (2.3)$$

где  $m_s$  - спиновое квантовое число, равное  $\pm 1/2$ . Заполнение электронных оболочек в многоэлектронных атомах и образование устойчивых электронных групп подчиняется принципу минимума энергии (при данном числе электронов в атоме прежде всего заполняются свободные состояния с минимальной энергией и принципу Паули.

Согласно принципу Паули в любом атоме в данном квантовом состоянии, определяемым четырьмя квантовыми числами, не может быть более одного электрона, или у двух электронов атома не могут совпадать все четыре квантовых числа.

Максимальное количество электронов  $N$ , образующих устойчивую электронную оболочку с главным квантовым числом  $n$

$$N = 2n^2. \quad (2.4)$$

Возрастание энергии электронных состояний с увеличением номера оболочек определяется следующим рядом:

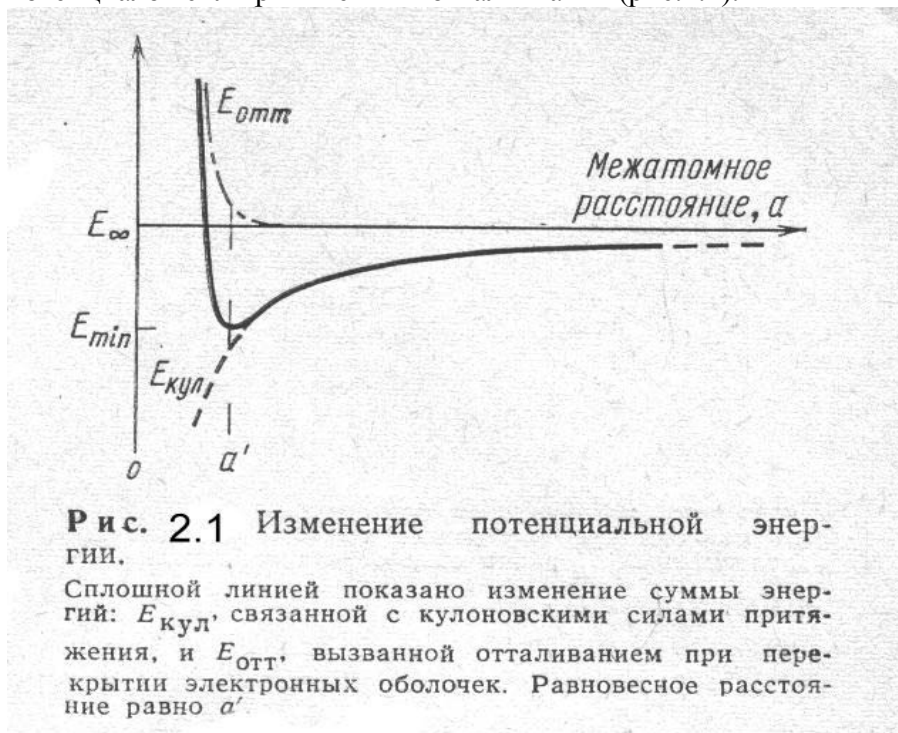
$$(1S) < (2S) < (2P) < (3S) < (3P) < (4S) < (3D) < (4P).$$

Элементы квантовой теории межатомного взаимодействия

Состояние, в котором находится группа атомов, определяется природой и величиной межатомных сил, а также внешними условиями.

Химическое сродство атомов предусматривает наличие между ними сил притяжения, а взаимное отталкивание ядер - сил отталкивания. Величина этих сил зависит от расстояния между атомами. Поэтому взаимное расположение атомов в том или ином агрегатном состоянии определяется равнодействующей этих сил, связанной с энергией их взаимодействия, которую в первом приближении можно определить в виде суммы

потенциалов сил притяжения и отталкивания (рис.2.1).



При значительных расстояниях между атомами силы притяжения малы, а силы отталкивания вообще равны нулю. При сближении атомов начинают возрастать силы притяжения, а потенциальная энергия приобретает отрицательное значение. При дальнейшем сближении атомов начинают появляться силы отталкивания, которые определяют положительную составляющую потенциальной энергии. Положение минимума на кривой потенциальной энергии определяет равенство сил притяжения и отталкивания и равновесное расстояние между атомами, а значение минимума потенциальной энергии - энергию связи частиц. Если энергия взаимодействия  $E_{AB}$  двух атомов А и В меньше суммарной энергии изолированных атомов  $E_A$  и  $E_B$ , то между атомами преобладают силы притяжения (атомы образуют устойчивую молекулу). Если при сближении атомов преобладают силы отталкивания, то образование устойчивой молекулы невозможно.

Какие же силы обуславливают энергию химического взаимодействия (Связь между атомами обеспечивается силами электрического взаимодействия и осуществляется периферийными электронами атомов - валентными электронами. По химической активности все элементы делятся на две группы: металлы и неметаллы, атомы которых обладают соответственно электроположительными и электроотрицательными свойствами. Химическое взаимодействие может осуществляться как между атомами, принадлежащими к одинаковым, так и к разным группам.

Прочность и возможность образования химического соединения  $A + B = AB$ , помимо величины суммарной энергии взаимодействия  $E_{AB}$ , зависит от валентного состояния атомов в этом соединении и определяется:

- числом валентных электронов, участвующих в связи;
- числом и кратностью связей, образуемых данным атомом с соседними (одинарные, двойные, тройные и т.д.);
- конфигурацией связей (например, пирамидальные и плоские);
- перераспределением плотности валентных электронов и степени полярности связи.

При перекрытии оболочек внешних электронов атомов наблюдается :

- резонанс (возможность перехода электрона от одного атома к другому);

- обобществление электронов, когда невозможно определить принадлежность электрона к какому-нибудь одному атому.

Силы притяжения, возникающие при сближении атомов и перекрытии волновых функций электронов, называются силами сцепления или силами химической связи.

Энергия химической связи (энергия сцепления) может быть определена из выражения

$$(E_A - E_B) - E_{\text{мол}} = \nu, \quad (2.5)$$

где  $E_A$  и  $E_B$  - сумма энергии свободных атомов,  $E_{\text{мол}}$  - энергия молекулы. Если эта разница положительна, то образование молекулы  $AB$  из свободных атомов возможно, тогда можно наблюдать химическую реакцию типа  $A + B = AB$ .

### Ионная связь и ионные кристаллы

Ионы с разноименными зарядами притягиваются друг к другу под действием кулоновских сил. Изменение энергии в результате сближения двух ионов описывается выражением

$$E_{\text{кул}} = (Z_1 e)(Z_2 e)/a, \quad (2.6)$$

где  $a$  - расстояние между ионами;  $e$  - заряд электрона,  $Z_1$  и  $Z_2$  - заряд взаимодействующих ионов, который может быть и положительным, и отрицательным. Как это следует из уравнения (2.6), при одноименных зарядах необходима затрата энергии для сближения ионов,  $E_{\text{кул}} > 0$ , а при разноименных зарядах сближение ионов приводит к выделению энергии.

Из экспериментов известно, что расстояние между ионами в ионных твердых телах редко

бывает меньше  $2 \text{ \AA}$ , кроме того, из уравнения (2.6) очевидно, что при уменьшении  $a$  (т.е. при сближении ионов) выделяемая энергия увеличивается. Почему же центры ионов не могут сблизиться еще больше, чтобы положение их было еще более устойчиво и соответствовало

наинизшей энергии? Установлено, что диаметр ядра составляет  $\sim 10^{-13} \text{ см}$  ( $10^{-5} E$ ) и что электроны сами по себе не занимают пространства, поэтому причина, вероятно, заключается не в отсутствии свободного объема. Суть дела сводится к отталкиванию электронов соседних атомов при малых межатомных расстояниях. Другое объяснение может быть связано с принципом запрета Паули, согласно которому на одной и той же орбите может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами), а при дальнейшем уменьшении межатомного расстояния орбиты электронов неизбежно перекрывались бы. При обоих вариантах объяснения можно показать, что в случае сближения атомов энергия отталкивания электронов приобретает существенное значение. Эта энергия  $E_{\text{отт}}$  обратно пропорциональна межатомному расстоянию, с показателем степени  $n$  ( $6 < n < 12$ ):

$$E_{\text{отт}} = b/a^n. \quad (2.7)$$

Таким образом, полное изменение энергии при сближении пары разноименных одновалентных ионов описывается равенством

$$E = - e^2/a + b/a^n, \quad (2.8a)$$

или в более общем виде

$$E = Z_1 Z_2 e^2/a + b/a^n. \quad (2.8b)$$

В уравнениях (2.7) и (2.8) величина  $b$  представляет собой константу, определяемую экспериментально.

Кривые, соответствующие уравнениям (2.6)-(2.8), представлены на рис. 2.1. Кривая полной энергии имеет резкий минимум, определяющий величину межатомного расстояния  $a$ , соответствующего максимальной устойчивости, а также величину энергии, необходимой для

увеличения или уменьшения этого расстояния. Величина  $E_{\text{бек}} - E_{\text{мин}}$  соответствует энергии (теплоте) сублимации, поскольку именно такая энергия должна быть подведена для полного разделения двух атомов или ионов.

В случае атомов, обладающих сильной связью, для отклонения от положения равновесия необходимы большие усилия. Межатомные расстояния остаются постоянными с точностью до  $0,001 \text{ \AA}$ . Здесь применима модель твердых шаров: атомы удобно рассматривать как твердые шары определенного радиуса. Равновесное расстояние  $a$  определяется как расстояние между центрами расположенных рядом шаров.

Кулоновские силы не обладают избирательностью, т.е. положительный (или отрицательный) ион будет притягивать все противоположно заряженные ионы, находящиеся в непосредственной близости от него, как это следует из уравнения (2.6). В этом заключается их принципиальное отличие от ковалентных связей, которые будут рассмотрены в дальнейшем.

Это отличие порождает существенную разницу между механическими и электрическими свойствами материалов при переходе от одного типа связи к другому.

Из-за отсутствия избирательности кулоновского притяжения ионы обнаруживают тенденцию максимально координироваться с соседними ионами. В результате большой положительный ион может удерживать большее число отрицательных ионов, чем маленький положительный ион. Примером этого могут служить хлориды. Ион цезия с радиусом более  $1,6 \text{ \AA}$ , достаточно велик, чтобы около него могли расположиться 8 ионов хлора, не соприкасаясь друг с другом, т.е. без значительного отталкивания электронных оболочек. А ион натрия с радиусом менее  $1 \text{ \AA}$ , может соседствовать только с 6 ионами хлора. Число находящихся в контакте соседних ионов называется координационным числом.

Материалы с ионным типом связи в качестве конструкционных материалов практически не применяются.

#### Ковалентная связь и ковалентные кристаллы

Термин ковалентный означает спаривание валентных электронов у соседних атомов.

Наиболее наглядным примером служит молекула водорода. Два электрона с противоположными спинами одновременно принадлежат двум протонам:



Это соответствует принципу запрета Паули, согласно которому два электрона с противоположными спинами могут обладать одинаковой энергией и одинаковыми волновыми характеристиками.

Упрощенная схема молекулы водорода:  $\text{H} \text{ --- } \text{H}$

Примером ковалентной связи могут также служить молекулы метана  $\text{CH}_4$  и аммиака  $\text{NH}_3$ . С большим упрощением можно рассматривать ковалентную связь в молекуле водорода как возникающую в результате притяжения положительных ионов к находящейся между ними паре электронов с противоположными спинами.

Ковалентная связь предполагает наличие спаренных электронов между данными атомами. Таким образом, если кулоновское притяжение в электрическом поле возникает во всех направлениях, то ковалентная связь имеет ориентировку, т.е. направлена определенным образом в пространстве. Вследствие этого координационное число атома углерода равно лишь 4, несмотря на то, что в окружающем пространстве могло бы разместиться гораздо больше меньших по величине атомов водорода (протонов).



Сильная ковалентная связь образуется только между ближайшими соседними атомами. Так, например, атом углерода в молекуле метана испытывает лишь незначительное притяжение со стороны атомов других молекул. Доказательство тому - низкая температура плавления и кипения метана: -183 и -151 °C соответственно.

Типичный материал с ковалентным типом связи (атомный кристалл) - алмаз, состоящий из атомов углерода с электронным строением  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

В силу того, что ковалентная связь создается взаимодействием валентных электронов, кристаллы, атомы которых связаны такой связью, называют иногда валентными.

Преимущественно ковалентная связь имеет место в таких соединениях, как карбиды ( $Fe_3C$ ,  $SiC$ ), нитриды ( $AlN$ ), которые имеют большое значение в технических сплавах. Прочность ковалентной связи зависит от степени перекрытия орбит валентных электронов: с увеличением перекрытия прочность связи повышается. Поэтому свойства тел с ковалентным типом связи могут сильно различаться. Характерными свойствами для таких материалов является малая плотность, высокая хрупкость, в ряде случаев очень высокая твердость (алмаз, карбиды, нитриды). Материалы с ковалентной связью являются диэлектриками или полупроводниками. Находят широкое применение: на базе их создаются полупроводниковые материалы; соединения - карбиды, нитриды, которые являются важнейшими упрочняющими фазами в высокопрочных металлических сплавах. Ковалентный тип связи также весьма важен и в полимерных материалах.

#### Металлическая связь

Третьим типом первичной связи является металлическая связь. Хотя иногда считают, что эта связь занимает промежуточное положение между ионной и ковалентной, но все же удобнее рассматривать ее отдельно, так как металлы образуют важный класс материалов. Атомы металлов, т.е. атомы, содержащие слабо связанные валентные электроны, могут быть соединены в очень прочную структуру. В металле множество валентных электронов способны "свободно" перемещаться в пределах структуры, сообщая металлам такие свойства, как проводимость, блеск, непрозрачность.

Металлическая связь может быть сопоставлена с ковалентной связью, при которой валентные электроны обобществляются соседними атомами. Но столь же правомерно и сопоставление ее с ионной связью, если считать, что отрицательные ионы скрепляют вместе положительные ионы. Выбор того или иного сопоставления зависит от рассматриваемого металла.

Подвижность электронов в металле оправдывает применение таких терминов, как "электронный газ" и "электронное облако". Поскольку металлическая связь не обладает направленностью, координационное число, как правило, велико. У большого числа металлов, например  $Be$ ,  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Ca$ ,  $Ti$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Sr$ ,  $Ag$ ,  $Cd$ ,  $Fe$  (при высокой температуре), каждый атом окружен 12 соседями. Другие металлы -  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $Fe$  (при высокой температуре) имеют координационное число 8. Лишь у металлов со значительной степенью ковалентности -  $Si$ ,  $Ge$ ,  $Sn$  (при низкой температуре) - координационное число равно 4. В металлических кристаллах благодаря сферическому распределению заряда ионов металла возникает возможность максимальной плотности упаковки. Наличие незанятых энергетических уровней валентных электронов в металлических кристаллах обуславливает их высокую электро- и теплопроводность, высокую отражательную способность световых лучей (металлический блеск).

Наличие электронного газа и сферическая симметрия заряда ионов определяет и такое важное свойство, как пластичность металлов.

Прочность металлов в большинстве случаев высокая и особенно высока у переходных металлов, что объясняется участием в образовании связи не только  $s$ -электронов, но и части

электронов d-подуровня. Это сказывается на повышении модуля упругости и температуры плавления, которая особенно высока у тугоплавких переходных металлов VA, VIA, VIIA-подгрупп.

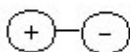
Ван-дер-Ваальсова связь и молекулярные кристаллы

Представителями тел с полярным типом связи являются  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  в закристаллизованном (твердом) состоянии.

Ван-дер-Ваальсова связь относится к так называемым вторичным связям. Силы, ответственные за появление слабых вторичных связей, обусловлены присутствием внутренних диполей. Эти диполи могут образоваться в результате дисперсионных эффектов, т.е. в результате неоднородности распределения электронов в атомах и молекулах, или могут представлять собой постоянные диполи в асимметричных молекулах.

Первый случай приводит к возникновению очень слабых сил, проявляющихся как силы притяжения и вызывающих при низкой температуре конденсацию инертных газов ( $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$  и др.) или симметричных молекул, таких, как  $CH_4$ ,  $F_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ . Дисперсионные эффекты, иногда скрытые более прочными связями, наблюдаются во всех материалах.

Постоянные диполи образуются в асимметричных молекулах, когда не совпадают центры положительного и отрицательного зарядов:



Из-за такого несовпадения положительный конец одного диполя будет притягиваться к отрицательному концу диполя другой молекулы, что проявляется как межмолекулярное притяжение. О величине энергии связей в дипольных атомах и молекулах можно судить по значению температуры кипения. Эта энергия весьма мала в случае благородных газов и возрастает до 10 ккал/моль в случае "водородных мостиков", наиболее отчетливо выраженных в молекулах  $HF$  и  $H_2O$ .

В молекуле водорода атом может рассматриваться как протон, находящийся на одном конце ковалентной связи. В отличие от других атомов, соединенных ковалентной связью, протон не экранируется окружающими электронами. Поэтому может возникнуть более тесная и прочная связь между таким протоном и электронами атомов других молекул. Это притяжение объясняет тот факт, что вода и  $HF$  имеют более высокую температуру кипения, чем другие жидкости с близкой молекулярной массой. Это же обстоятельство объясняет высокую удельную теплоемкость воды и хорошую способность органических молекул адсорбироваться на поверхностях.

Из технических материалов Ван-дер-Ваальсова связь наблюдается между макромолекулами в полимерных материалах.

### Лекция 3. Электронная теория металлов

Классическая электронная теория.

Элементы квантовой теории свободных электронов

Атомы являются структурными составляющими любого технического материала (в  $1 \text{ см}^3$  содержится более  $10^{22}$  атомов). Ядра элементов состоят из нейтронов и протонов, число которых изменяется от 1 (водород) до 100 и более (трансурановые элементы). Атомный номер равен числу протонов и, в свою очередь, равен числу окружающих ядро электронов в электрически нейтральном атоме. Эти электроны оказывают существенное влияние на электрические свойства. Так как масса электрона ( $9,107 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ ) составляет всего лишь  $1/1840$  массы протона, то масса атома примерно пропорциональна общему числу протонов и нейтронов. Атомная масса определяет плотность и теплоемкость твердых тел, но относительно слабо влияет на технические характеристики материалов.

Заряд электрона  $1,6 \cdot 10^{-19}$  к играет важную роль, так как электропроводность и электронная поляризация зависят от числа валентных электронов и их заряда. Заряд ионов является кратным заряду электронов, поскольку заряд иона определяется избытком или недостатком электронов. Это в свою очередь определяет прочность ионных связей и зависящие от них свойства. Кроме того, распределение электронов ответственно за возникновение магнитного момента. Электроны вращаются вокруг оси, в результате этого вращения создается

магнитный момент, называемый магнетоном Бора и равный  $9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ .

Электроны, хотя и связаны с атомом, не являются неподвижными, а совершают непрерывное волнообразное движение. При математическом рассмотрении это движение можно сравнить со стоячими волнами, имеющими характеристические частоты (гармоники). Согласно механической аналогии, волновые функции принадлежат всей решетке, а не отдельным атомам. Именно поэтому мы можем считать валентные электроны "свободными", а не локализованными вблизи отдельных атомов. Окружающие атом электроны могут иметь лишь строго определенные значения энергии. Также можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона в той или иной координате поля притяжения рассматриваемого атома и его соседей.

Электроны, окружающие ядро атома, обладают неодинаковой энергией; поэтому в зависимости от энергии их подразделяют на оболочки или на группировки с различными энергетическими уровнями. Первая низшая квантовая оболочка содержит не более 2 электронов, во второй может находиться не более 8 электронов, в третьей - 18, в четвертой - 32. Таким образом, максимальное число электронов в оболочке описывается соотношением  $2n^2$ , где  $n$  - главное квантовое число (порядковый номер оболочки, начиная от ядра).

Представление о квантовых оболочках удобно, но довольно упрощенно. Для более полного понимания свойств материалов необходимо более детальное рассмотрение поведения электронов. Согласно принципу запрета Паули, на каждой орбите с данным квантовым числом  $n$  может находиться не более двух электронов. Даже эти два электрона не идентичны, так как обладают разными магнитными свойствами, т.е. противоположными спинами. Так как электроны в квантовой оболочке могут иметь неодинаковую энергию, то внутри оболочки выделяют ряд энергетических групп. Подгруппы с наименьшей энергией заполняются раньше, чем подгруппы с большей энергией, причем верхние уровни в данной подгруппе могут соответствовать большей энергии, чем низший уровень следующей

подгруппы с более высоким квантовым числом  $n$ .

Экспериментальная проверка существования электронных оболочек и подгрупп первоначально была осуществлена путем спектроскопических исследований, на основании которых был сделан вывод, что для перевода электрона с нижнего энергетического уровня на следующий, более высокий, необходимо затратить квант энергии. И наоборот, при возвращении электрона на нижний уровень выделяется квант энергии - фотон. Энергия  $E$ , которой обладает фотон, может быть вычислена непосредственно по длине волны фотона:

$$E = hc/\lambda = h\nu, \quad (3.1)$$

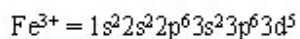
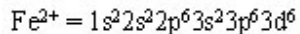
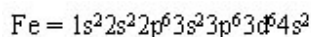
где  $h$  – постоянная Планка ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с),  $c$  – скорость света ( $2,998 \cdot 10^8$  м/с).

Частота равна  $c/\lambda$  или  $\nu$ .

Наиболее резкие спектральные линии создаются электронами, которые переходят на наинизший энергетический уровень в пределах данной квантовой оболочки. Обозначение  $1s^2$  показывает, что два электрона с противоположными магнитными спинами размещаются на низшем энергетическом уровне первой квантовой (K) оболочки. Аналогично  $2s^2$  показывает, что два электрона располагаются в положении с наименьшей энергией на орбитальной или второй (L) квантовой оболочке. Таким образом, в s-подгруппе может находиться не более двух электронов.

Каждая последующая оболочка имеет дополнительные подгруппы, которые обозначаются p, d, f. Максимальное число электронов - соответственно 6, 10, 14.

Примеры распределения электронов в свободном атоме железа и в двух- и трехвалентном ионах железа:



Точное положение электрона в пространстве не может быть установлено, так как при любой попытке путем оптических, рентгеновских или магнитных измерений или другими способами будут изменяться волновые характеристики электрона. Поэтому можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона в данной точке. В атоме водорода наиболее вероятно пребывание единственного электрона на радиусе  $0,53 \text{ \AA}$  от ядра.

### Электронный газ

Для полного описания разрешенных электронных состояний в кристалле потребовалось бы найти квантовомеханическое решение задачи многих тел для очень большого числа частиц - ионов и "свободных" электронов. Эта проблема необычайно трудна. Поэтому чтобы сделать ее разрешимой принимаются некоторые допущения. Прежде всего, поскольку нас интересуют главным образом "свободные" электроны, можем принять, что ионы покоятся в своих положениях равновесия и что решетка идеальна, т.е. не содержит дефектов. Во-вторых, кристалл предполагается бесконечно большим, так что можно не учитывать никаких поверхностных эффектов.

Таким образом, мы рассматриваем систему, состоящую из большого числа электронов, движущихся в потенциальном поле кристаллической решетки. Частицы считаются независимыми, т.е. не учитывается электрон-электронное взаимодействие. Потенциал, создаваемый остальными  $N-1$  электронами, предполагается размазанным по всему кристаллу и имеющим вид постоянного члена, который можно включить в потенциал решетки. Два наиболее распространенных типа моделей, применяемых при рассмотрении электронов в

металлах, - модель газа свободных электронов и зонная модель почти свободных электронов. Модель газа свободных электронов позволяет с помощью статистики Ферми вычислить основные величины, характеризующие электроны проводимости (например, теплоемкость или плотность состояний). В этой модели используют наиболее смелые допущения, которые можно сделать для электронов в кристалле. Потенциал, создаваемый ионами решетки и остальными (по отношению к данному) электронами, представляется в виде однородного фона, т.е. средняя потенциальная энергия есть постоянная величина. Границы кристалла рассматриваем как бесконечно высокие, тонкие, непроницаемые потенциальные стенки и приходим к задаче о движении в "ящике" частиц, подчиняющихся квантовой механике и статистике Ферми. Закон распределения для описания электронов в металле известен под названием распределения Ферми.

Поскольку потенциальная энергия постоянна во всем объеме кристалла, ее значение выбираем за начало отсчета энергии. Соотношение между энергией электрона и его волновым числом:

$$E = (\hbar^2/2m)k^2 \quad (3.2)$$

График этой зависимости приведен на рис. 3.1.

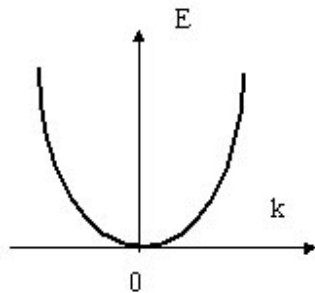


Рис. 3.1 – Зависимость энергии от волнового вектора для модели свободных электронов

Энергия  $E$  равна кинетической энергии классической частицы  $mv^2/2$ , выраженной через параметр  $k$ . Из формулы де Бройля:  $\lambda = h/mv = 2\pi/k$

Для трехмерной решетки разрешение волнового вектора имеет вид

$$\mathbf{k} = (2\pi/L)\mathbf{n}, \quad (3.3)$$

где  $\mathbf{n}$  - вектор с составляющими  $n_x, n_y, n_z$ .

Энергия, соответствующая выбранной волновой функции, зависит от трех целых чисел

$n_x, n_y, n_z$ . Рассматривается кристалл при  $0^\circ\text{K}$ . На низшем электронном уровне, которому

соответствует  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 0$ , может находиться два электрона с противоположно

направленными спинами. Для  $n^2=1$  число перестановок целых чисел  $\pm 1, 0, 0$  равно шести. При этом на каждом уровне может находиться один электрон с данным направлением спина,

следовательно, энергетический уровень с  $n^2=1$  может содержать 12 электронов. Таким путем продолжаем заполнение уровней всеми имеющимися электронами.

При абсолютном нуле последний заполненный уровень есть уровень Ферми  $E_F=0$ . Можно вычислить энергию Ферми для кристалла с линейными размерами  $L$ , содержащего  $N$  электронов в  $1 \text{ см}^3$ :

$$E_f(0) = (\hbar^2/2m) (3 \pi^2 N)^{2/3}. \quad (3.4)$$

$$\text{Плотность состояний } N(E) = (1/2\pi^2) (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2} = C E^{1/2} \quad (3.5)$$

График этой функции представлен на рис. 3.2.

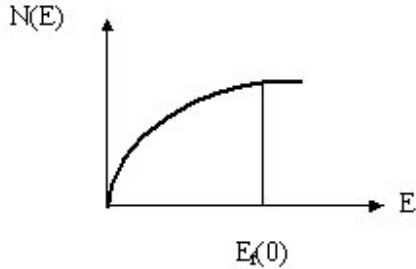


Рис. 3.2 – Зависимость плотности состояний от энергии для модели свободных электронов

Зная зависимость плотности состояния от энергии и вид распределения Ферми, можно вычислить теплоемкость электронного газа. Удельная теплоемкость при постоянном объеме  $c_v$  определяется как  $dU/dT$ . Здесь  $U$  - полная энергия единицы объема, равная

$$\int E f(E) N(E) dE$$

где  $f(E)$  - распределение Ферми. Вычисление теплоемкости представляет простую задачу, поэтому, не повторяя вычислений, подробно разобранных в литературе, приведем результат

$$c_v = (\pi^2 N k_B T) / (2 T_f) \quad (3.6)$$

где  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T_f$  - температура, соответствующая энергии Ферми, т.е.  $E_f(0) = k_B T_f$ . "Температура", эквивалентная энергии Ферми  $\sim 5,0$  эВ, составляет приблизительно  $5 \cdot 10^4$  °К. Таким образом, из формулы (3.6) следует, что теплоемкость электронов отличается от теплоемкости свободных частиц множителем  $2 \cdot 10^{-5}$ , этот факт согласуется с опытными данными.

Как показывают эксперименты, теплоемкость металлов имеет вид

$$c_v = \gamma T + \alpha T^3 + \beta T^5 \quad (3.7)$$

При низких температурах член  $\gamma T$  дает вполне измеримый вклад в теплоемкость. Температурная зависимость электронной теплоемкости такова, что ею можно объяснить присутствие линейного члена в теплоемкости металлов.

#### Лекция 4. Зонная теория металлов

Зонная модель почти свободных электронов учитывает, что спектр разрешенных состояний не является непрерывным, а существуют запрещенные энергетические зоны. Это приводит к понятию зонной структуры, весьма важной в теории металлов.

Более реалистичный подход, чем тот, который использовался в модели газа свободных электронов, должен учитывать наличие кристаллической решетки, построенной из ионов, и периодичность этой решетки. Чтобы задача была разрешимой, частицы считаем независимыми, так как знаем, что для металлов при обычных температурах это допущение разумно.

Одно из свойств кристаллической решетки состоит в том, что она обладает трансляционной симметрией: потенциальная энергия  $V(x)$  электрона в решетке является периодической функцией. Если кристалл имеет длину  $L$ , то  $L=Ga$ , где  $a$  - период (постоянная решетки), а  $G$  - целое число. Волновая функция электрона в решетке имеет вид

$$\Psi_k(x) = \exp(ikx) u_k(x) \quad (4.1)$$

где  $u_k(x)$  - функция с периодичностью решетки, т.е.  $u_k(x+a) = u_k(x)$ .

Выражение (4.1) представляет собой плоскую волну  $\exp(ikx)$  с модулированной амплитудой  $u_k(x)$ . Функции такого вида называются функциями Блоха.

Свойства кристаллической решетки, которые следуют из трансляционной симметрии, впервые подробно изучены Бриллюэном, который ввел понятие о зонной структуре. Эти зоны в пространстве обратной решетки были названы зонами Бриллюэна в знак признания его работ в этой области.

Из (4.1) следует, что функция  $\Psi_k(x)$  не определяет однозначно значения  $k$ , так как можно написать

$$\exp(ikx) u_k(x) = \exp[i(k + 2\pi n/a)x] \{ \exp(-i 2\pi nx/a) u_k(x) \} \quad (4.2)$$

где  $n$  - целое число. Функция в квадратных скобках по-прежнему обладает периодичностью решетки. Это означает, что к величине  $k$  можно прибавить любое целое число, умноженное на  $2\pi/a$ , не изменяя общего вида функции Блоха.

Величина  $2\pi/a$  определяет наименьший периодический интервал в пространстве волновых чисел для решетки, период которой равен  $a$ . Этот интервал называется первой зоной Бриллюэна.



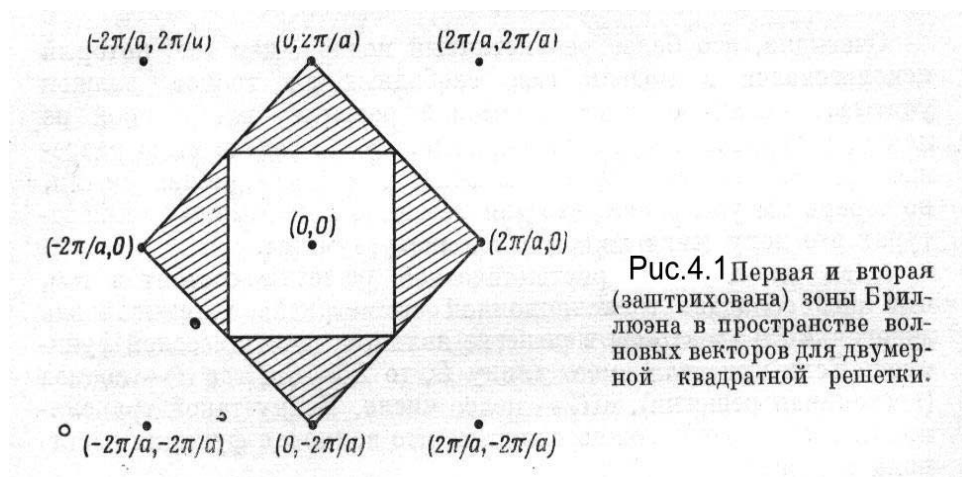


Рис.4.1 Первая и вторая (заштрихована) зоны Бриллюэна в пространстве волновых векторов для двумерной квадратной решетки.

На рис. 4.1 показана зона Бриллюэна для квадратной решетки. Для построения границ зоны нужно провести перпендикуляры через середины линий, соединяющих начало координат (центр зоны) с ближайшими точками обратной решетки, затем то же проделать для точек, ближайших из оставшихся, и т.д., при этом получаем границы первой зоны Бриллюэна,

второй и т.д. Границы первой находятся в точках  $-\pi/a$  и  $+\pi/a$ . Как видно из рис.4.1, все зоны имеют одну и ту же площадь (в трехмерном случае - объем). Первая зона содержит один узел обратной решетки, так как на каждом уровне могут находиться два электрона, то в первой зоне, как и во всех остальных, на 1 атом приходится 2 электронных состояния.

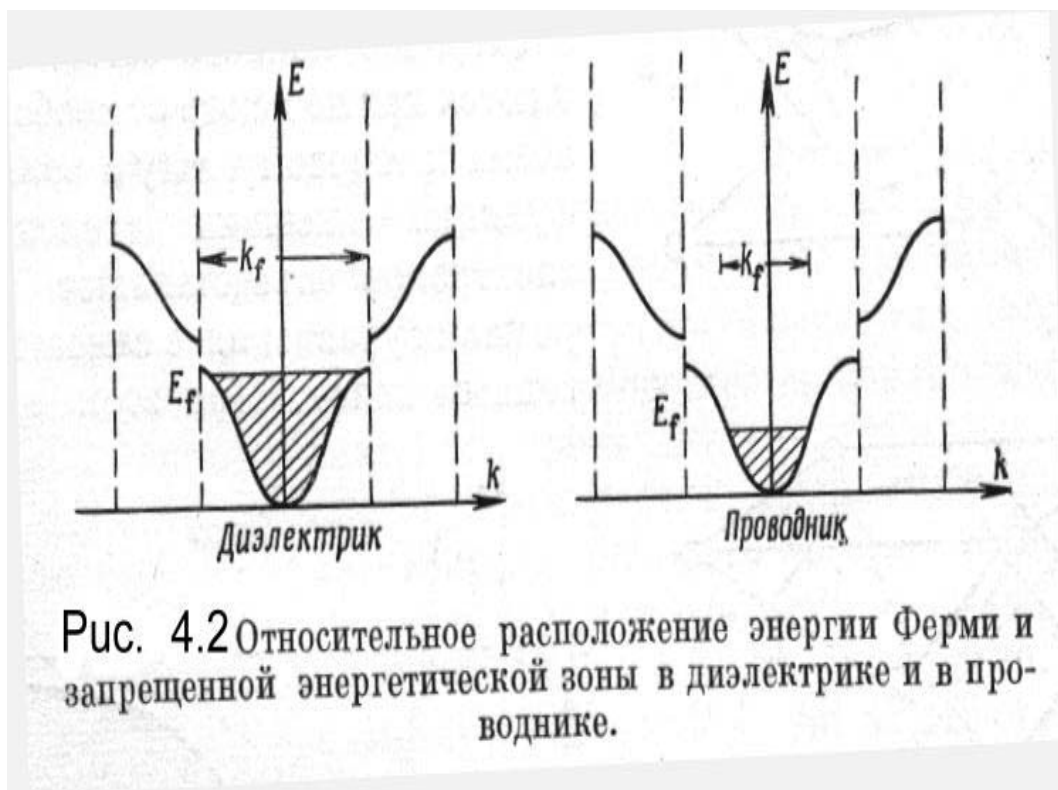
Каждая зона валентных электронов включает в себя столько отдельных состояний, сколько взаимосвязанных атомов содержится в системе. В случае системы из  $n$  атомов в каждой зоне могут находиться  $2n$  электронов. Это означает, что у щелочных металлов, содержащих по одному валентному электрону, первая зона будет заполнена лишь наполовину, а у алюминия с его тремя валентными электронами будет заполнена наполовину вторая зона. Сначала заполняется нижняя половина каждой зоны, так как это соответствует состояниям с наименьшей энергией.

Перекрываются первая и вторая зоны, но не вторая и третья. Это означает, что у магния (два валентных электрона) тоже есть перекрывающаяся зона.

Условие для запрещенной энергетической зоны  $k = \pi n/a$ : электроны с энергиями, лежащими внутри этой запрещенной зоны, будут претерпевать полное отражение и не смогут распространяться в кристалле.

Смысл зон Бриллюэна в металле: на границах зон имеется полоса энергий  $2Vn$ , в которой нет разрешенных энергетических состояний. Существование такой запрещенной полосы энергий имеет решающее значение, в частности, число электронов проводимости, приходящихся в кристалле на один атом, в нашей модели будет определять, чем окажется кристалл - диэлектриком или проводником. Если число электронов проводимости окажется достаточным для того, чтобы заполнить все доступные состояния в первой зоне Бриллюэна (2электрона на атом) или в первой и во второй зонах (4 электрона на атом), то из-за наличия запрещенной полосы энергий не будет разрешенных состояний, в которые электрон мог бы перейти под влиянием внешнего поля. При этом протекание электрического тока окажется невозможным и кристалл будет вести себя как диэлектрик, если величина поля недостаточна для того, чтобы перебросить электрон в разрешенное состояние в следующей зоне Бриллюэна (рис.4.2).





Если же какая-то зона заполнена частично, то электроны будут вести себя так же, как в модели свободных электронов, в этом случае будут существовать незанятые разрешенные состояния, в которые электрон может перейти при бесконечно малом увеличении энергии.

#### Поверхность Ферми

Поверхностью Ферми называется поверхность постоянной энергии в трехмерном  $k$ -пространстве, которой соответствуют состояния с энергией, равной энергии Ферми при  $0^\circ\text{C}$ .

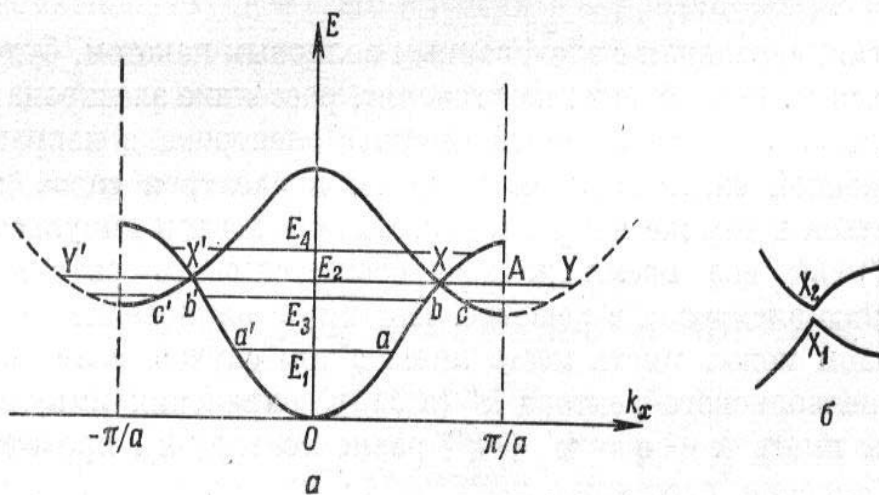


Рис.4.3

*a* — первая и вторая энергетические зоны в схеме приведенных зон (из-за наличия потенциала решетки энергетические зоны пересекаются);  
*б* — вид кривых вблизи точки *X* для других направлений в *k*-пространстве.

На рис. 4.3 показана схема приведенных зон для направления *x* в кристалле, где под влиянием потенциала решетки энергия состояний во второй энергетической зоне вблизи границы зоны Бриллюэна оказывается меньше энергии состояний в первой энергетической зоне. Возникает вопрос, как будет выглядеть поверхность Ферми при различных значениях  $E_f$ .

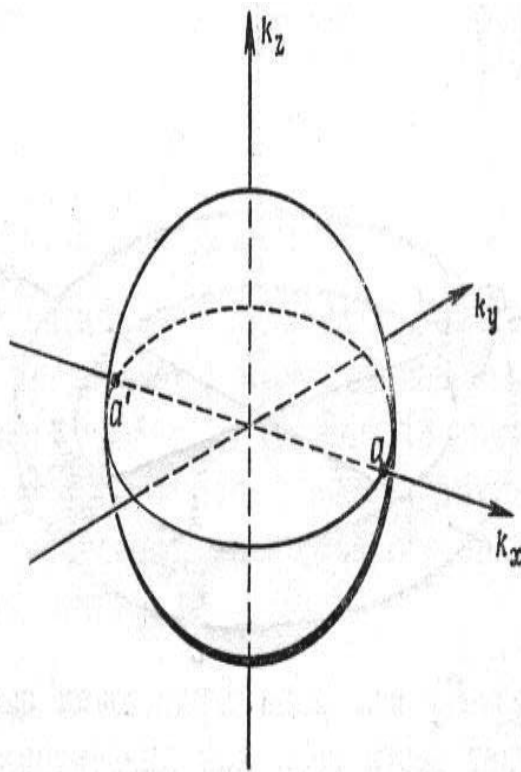


Рис.4.4 Поверхность Ферми, которая получается при  $E_f = E_1$

1.  $E_f = E_1$ . Если кристалл обладает сферической симметрией, то сфера на рис. 4.4 будет представлять собой его поверхность Ферми. Такой вид может иметь поверхность Ферми для одновалентного "рыхлого" металла. Если описать на поверхности Ферми замкнутую кривую, так чтобы плоскость кривой проходила через точку  $k=0$  (в случае сферы такой кривой является большой круг), то эта кривая будет ограничивать область заполненных состояний, в этом случае поверхность Ферми называется электронной поверхностью.

2.  $E_f = E_2$ . На рис. 4.3 энергия  $E_2$  соответствует пересечению двух энергетических зон. Уровни ниже отрезка XY будут заполненными. Поверхность, являющаяся геометрическим местом точек типа X и X, не может быть названа поверхностью Ферми, так как по обе стороны от нее имеются заполненные состояния и в бесконечно малой окрестности этой поверхности нет разрешенных незаполненных состояний. Таким образом, при  $E_f = E_2$  вся зона Бриллюэна заполнена, и при  $0^\circ\text{K}$  кристалл будет вести себя как диэлектрик.

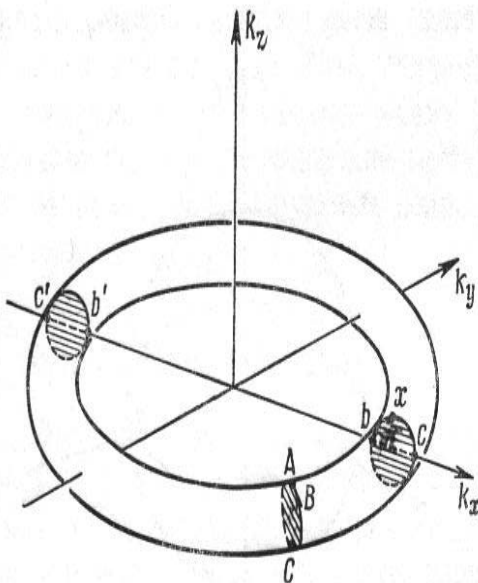
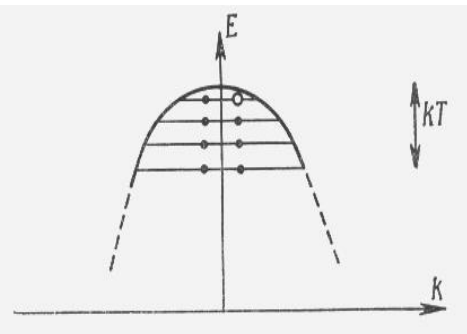


Рис.4.5 Поверхность Ферми, которая получается при  $E_f = E_3$

3.  $E_f = E_3$ . Энергетический уровень  $E_3$  пересекает кривую  $E(k)$  в двух точках - точке b в первой энергетической зоне и в точке c - во второй. Если кристалл обладает цилиндрической симметрией относительно оси z, то точки b и c будут порождать торроидальную поверхность Ферми (рис. 4.5), которая по определению будет поверхностью Ферми. Если описать на поверхности тороида замкнутую кривую, например, ABC на рис. 4.5, то внутри нее будут заключены неполные состояния. Такая поверхность Ферми называется "дырочной поверхностью" в первой энергетической зоне.

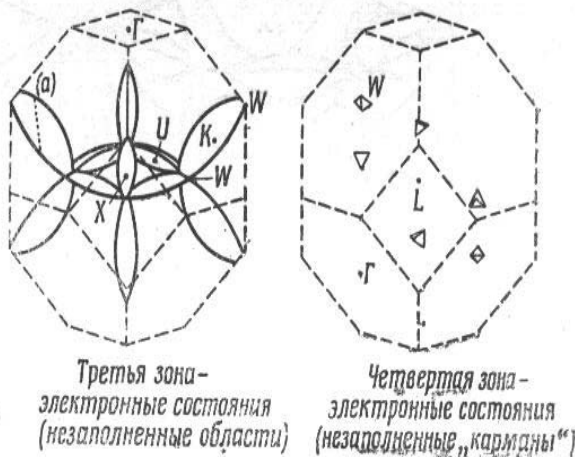
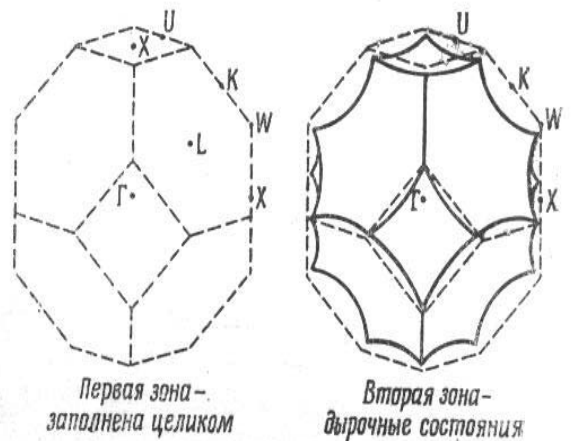
Рис.4.6 Сильно увеличенное схематическое изображение энергетических уровней вблизи вершины зоны. Одно состояние не занято.



Термин "дырка" используется в теории полупроводников и металлов для обозначения незанятого состояния в почти заполненной зоне. Горизонтальные линии на рис. 4.6 изображают в сильно увеличенном виде разрешенные уровни энергии вблизи вершины первой энергетической зоны. На всех уровнях, кроме самого верхнего, находятся два электрона, на верхнем - один. Это незанятое состояние (на схеме - кружочек) называют дыркой. Таким образом, вблизи верхнего энергетического уровня недостает одного электрона, и эту недостачу можно рассматривать как избыток положительного заряда в данном месте. Дырки заряжены положительно.

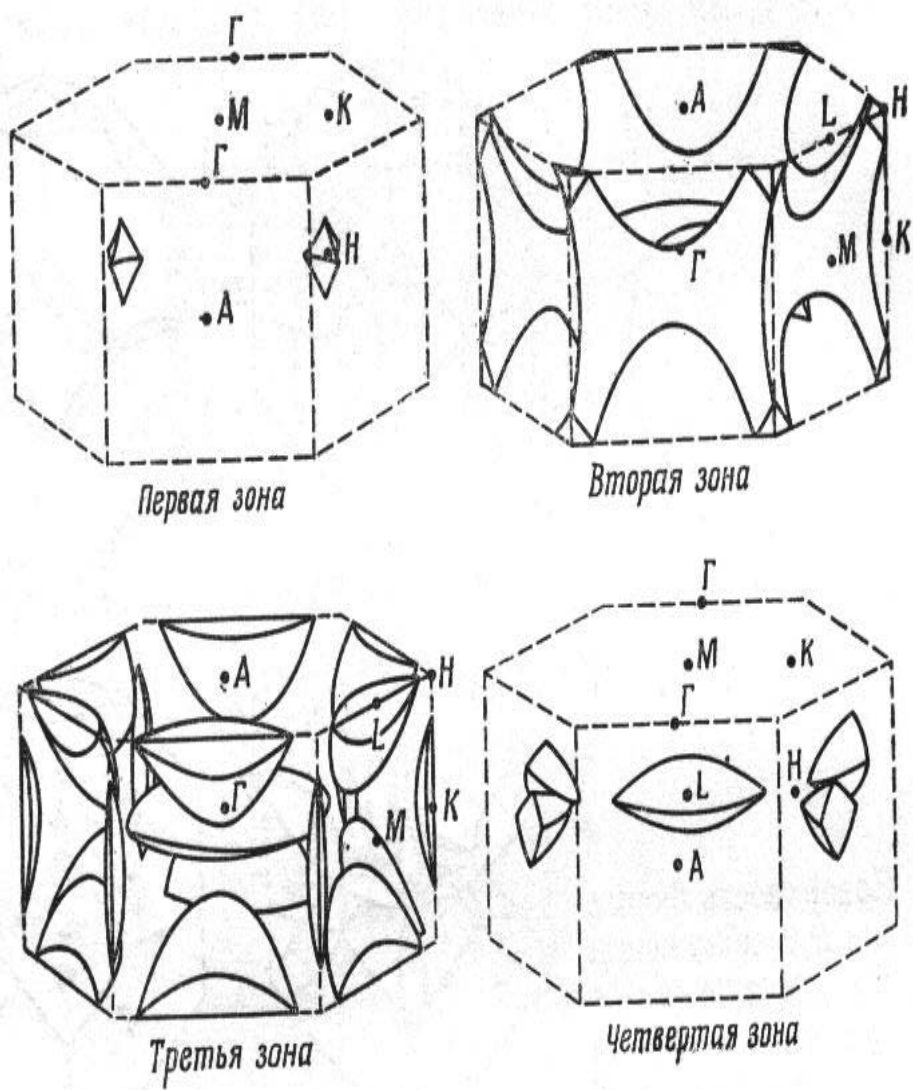
Поверхность Ферми в модели свободных электронов

Существует геометрический метод, позволяющий построить поверхность Ферми для любого металла в предположении, что электроны совершенно свободны, и если известна кристаллическая структура металла, постоянные решетки и число электронов проводимости на атом.



**Рис.4.7** Поверхность Ферми для алюминия в приближении свободных электронов.

В реальном металле «карманы» с электронами в четвертой зоне исчезают.



**Рис.4.8** Поверхность Ферми для цинка в приближении свободных электронов.

В первой и второй зонах — дырочные поверхности, в третьей и четвертой зонах — электронные поверхности.

На рис. 4.7, 4.8 изображены поверхности Ферми для алюминия (3 электрона на атом) и цинка (2 электрона на атом).

## Лекция 5. Изоляторы и проводники электрического тока

Энергетические зоны металлов и изоляторов. Собственная и примесная проводимость.

Полупроводниковые материалы и их применение

По одному из важнейших физических свойств - электропроводности (или электросопротивлению) элементы относят к трем группам: к металлам, полупроводникам и диэлектрикам. Между металлами и полупроводниками имеется качественное различие не только в величине электросопротивления, но, главное, в характере зависимости

электросопротивления от температуры. Зависимость  $\rho_{\text{м}} = f(T)$  для металлов имеет линейный характер

$$\rho_{\text{м}} = \rho_0 (1 + \alpha T) \quad (5.1)$$

где  $\rho_0$  - удельное электросопротивление при 0 °К,  $\alpha$  - температурный коэффициент электросопротивления,  $T$  - абсолютная температура. Для полупроводников  $\rho_{\text{п}} = f(T)$  изменяется по экспоненциальному закону

$$\rho_{\text{п}} = A \exp(\Delta E/kT), \quad (5.2)$$

где  $\Delta E$  - ширина запрещенной энергетической зоны электронов,  $k$  - постоянная Больцмана,  $A$  - коэффициент.

Между полупроводниками и диэлектриками различие в электропроводности только количественное, определяемое шириной запрещенной зоны  $\Delta E$ , которая у диэлектриков при  $T \sim 273 \text{ }^\circ\text{C} \geq 3 \text{ эВ}$ .

Различие в свойствах металлов, полупроводников и диэлектриков можно понять, если учесть, что электроны в твердом теле (кристалле) располагаются по квантованным энергетическим зонам (состояниям), причем существуют такие области значений энергий, которые не могут быть заняты электронами. Эти области называют запрещенными зонами. Важнейшие свойства (электрические, магнитные, оптические и др.) твердых тел объясняются энергетическим состоянием валентных электронов, поэтому на схемах энергетических состояний (рис. 5.1) изображают две разрешенные энергетические зоны: валентную зону, соответствующую нормальным (невозбужденным) состояниям валентных электронов и ближайшую к ней зону возбужденных состояний электронов, которая называется зоной проводимости. Такое название связано с тем, что при отсутствии внешних возбуждений в ней нет электронов. Когда же, получив энергию извне (от облучения, нагрева), электрон перейдет в эту зону, то он может свободно изменять свою энергию, двигаясь под действием внешнего электрического поля, т.е. участвовать в проводимости.  $\Delta E$ , на рис. 5.1 является энергетической щелью или зоной запрещенных энергий.

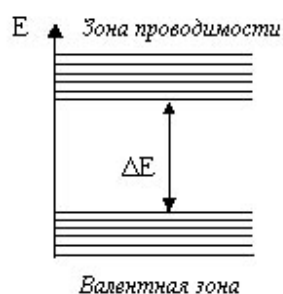


Рис. 5.1. Схема энергетических зон электронов в кристалле

Согласно зонной теории твердого тела, если имеется достаточное число электронов для заполнения всех разрешенных энергетических состояний одной или нескольких зон и последняя заполненная зона не соприкасается и не перекрывается со следующей зоной, то при абсолютном нуле совершенный кристалл такого вещества является изолятором. Уровень Ферми проходит посередине запрещенной зоны (энергетического разрыва между самыми высокими занятыми и самыми низкими незанятыми состояниями).

Если ширина запрещенной зоны мала, то при повышении температуры электроны из занятой зоны будут переходить на незанятые энергетические состояния следующей зоны. В этом случае приложение разности потенциалов приведет к появлению проводимости, поскольку имеется достаточно большое число незанятых состояний, по которым эти электроны могут свободно двигаться. Такие вещества известны под названием собственных полупроводников.

Если ширина запрещенной зоны достаточно велика, то тепловая энергия, необходимая для активации электронов в зону проводимости, может оказаться настолько высокой, что это вызовет смещение и миграцию атомов или даже пробой твердого тела. Такое положение характерно для некоторых изоляторов при обычных температурах. Значение ширины запрещенной зоны для гомологических рядов веществ является мерой прочности связи между атомами в кристалле.

Введение в собственный полупроводник определенных количеств примесей делает его примесным. Электрические свойства таких полупроводников в определенном температурном интервале определяются количеством и природой примесей, введенных в пределах запрещенной зоны. Замещение атома растворителя атомом примеси с меньшим числом валентных электронов приводит к появлению уровней вблизи потолка валентной зоны. Электроны валентной зоны могут возбуждаться и переходить на эти уровни, в связи с чем возникает проводимость р-типа. Замещение атомов растворителя примесными атомами с большим числом валентных электронов приводит к возникновению примесного полупроводника n-типа, у которого примесные состояния располагаются вблизи дна зоны проводимости.

Используемые в качестве полупроводников материалы разделяют на три общих класса: 1) чистые материалы, 2) соединения с ковалентными связями и 3) нестехиометрические ионные соединения.

Типичным примером чистых полупроводниковых материалов могут служить элементы IV группы периодической таблицы. Наиболее широко используются кремний и германий. Некоторые другие элементы с ковалентными связями, например, селен и теллур, также являются полупроводниками, поскольку их валентные электроны заполняют третью энергетическую зону. Но эти элементы находят ограниченное применение, так как в большой степени подвержены изменению механических и химических свойств.

Необходим очень строгий контроль состава полупроводников, так как присутствие всего

$10^{-5}$  ат.% примесей существенно влияет на проводимость. Это требование привело к

технологиям зонной плавки и выращиванию почти совершенных кристаллов.

Ковалентные соединения. Бинарные соединения из элементов III-V и II-VI групп при подобранных концентрациях компонентов содержат в среднем 4 валентных электрона на атом. Кристаллическая структура многих из этих соединений напоминает структуру алмаза. Прототипом для многих таких соединений служит сфалерит, или цинковая обманка (ZnS). Второй характерной для полупроводников структурой является структура вюрцита (тоже ZnS).

Для обеих структур координационное число равно 4, поэтому атомная плотность упаковки невелика. Соединения типа AX с более резко выраженной ионной связью, например, MgO, обычно имеют большие координационные числа и являются изоляторами из-за большой ширины запрещенной зоны.

Нестехиометрические соединения - третий класс полупроводников - часто называют дефектными полупроводниками из-за нестехиометричности их состава и присутствия анионных или катионных вакансий. Принципиальной особенностью этих керамических соединений является присутствие в них ионов, имеющих разные валентности, например,

$Fe^{+2}$  и  $Fe^{+3}$ . Дефектный полупроводник можно также рассматривать как материал с широкой запрещенной зоной, имеющей акцепторные состояния, в которые могут переходить электроны из валентной зоны.

Работа многих простых полупроводниковых устройств основана на свойствах полупроводниковых материалов. В большинстве из них, но не во всех, используются изменения электросопротивления. Примеры: терморезисторы, датчики давления, магнитометры, электрофотография (ксерография).

Более широко известное и важное применение полупроводниковых материалов - полупроводниковые приборы с p-n-переходами. В полупроводниках n-типа уровень Ферми располагается несколько выше центра запрещенной зоны, тогда как в полупроводниках p-типа он находится ниже этого центра. Поэтому если проводники разного типа привести в контакт, т.е. создать переход, то положение запрещенных зон должно измениться таким образом, чтобы энергия Ферми для обоих материалов оказалась одинаковой. Это означает, что верхняя граница валентной зоны в материале n-типа снизится, а в материале p-типа поднимется. При этом сами по себе атомы, безусловно, не смещаются, а продолжают в виде ионов занимать свои места в кристаллической решетке. Следовательно, материал n-типа окажется заряженным положительно, а p-типа - отрицательно. Возникшая разность потенциалов называется контактной разностью потенциалов. Электроны проводимости представляют собой основные носители в материалах n-типа и неосновные носители в материалах p-типа. На границе перехода может быть создано положительное или отрицательное смещение.

Поток электронов, а следовательно, и ток нелинейно зависят от приложенного напряжения. Практические следствия этого: p-n-переход (или p-n-переход) может служить выпрямителем, пропуская большие токи в одном направлении и лишь незначительный ток в противоположном направлении.

Если отрицательное (обратное) смещение слишком велико, то выпрямляющее действие перехода прекращается, так как немногие проходящие через переход электроны могут в достаточной степени ускориться в области перехода. Ускоренные электроны могут выбивать из валентной зоны другие электроны, которые также будут ускоряться, приводя к лавинному нарастанию тока. При превышении критического напряжения происходит пробой. Поскольку критическое напряжение зависит от содержания примесей, можно создать диоды с p-n-переходом (диоды Зинера), служащие ограничителями напряжения.

Среди полупроводниковых приборов наиболее известны триоды (или транзисторы),



представляющие собой комбинацию двух встречных переходов, образующих последовательную цепь. Известны триоды с n-p-n- и p-n-p-переходами.

Для создания в чистом полупроводниковом кристалле областей n- и p-типов разработан ряд методов. 1) Транзистор с вплавленным переходом получают путем расплавления нескольких микрограммов легирующего элемента (например, алюминия), на поверхности монокристалла кремния n-типа. В расплаве растворяется некоторое количество кремния, после охлаждения образуется твердый раствор алюминия в кремнии. Аналогичную операцию повторяют на другой стороне таблетки, получают p-n-p-переход. 2) Транзистор с выращенным переходом изготавливают путем выращивания кристалла из расплава материала n-типа. 3) Третья технология основывается на использовании таблетки кремния n-типа, которая подвергается окислению с целью получения защитного покрытия из  $\text{SiO}_2$ . В процессе нанесения маски удаляют защитное покрытие с определенных участков таблетки, затем заготовку нагревают в присутствии паров бора. Диффузия бора в кремний приводит к образованию области p-типа. Затем все операции - окисление, нанесение маски и нагрев - повторяют, но нагрев ведут в присутствии паров фосфора с целью получения второй области n-типа, которая служит эмиттером. Повторение всего цикла операций в третий раз необходимо для создания контактов из золота и алюминия. Такие транзисторы называют плоскостными.

## Лекция 6. Электрические свойства металлов

Современные представления об электропроводности металлов.

Все проводники имеют незаполненные энергетические состояния выше уровня, соответствующего энергии Ферми. В противоположность этому в изоляторах зоны валентных электронов полностью заполнены. Таким образом, проводимость определяется не числом электронов как таковым, а числом электронов, способных переходить на более высокие энергетические уровни.

Перемещение электрона в электрическом поле на конечное расстояние обязательно должно сопровождаться увеличением его скорости при движении к положительному электроду или уменьшением скорости при движении к отрицательному электроду. Возрастание скорости означает повышение энергии, т.е. существует возможность перехода валентных электронов в более высокие, незанятые энергетические состояния. Это происходит в металлических проводниках, так как у них не заполнена валентная зона. Электрон, имеющий более высокую энергию, оставляет вакантное состояние ниже уровня Ферми, что дает возможность другим электронам, движущимся к отрицательному электроду, перейти на более низкий энергетический уровень.

Поскольку ни одно из указанных изменений энергии не может происходить при заполненной зоне валентных электронов, то изоляторы не обладают проводимостью.

Проводимость в металлах. Роль активных носителей заряда могут играть лишь электроны, энергия которых очень близка к энергии Ферми, так как удаление электронов из нижних уровней энергетической зоны требует слишком большой энергии. Но даже в этом случае число электронов в верхних энергетических состояниях оказывается достаточно большим для обеспечения проводимости. Поэтому проводимость металлов ограничивается не количеством электронов, а их подвижностью.

Подвижность электрона определяется средней длиной свободного пробега. Для определения длины свободного пробега кратко рассмотрим механизм движения электронов в металле.

Движение электронов не независимо от присутствующих атомов. В противном случае при движении к положительному электроду происходило бы непрерывное увеличение скорости электрона до скорости света. В действительности электроны отражаются или рассеиваются на несовершенствах кристаллической решетки. Если получивший ускорение электрон после упругого рассеяния начинает двигаться в обратном направлении, то в соответствии с предыдущими рассуждениями его скорость должна уменьшаться. Расстояние между точками изменения траектории играет важную роль, так как увеличение этого расстояния означает, что электрон большую часть времени ускоряется (или замедляется), скорость дрейфа увеличивается. Среднее расстояние между точками, в которых происходит рассеяние, называется средней длиной свободного пробега.

Повышение температуры увеличивает тепловое возбуждение и создает дополнительную неупорядоченность структуры, в результате чего увеличиваются отражение и рассеяние электронов, что приводит к снижению проводимости (увеличению электросопротивления). Температурная зависимость удельного электросопротивления: за исключением области очень низкой температуры, удельное электрическое сопротивление линейно зависит от температуры:

$$\rho_T = \rho_{273} [1 + \alpha_T (T - 273)], \quad (6.1)$$

где  $\rho_{273}$  - удельное электрическое сопротивление при 273 °K (0 °C). Для чистых металлов

температурный коэффициент электросопротивления  $\alpha_T$  составляет  $\sim 0,005 \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ .

Влияние примесей на электросопротивление металлов

Локальное поле, возникающее вокруг атома растворенного элемента, отличается от поля, существующего вокруг атомов элемента-растворителя. Эти локальные нарушения поля вызывают рассеяние электронов и уменьшение проводимости, как это происходит в сплавах меди с цинком и никелем. Изменение удельного электросопротивления в результате легирования с образованием твердого раствора выражается соотношением

$$\rho_x = \alpha_x X (1-X), \quad (6.2)$$

где  $X$  - мольная доля растворенного элемента. "Примесный" коэффициент электросопротивления [альфа икс] возрастает в случае большой разницы между размерами и валентностями атомов растворенного элемента и атомов элемента-растворителя. При разбавленных растворах получаем более простое соотношение:

$$\rho_x \approx \alpha_x X. \quad (6.3)$$

Упорядоченный твердый раствор имеет более низкое электросопротивление (увеличенную проводимость), чем неупорядоченный, так как электроны движутся в решетке, образованной правильно чередующимися атомами.

Материалы, применяемые в качестве электротехнических, делят на проводниковые, у которых сопротивление прохождению электрического тока должно быть минимальным, и сплавы электросопротивления (с повышенным электросопротивлением).

В качестве проводниковых материалов применяют чистые металлы: медь, алюминий, реже - серебро, железо, поскольку легирование и наклеп создают искажения в решетке и повышают электросопротивление. Приведем значения электросопротивления для некоторых металлов:

Серебро  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$

Медь  $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$

Алюминий  $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$

Железо  $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$

Все примеси уменьшают электропроводность меди, также понижает электропроводность наклеп. Поэтому, если провода не должны быть особо прочными, применяют отожженную медь.

Для элементов электросопротивления, напротив, требуется низкая электропроводность, поэтому в данном случае применяют не чистые металлы, а сплавы из металлов, образующих твердые растворы.

### Сверхпроводимость

При очень низкой температуре некоторые металлы и многие интерметаллические соединения обладают сверхпроводимостью, т.е. нулевым удельным электрическим сопротивлением.

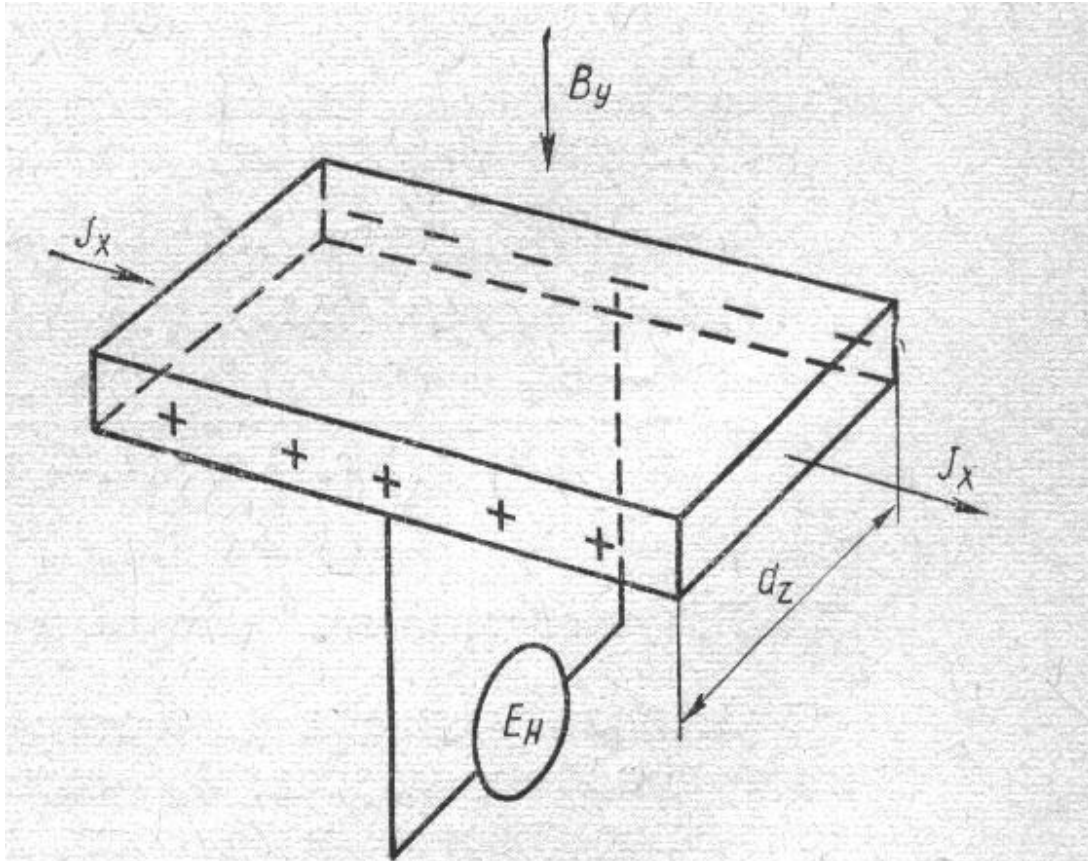
Происхождение сверхпроводимости может быть объяснено лишь на основе положений квантовой механики. Отметим ряд характерных особенностей сверхпроводимости, представляющих практический интерес для инженеров.

Переход от обычной проводимости в сверхпроводящее состояние совершается скачком и зависит от температуры и магнитного поля. Известно, что 23 металла могут переходить в сверхпроводящее состояние. Однако все щелочные металлы, ферромагнитные и благородные металлы не обнаруживают сверхпроводимости при охлаждении до температуры  $\sim 0,1 \text{ }^\circ\text{K}$ .

Обобщение эмпирических результатов приводит к выводу, что сверхпроводящее состояние легче всего возникает в металлах с низкой обычной проводимостью и в металлах, имеющих 3, 5 или 7 валентных электронов. Выявленные закономерности позволили создать множество

интерметаллических соединений с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

### Эффект Холла



**Рис.6.1** Эффект Холла (полупроводник *n*-типа).

При движении потока  $J_x$  в магнитном поле  $B_y$  носители заряда смещаются в перпендикулярном направлении, создавая поле Холла  $E_H$ .

Если движущийся заряд пересекает магнитное поле, то на него воздействует перпендикулярная сила, согласно известному правилу "правой руки". В итоге возникает напряжение  $E_H$ , как это изображено на рис. 6.1 для случая, когда носителями заряда являются электроны. Если же носителями заряда служат дырки, то напряжение будет иметь противоположный знак. Следовательно, по знаку напряжения можно установить природу основных носителей в данном полупроводнике, т.е. определить, к *n*- или *p*-типу относится полупроводник.

Воздействующая на электрон отклоняющая сила равна

$$F = - e V_y v_x, \quad (6.4)$$

где  $V_y$  – магнитная индукция (или плотность магнитного потока),  $v_x$  – скорость дрейфа в полупроводнике. Этот множитель может быть выражен как  $E_x \mu_n$ , где  $E_x$  – градиент напряжения в направлении тока проводимости и  $\mu_n$  – подвижность электрона, тогда

$$F = - e V_y E_x \mu_n \quad (6.5)$$

Эта сила уравновешивается равной ей силой  $eE_H$ , действующей на электрон в результате индуцированного поля Холла  $E_H$ :

$$F_x = 0 = - e V_y E_x \mu_n = - e E_H \quad (6.6)$$

Подвижность может быть определена из соотношения

$$\mu_n = - E_H / E_x V_y, \quad (6.7)$$

где величины  $E_H$ ,  $E_x$ ,  $V_y$  измеряются во время эксперимента.

Иногда в расчетах удобнее пользоваться коэффициентом Холла  $R_H$ . Если определить плотность тока в направлении  $x$ ,  $J_x$ , из соотношения

$$J_x = n_n e E_x \mu_n \quad (6.8)$$

и использовать уравнение (6.7), можно получить

$$E_H = - J_x V_y / n_n e = R_H J_x V_y \quad (6.9)$$

где

$$R_H = -1 / n_n e \quad (6.10a)$$

В случае полупроводников  $p$ -типа с противоположным знаком носителей заряда получаем:

$$R_H = 1 / n_p e \quad (6.10b)$$

Таким образом, используя эффект Холла, определяют тип носителей заряда, а также вычисляют их плотность и подвижность.

## Лекция 7. Поведение твердых тел в магнитном поле

Магнитные свойства твердых тел. Петля магнитного гистерезиса

В 1845 году Фарадей применил большой электромагнит для исследования влияния магнитного поля на ряд веществ и установил, что все вещества подвержены действию магнитных сил, но не все проявляют такой магнетизм, как железо. В настоящее время известно, что влияние магнитного поля на все вещества состоит в изменении их строения, но во многих случаях это изменение невелико и может быть зарегистрировано только с помощью очень чувствительных инструментов.

Магнитное поле с напряженностью  $H$  создает магнитную индукцию  $B$ . В вакууме магнитная индукция связана с напряженностью магнитного поля через магнитную проницаемость  $\mu_0$ :

$$\mu_0 = B/H \quad (7.1)$$

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м.}$$

В материале магнитная индукция отличается от магнитной индукции, возникающей в вакууме:

$$B = \mu_0 \mu_r H, \quad (7.2)$$

где  $\mu_r$  - относительная магнитная проницаемость. Относительная магнитная проницаемость парамагнитных материалов несколько больше единицы, диамагнитных - несколько меньше единицы. Ферромагнитные материалы обладают очень высокой проницаемостью - она достигает десятков и сотен единиц.

Для материаловедов особый интерес представляет составляющая магнитной индукции, вызванная присутствием материала. Магнитная индукция, создаваемая в присутствии материала, описывается соотношением

$$B \equiv \mu_0 (H + M) = \mu_0 H + \mu_0 M, \quad (7.3)$$

где  $M$  - намагниченность. Из уравнения (7.2) получаем

$$M = (\mu_r - 1) H \quad (7.4a)$$

Магнитная восприимчивость  $\chi_m$  связана с другими характеристиками соотношением

$$\chi_{\text{ст}} = \mu_{\text{ст}} - 1 = M/H \quad (7.46)$$

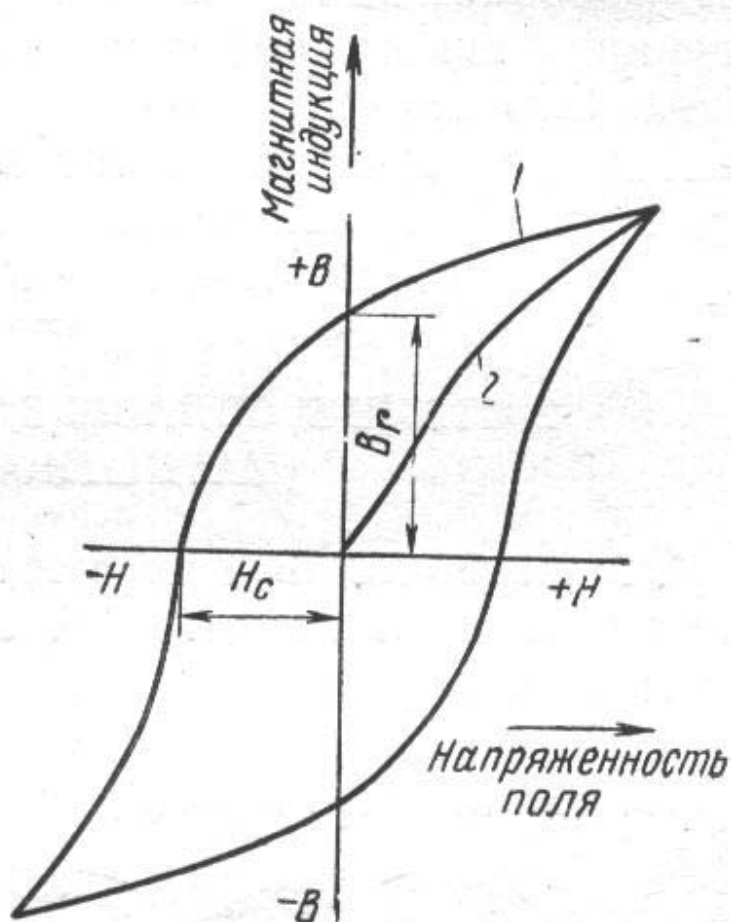


Рис. 7.1 Кривая намагничивания:  
1 — гистерезисная кривая; 2 — первичная кривая

Основные сведения о магнитных свойствах дают кривые намагничивания рис. 7.1. Кривая 2 является начальной кривой намагничивания, кривая 1 показывает изменение магнитной индукции в зависимости от напряженности поля при последующем намагничивании и размагничивании. Кривая 1 называется гистерезисной петлей. Площадь, ограниченная этой кривой, представляет собой так называемые потери на гистерезис, т.е. энергию, которая затрачена на намагничивание. Важнейшими характеристиками материала являются следующие, определяемые по кривой намагничивания.

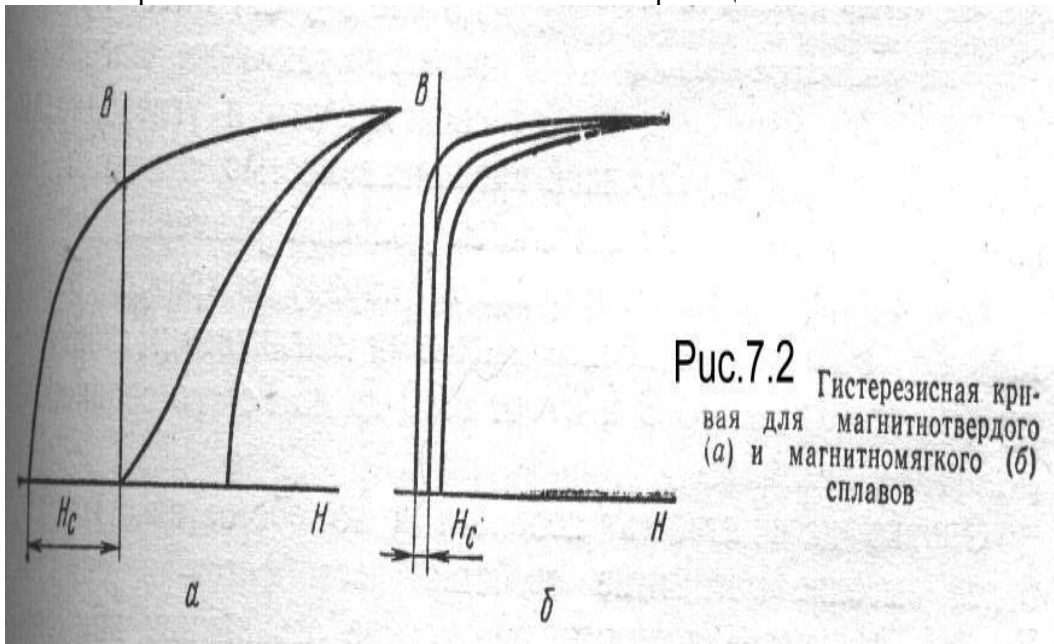
Остаточная индукция  $B_r$  - это магнитная индукция, остающаяся в образце после его намагничивания и снятия магнитного поля.

Коэрцитивная сила  $H_c$  - напряженность поля, которая должна быть приложена к образцу для того, чтобы его размагнитить.

Как видно из хода первоначальной кривой намагничивания, интенсивность намагничивания



изменяется с изменением напряженности поля. Интенсивность намагничивания пропорциональна тангенсу угла наклона касательной к кривой начального намагничивания и численно равна  $B/H$ . Эта величина - магнитная проницаемость.



Магнитные сплавы подразделяются на две группы, резко отличающиеся формой гистерезисной кривой и значениями основных магнитных характеристик (рис. 7.2). Магнитотвердые сплавы характеризуются большим значением  $H_c$  и применяются для постоянных магнитов. Для магнитномягких сплавов характерно малое значение  $H_c$  и малые потери на гистерезис. Их применяют как сплавы, подвергаемые переменному намагничиванию (например, сердечники трансформаторов). Особую группу составляют сплавы с высокой начальной магнитной проницаемостью, которые должны интенсивно намагничиваться в слабых полях.

Легирование металла вызывает повышение магнитной твердости. Если образуется только твердый раствор (в железе или др. ферромагнитном материале), то магнитная твердость (коэрцитивная сила), повышается незначительно. Образование же второй фазы в количестве выше предела растворимости активно повышает коэрцитивную силу. Чем выше дисперсность второй фазы в сплаве, тем выше его коэрцитивная сила.

Напряжения в решетке, вызванные наклепом или фазовыми превращениями, измельчение зерна и др. отклонения от равновесного состояния вызывают повышение коэрцитивной силы. Это значит, что изменения в строении, вызывающие повышение механической твердости, повышают и магнитную твердость (коэрцитивную силу) - таким образом, оправдано применение терминов магнитная твердость или мягкость.

Носители магнетизма. Диамагнетизм. Парамагнетизм.

Основную причину возникновения магнетизма следует искать во взаимодействии электронов с магнитным полем и взаимодействии электронов друг с другом. Электроны можно представить как малые круговые токи, в магнитном поле происходит взаимодействие между орбитальными электронами и полем. Помимо орбитального движения, электрон имеет спин, обуславливающий возникновение магнитного момента самого электрона. Электроны занимают энергетические состояния последовательно, причем в каждом состоянии могут быть только два электрона, обладающие противоположными спинами.



Атом обладает магнитным моментом, если число электронов с противоположными спинами неодинаково. Атомы или ионы с нескомпенсированными спинами имеют магнитный момент, тогда как у атомов с полностью заполненными электронными оболочками магнитный момент отсутствует.

В атомах с четным числом электронов спиновый магнетизм полностью скомпенсирован. Поэтому приложение магнитного поля вызывает лишь возмущение орбит электронов, так что внутреннее магнитное поле сохраняется неизменным. Такой небольшой по величине эффект возмущения электронных орбит называется диамагнетизмом. В веществе возникают внутренние перестройки, препятствующие действию внешнего магнитного поля (закон Ленца). Эффект диамагнетизма имеет место во всех веществах, но накладывается на любой парамагнитный или ферромагнитный эффект, и им можно пренебречь. В инженерной практике явление диамагнетизма не имеет существенного значения.

Парамагнетизм. Вне магнитного поля материал, состоящий из атомов с присущими им магнитными моментами, оказывается немагнитным, т.к. магнитные моменты атомов ориентированы хаотично во всех направлениях. В магнитном поле эти моменты стремятся ориентироваться в направлении поля. Материал, атомы которого ведут себя подобным образом, называется парамагнитным.

Поскольку тепловое возбуждение препятствует идеальной ориентировке магнитных моментов, то намагниченность парамагнетика зависит от температуры.

Типичные парамагнитные материалы:  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Подобные материалы не могут использоваться как магнитные в техническом смысле, но применяются в исследовательских целях для изучения парамагнитного резонанса.

Основные представления теории ферромагнетизма. Влияние температуры на самопроизвольную намагниченность ферромагнетиков. Структура ферромагнетиков.

Процесс намагничивания ферромагнетиков. Магнитострикция и термострикция.

Железо и некоторые другие материалы могут обладать чрезвычайно высокой намагниченностью, т.е. высокими проницаемостями и большой магнитной индукцией. Хотя чрезвычайно высокая магнитная восприимчивость ферромагнитных материалов исчезает при превышении температуры Кюри, когда эти материалы становятся парамагнитными, очевидно, что поведение ферромагнетиков резко отличается от поведения остальных материалов.

Атомы, у которых магнитный момент равен нескольким магнетонам Бора и мал радиус  $3d$ -оболочки, могут образовывать связи, под действием которых их магнитные моменты самопроизвольно (спонтанно) ориентируются в одном направлении, в результате чего возникают магнитные домены. Из числа металлов с такой спонтанной ориентировкой магнитных моментов наиболее известны Fe, Ni, Co.

Каждый домен играет роль самостоятельного магнита размером от микрона до миллиметра. В чистом железе и других магнитно-мягких материалах в отсутствие внешнего магнитного поля все домены ориентированы хаотично по всем направлениям. Таким образом, намагниченность никак не проявляется. Однако в постоянном магните преобладает число доменов с одной определенной ориентировкой, что дает отчетливо выраженную результирующую намагниченность.

В случае приложенного внешнего магнитного поля результирующая намагниченность твердого ферромагнетика может возрасти, начиная с нулевой магнитной индукции.

Благоприятно ориентированные относительно поля домены начинают увеличивать свои размеры за счет подстройки других доменов с близкой ориентацией в результате переориентировки электронных спинов у атомов, расположенных рядом со стенками доменов. Во время этого роста происходит быстрое увеличение магнитной индукции до тех

пор, пока большинство доменов не примут благоприятную ориентировку, что соответствует насыщению на кривой изменения магнитной индукции. Дальнейшее увеличение напряженности магнитного поля может лишь незначительно повысить магнитную индукцию за счет более строгой ориентировки доменов по направлению поля.

В случае постоянного магнита индукция не исчезает при снятии приложенного напряжения, а сохраняется остаточная индукция  $B_{ост}$ . Для компенсации влияния доменов и достижения нулевой индукции должно быть приложено противоположное размагничивающее поле, равное коэрцитивной силе  $H_{коэрц}$ . Циклические изменения поля вызывают появление петли гистерезиса, представляющую собой замкнутую кривую зависимости  $B$  от  $H$ . Энергия, расходуемая в течение одного цикла, равна площади петли гистерезиса.

Спонтанная намагниченность уменьшается при повышении температуры и становится равной нулю при температуре Кюри. Значения температуры Кюри для трех наиболее распространенных магнитных материалов:

Железо 1043 °К

Кобальт 1393 °К

Никель 631 °К.

Изменение магнитной восприимчивости  $\chi$  с температурой следует закону Кюри-Вейсса, в выражение которого температура Кюри  $\Theta_c$  входит как дополнительная константа:

$$\chi = C / (T - \Theta_c). \quad (7.5)$$

Магнитные свойства ферромагнитных веществ можно использовать для исследования их строения.

Установлено, что намагниченность насыщения и температура Кюри не зависят от структурных несовершенств материала, а характеризуют атомное строение фаз, в связи с чем они могут использоваться для определения или идентификации этих фаз. Определение намагниченности насыщения на единицу объема или массы, а также изменение их с температурой используют для изучения диаграмм состояния - термомагнитный анализ. Обменное взаимодействие между электронами соседних атомов является основной составляющей магнитной энергии образца. Однако магнитное обменное взаимодействие не совсем изотропно связано с кристаллографическими направлениями в образце. Установлено, что легкость, с которой достигается намагниченность насыщения, различна при намагничивании вдоль различных направлений в кристалле. Если в решетке имеется одно какое-либо преимущественное направление, например, если она гексагональная или тетрагональная, возникает сильная анизотропия обменной энергии и часто наблюдается отчетливо выраженное преимущественное магнитное направление. Определение магнитной анизотропии является чувствительным показателем структуры кристалла. Энергия намагничивания и энергия анизотропии изменяются с температурой, и в точке Кюри анизотропия, как и намагниченность, исчезает.

Поскольку обменная энергия связана с симметрией решетки описанным выше образом, упругая деформация решетки изменит конфигурацию электростатического поля и тем самым окажет влияние на намагниченность и ее симметрию. Упругое изменение размеров кристаллической решетки по действием магнитного поля носит название магнитострикции. При намагничивании образца обменная энергия влияет на положение атомов и, таким образом, на размеры образца. Магнитострикция зависит от направления в кристалле и может быть выражена как гармоническая функция направлений намагничивания и симметрии кристалла.

## Лекция 8. Упругое поведение твердых тел

Упругая деформация. Модули упругости.

Упругая деформация представляет собой обратимую деформацию, то есть исходные размеры восстанавливаются после снятия приложенных внешних напряжений. В этом заключается ее принципиальное отличие от пластической деформации и вязкого течения.

В большинстве материалов упругая деформация линейно зависит от приложенного напряжения, особенно при малых напряжениях. Исключения из этого правила, рассматриваемые ниже, объясняются особенностями структуры.

Обычно предполагают, что упругая деформация возникает мгновенно, в момент приложения внешнего напряжения. Практически это действительно так, поскольку время запаздывания упругой деформации обычно меньше возможностей измерительной аппаратуры. Однако в некоторых случаях время запаздывания нельзя игнорировать. Причины более медленной реакции на приложенное напряжение мы рассмотрим позднее, в разделе "неупругость".

В монокристаллах или в материалах с преимущественной ориентировкой упругая деформация анизотропна.

Упругое поведение твердых тел зависит от температуры, т.к. тепловое возбуждение влияет на межатомные связи и на перестройку атомов под действием направленных напряжений. В этом случае молекулярные атомы и твердые тела ведут себя совершенно различно.

Из трех модулей упругости первым рассмотрим модуль Юнга.

Модуль Юнга  $E$  связывает деформацию  $\varepsilon$  и одноосное напряжение  $\sigma$ :

$$\varepsilon = \sigma/E \quad (8.1)$$

Это уравнение, называемое законом Гука, указывает на линейное соотношение между напряжением и деформацией. Такое предположение обосновано при деформациях не более 1-2%, т.е. может быть распространено на все твердые тела, за исключением молекулярных, цепи которых могут распрямляться под действием нагрузки.

Модуль упругости  $E$  является мерой жесткости. Т.к. сила связана с напряжением, а изменение расстояния - с деформацией, то модуль упругости данного материала может быть найден по наклону кривой изменения энергии (рассматривали в разделе о кристаллическом строении), выражающей зависимость действующей силы от расстояния. Наклон этой кривой представляет собой непрерывную функцию и существенно не изменяется при отклонении на 1-2% в ту или другую сторону от равновесного расстояния. Таким образом, величина модуля Юнга оказывается одинаковой при растягивающих и сжимающих напряжениях.

Значения модуля упругости непосредственно связаны с энергией межатомных связей.

Материалы, характеризующиеся глубоким и узким минимумом у кривой изменения энергии, имеют большой модуль упругости, так как производная  $dF/da$  равна второй производной по расстоянию.

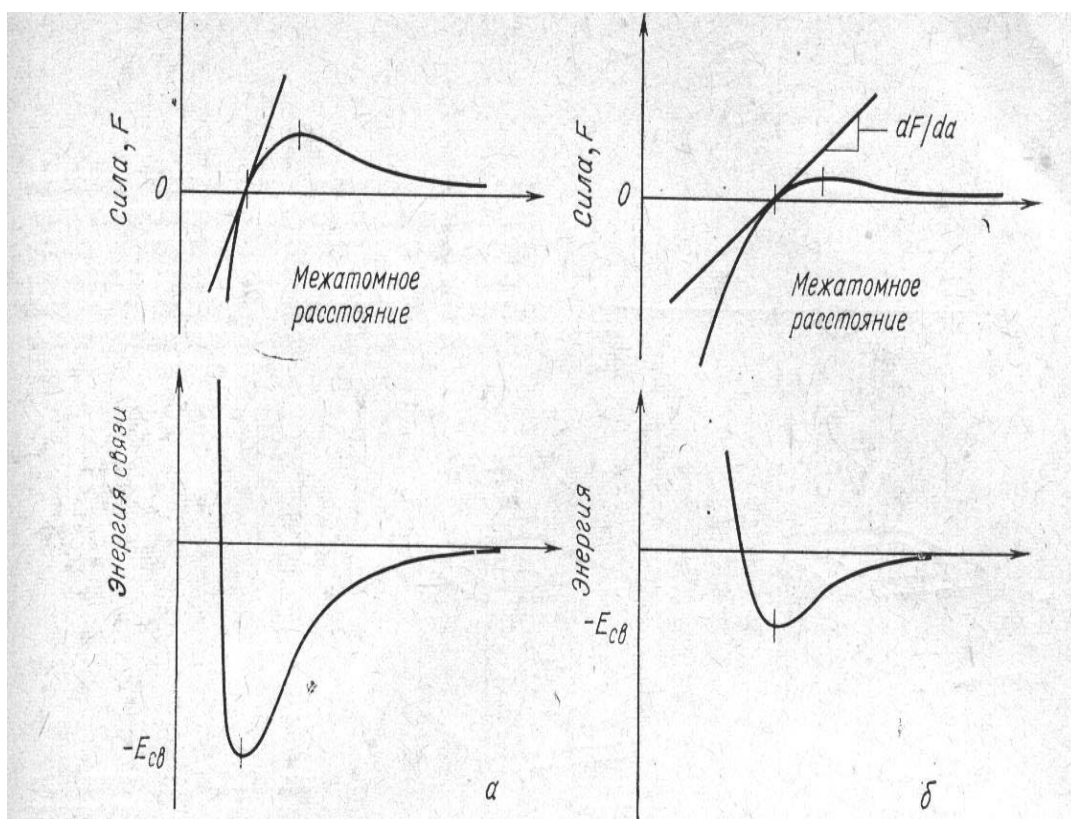


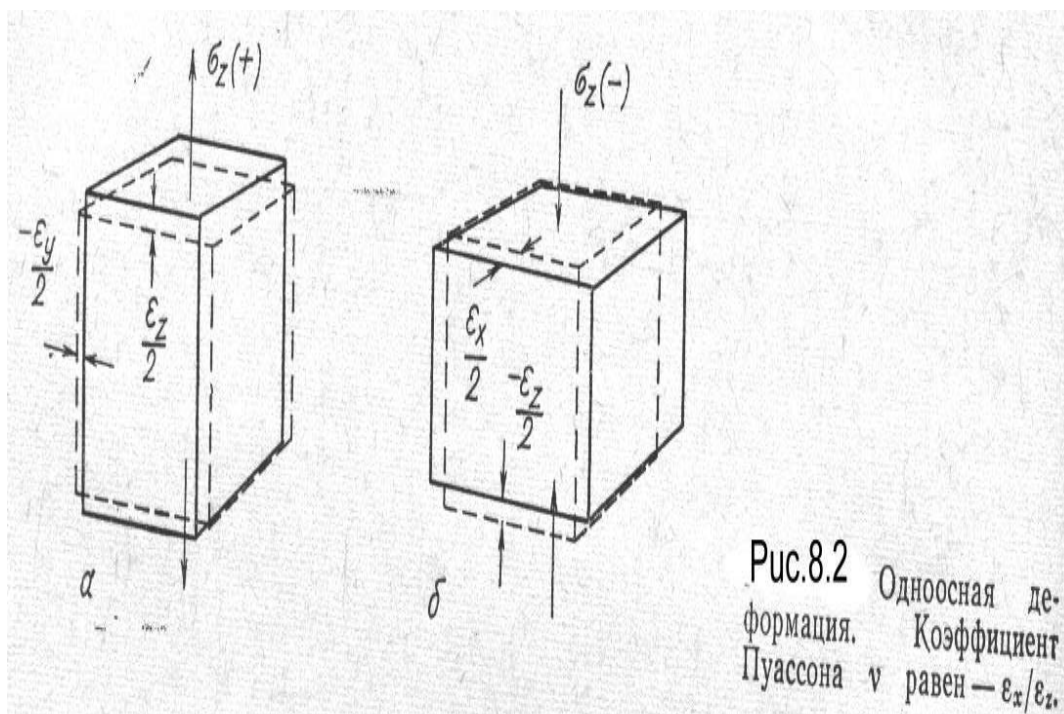
Рис.8.1 Зависимость модуля Юнга от энергии связи:

*а* — материалы с прочными связями; *б* — материалы со слабыми связями. Так как модуль Юнга пропорционален  $dF/da$  и  $d^2F/da^2$ , то материал с высокой энергией связей характеризуется большим модулем упругости.

Это соотношение вытекает из рис. 8.1.

Нелинейное соотношение между напряжением и деформацией имеет важное значение для каучуков, у которых из-за распрямления молекулярных цепей упругая деформация может превышать 100%. Приложенные небольшие напряжения вызывают в них значительные деформации, но по мере распрямления цепей молекул сопротивление дальнейшему деформированию возрастает, так как дальнейшая деформация требует разрыва связей уже выпрямленных молекул.

Коэффициент Пуассона. Деформация в одном направлении сопровождается изменением размеров.



Согласно рис. 8.2, растягивающее напряжение  $\sigma_z$  вызывает деформацию по этой оси  $+\epsilon_z$  и сжатие по боковым направлениям  $-\epsilon_x$  и  $-\epsilon_y$ . В случае изотропного материала  $\epsilon_x$  и  $\epsilon_y$  равны. Отношение

$$\nu = -\epsilon_y / \epsilon_z \quad (8.1)$$

называется коэффициентом Пуассона или коэффициентом поперечного сжатия.

Объемный модуль упругости. Всестороннее (т. наз. гидростатическое) сжатие вызывает

уменьшение объема  $\Delta V/V$ , первоначально пропорциональное приложенному давлению  $\sigma_{гидр}$ :

$$\Delta V/V = \beta \sigma_{гидр} \quad (8.2a)$$

Откуда

$$K = 1/\beta = \sigma_{гидр} / (\Delta V/V) \quad (8.2b)$$

Здесь  $\beta$  - сжимаемость,  $K$  - объемный модуль упругости, или коэффициент всестороннего сжатия, равный отношению давления к возникающей деформации.

Модуль Юнга и объемный модуль упругости связаны между собой коэффициентом Пуассона. Обратимся к рис. 8.2б и рассмотрим ступенчатый процесс нагружения, при

котором сначала прикладывается напряжение  $\sigma_z$ , а затем добавляются  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$ , с тем, чтобы

все три напряжения были равны напряжению  $\sigma_{гидр}$  от гидростатического давления. Сначала  $\epsilon_z = \sigma_z/E$ . Затем после приложе-

ния  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  величина  $\sigma_z$  изменяется на  $-\nu \varepsilon_x$  и  $-\nu \varepsilon_y$  соответственно, в результате чего получаем:

$$\varepsilon_z = \sigma_z/E + (-\nu \varepsilon_x) + (-\nu \varepsilon_y) = \sigma_z/E - \nu \sigma_x/E - \nu \sigma_y/E$$

и

$$\varepsilon_z = [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)]/E, \quad (8.3)$$

что представляет собой общую форму закона Гука. Т.к. при всестороннем сжатии  $\sigma_{\text{гидр}} = \sigma_x = \sigma_y = \sigma_z$  и  $\Delta V/V \approx \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 3 \varepsilon_x$  то  $\Delta V/V = 3 \sigma_{\text{гидр}}(1-2\nu)/E$ . Отсюда

$$E = 3K(1-2\nu) \quad (8.4)$$

Это соотношение связывает модуль упругости (модуль Юнга)  $E$  с модулем поперечного сжатия (коэффициентом Пуассона)  $\nu$  и модулем всестороннего сжатия  $K$ .

Модуль сдвига. Упругие деформации сдвига  $\gamma$  возникают под действием напряжения сдвига (касательного напряжения)  $\tau$ . Отношение этого напряжения к деформации называется модулем сдвига:

$$G = \tau/\gamma \quad (8.5)$$

Как видно из этого уравнения, модуль сдвига зависит только от свойств образца и не зависит от его размеров и формы. Модуль сдвига является величиной размерной и измеряется в единицах силы на единицу площади. Деформацию сдвига можно определить как тангенс угла сдвига  $\alpha$  согласно 8.3:

$$\gamma = \text{tg } \alpha = x/y \quad (8.6)$$

Аналогично другим модулям, модуль сдвига является постоянным при обычно встречающихся деформациях, если они меньше пластической деформации, т.е. если между деформацией и силой существует пропорциональность.

Путем несложных выкладок можно показать, что модуль сдвига связан с модулем Юнга посредством коэффициента Пуассона:

$$G = E/2(1+\nu) \quad (8.7)$$

С учетом уравнений (8.4) и (8.7) получаем

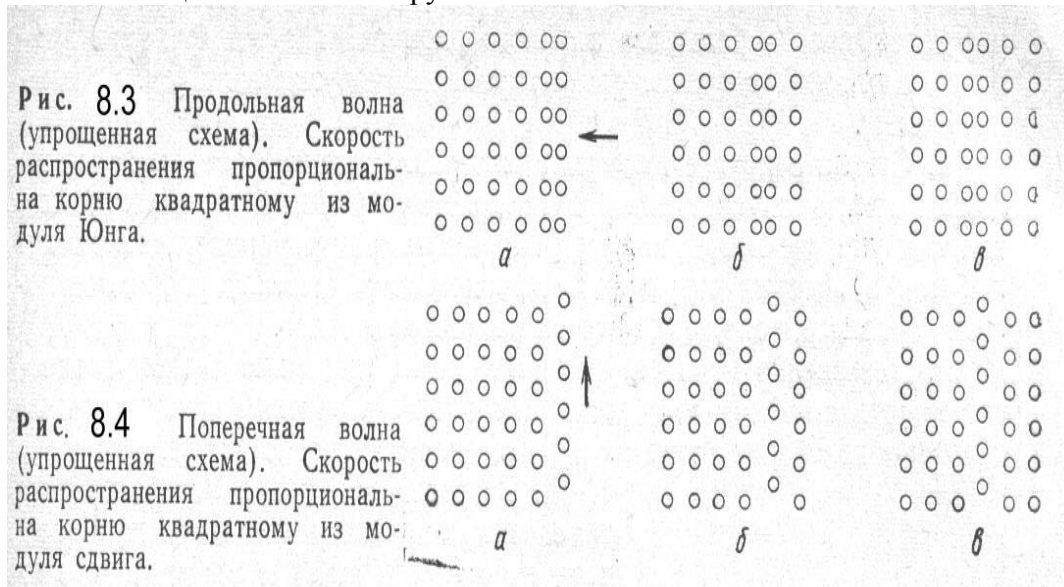
$$G = 3K(1-2\nu) / 2(1+\nu) \quad (8.8)$$

Упругие волны. Диаграмма деформации. Неупругость. Термоупругость

Распространение звуковых и других упругих волн в твердых телах легко рассматривать на основании пружинной модели межатомных сил. Хотя среднее межатомное расстояние остается постоянным, атомы совершают непрерывные колебания. При превышении равновесного состояния пружины растягиваются и атомы находятся под действием сближающей силы. Если расстояние между атомами уменьшается, то создается



отталкивающая сила сжатой пружины.



Рассмотрим рис. 8.3а, где первая справа плоскость атомов прижимается к следующей плоскости. Для уравнивания сил вторая плоскость несколько смещается влево, за ней смещается третья плоскость, и, таким образом, импульс распространяется в твердом теле (рис. 8.3б, в). Между тем первая плоскость возвращается в исходное положение. Если импульсы поступают с частотой  $f$ , то второе смещение этой плоскости произойдет через  $1/f$  секунд. В итоге серия импульсов, т.е. волна, распространяется в материале.

Смещение плоскости на рис. 8.3 определяется величиной модуля упругости, а запаздывание смещения зависит от массы атомов. В результате волна распространяется со скоростью  $v_l$ , описываемой соотношением

$$v_l = (E/\rho)^{1/2}, \quad (8.9a)$$

где  $\rho$  - плотность. Индекс  $l$  означает, что речь идет о скорости продольной волны, или волны сжатия, как изображено на рис. 8.3. В этом случае в формулу должен входить модуль Юнга  $E$ . При смещении того же ряда атомов снизу вверх образуется сдвиговая, или поперечная волна, которая имеет скорость  $v_t$ :

$$v_t = (G/\rho)^{1/2} \quad (8.9б)$$

По причинам, очевидным из рис. 8.4, в эту формулу должен входить модуль сдвига  $G$ . Определение основных механических показателей прочности материалов в основном производится по опытным путем построенным диаграммам зависимости деформации от действующей нагрузки. Обычно кривые растяжения строят в координатах напряжение ( $\sigma$ ) – относительное удлинение ( $\delta$ ) (рис. 8.5).

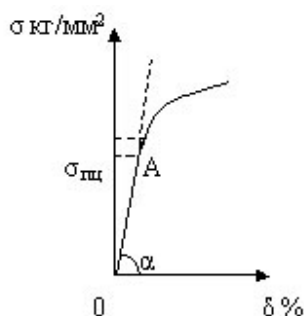


Рис. 8.5. Диаграмма растяжения

Участок OA соответствует упругой деформации материала, когда наблюдается закон Гука  $\delta = \sigma / \text{tg}\alpha$  или  $\sigma = E \delta$ , где  $\text{tg}\alpha = E$  - модуль Юнга. Условное напряжение, отвечающее началу отклонения от пропорциональной зависимости между деформацией и напряжением, называется пределом пропорциональности  $\sigma_{\text{пц}}$ .

Неупругость. Зависящая от времени, или неупругая, деформация возникает в результате того, что некоторые атомы и молекулы могут изменять свои места в структуре. Для такого перемещения требуется определенное время. Важно подчеркнуть, что упругая деформация и неупругие явления исчезают после снятия напряжения. Таким образом, рассматриваемые перемещения атомов и молекул носят временный характер (в отличие от необратимой - пластической деформации).

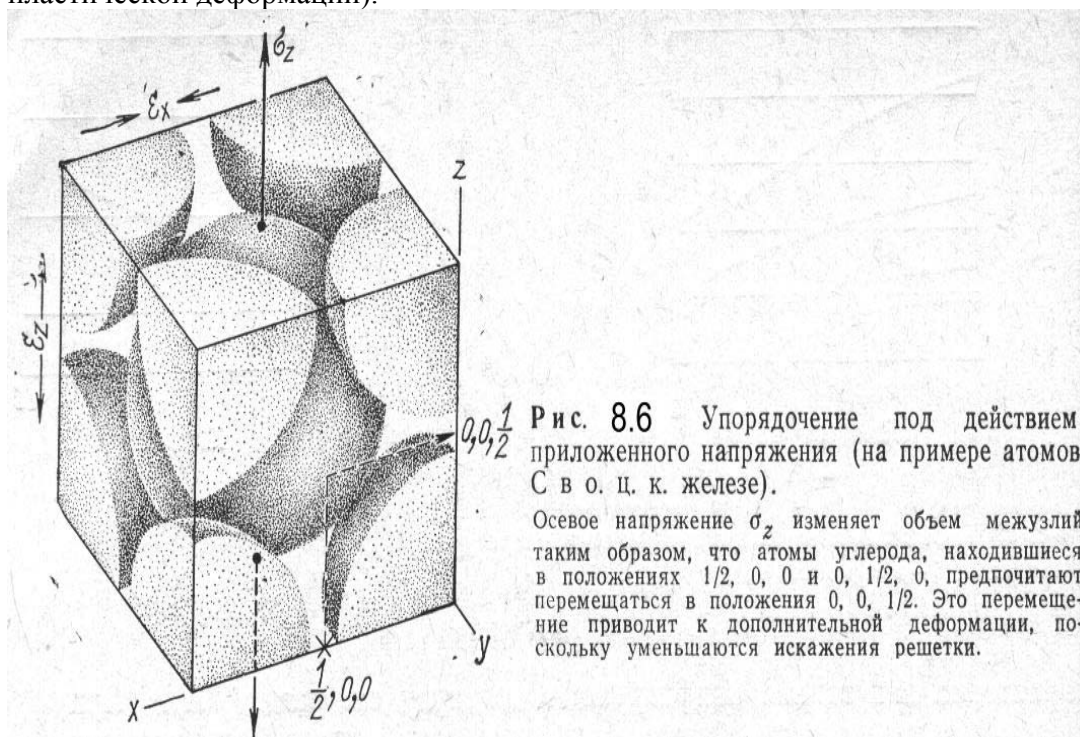


Рис. 8.6 Упорядочение под действием приложенного напряжения (на примере атомов С в о. ц. к. железе).

Осевое напряжение  $\sigma_z$  изменяет объем межузлий таким образом, что атомы углерода, находившиеся в положениях  $1/2, 0, 0$  и  $0, 1/2, 0$ , предпочитают перемещаться в положения  $0, 0, 1/2$ . Это перемещение приводит к дополнительной деформации, поскольку уменьшаются искажения решетки.

Для описания неупругого поведения материала рассмотрим рис. 8.6 - на примере атомов углерода в о.ц.к. железе. Немногочисленные внедренные атомы углерода могут находиться в межузлиях, находящихся вдоль ребра элементарной ячейки о.ц.к. железа в положениях  $1/2, 0, 0$  и аналогичных им. Однако внедрение атомов углерода приводит к искажению окружающей структуры. Если теперь приложить напряжение в направлении одной из осей, например,  $\sigma_z$ , то



упругая деформация вызовет искажение элементарной ячейки, которая уже не будет идеальной кубической. В результате межузлия в положениях  $0, 0, 1/2$ , увеличат свой объем, а объем межузлий в положениях  $1/2, 0, 0$  и  $0, 1/2, 0$  станет несколько меньше. Поэтому атомы углерода будут преимущественно переходить в положения  $0, 0, 1/2$ , имеющие меньшую энергию деформации. Происходящий процесс можно рассматривать как упорядочение под действием приложенного напряжения.

Термоупругость. При определенных условиях энергия упругой деформации может переходить в тепловую энергию. Этот эффект называется термоупругостью.

Если материал (не полимер) подвергать адиабатическому (без изменения теплосодержания образца) нагружению путем растяжения, то деформация будет изменяться по прямой  $OA$  на рис. 8.7.

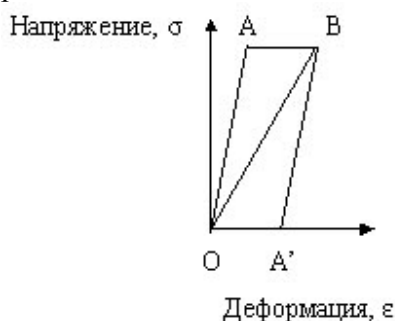


Рис. 8.7. Термоупругая деформация

Это растяжение сопровождается небольшим, но конечным изменением объема, т.к.

коэффициент Пуассона меньше 0,5. Необходимая для этого затрата энергии  $P\Delta V$  может быть обеспечена за счет тепловой энергии. В результате произойдет небольшое снижение температуры образца.

Если теперь при неизменном напряжении подвести дополнительно некоторое количество тепла, то это вызовет повышение температуры до исходного значения, и, следовательно, увеличение деформации — прямая  $AB$ . В случае изотермического нагружения материала деформация будет изменяться по прямой  $OB$ . Адиабатическое разгружение приведет к обратному изменению деформации по прямой  $AO$ , т.е. петля замкнется. Таким образом, при медленном нагружении модуль упругости составляет  $\sigma/\epsilon_B$ , тогда как при чрезвычайно быстром нагружении, характерном для колеблющихся деталей или вращающихся валов, модуль упругости равен  $\sigma/\epsilon_A$ .

Термоупругие эффекты носят неупругий характер, так как необходимо определенное время для завершения распространения тепла и выравнивания температуры. Происходящее распространение тепла сопровождается соответствующим изменением растяжения материала.

## Лекция 9. Основные фазы в сплавах

Понятие фаза. Твердые растворы внедрения, замещения, вычитания

В материале фаза представляет собой структурно-однородную часть системы. Фаза - однородная часть гетерогенной системы, ограниченная от другой части системы поверхностью раздела и характеризующаяся, в отсутствие внешнего поля сил, одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках. При переходе через границу раздела свойства меняются скачкообразно.

Компонентами системы называют химические элементы или соединения, из которых может быть образована любая фаза системы. Число компонентов системы - минимальное число химических веществ, необходимое для образования фаз системы.

Сплавами называются вещества, полученные сплавлением двух или более элементов, преимущественно металлических. Помимо сплавления (наиболее распространенного способа), сплавы можно получать спеканием, электролизом и др. способами. При кристаллизации сплавов могут образоваться следующие основные твердые фазы: твердые растворы, химические соединения, механические смеси.

Твердые растворы являются наиболее распространенной фазой в металлических сплавах. Характерной особенностью строения кристаллов твердых растворов является наличие в их кристаллической решетке разнородных атомов, при сохранении типа кристаллической решетки растворителя. По характеру распределения атомов растворенного вещества в кристаллической решетке растворителя различают три типа твердых растворов: твердые растворы внедрения, замещения, вычитания.

Твердые растворы внедрения. Атомы растворенного вещества располагаются в порах кристаллической решетки растворителя (рис. 9.1б). Это возможно при условии, что атомы растворенного вещества достаточно малы. Такими атомами являются атомы водорода, углерода, азота, которые с переходными металлами образуют такой тип твердых растворов.

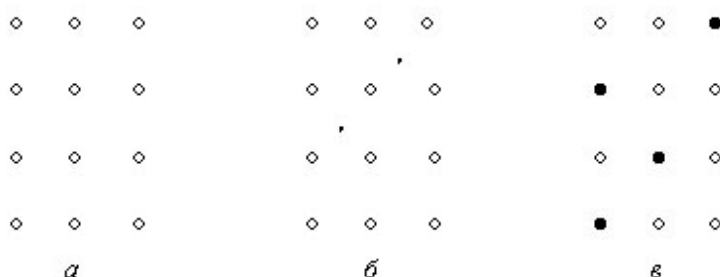


Рис. 9.1 – Схемы строения кристаллических решеток: *а* – основной металл, *б* – твердый раствор внедрения, *в* – твердый раствор замещения

Твердые растворы замещения. На рис. 9.1в часть атомов растворителя замещена атомами растворенного вещества, что соответствует строению кристаллической решетки твердого раствора замещения.

Твердые растворы замещения могут быть с ограниченной и неограниченной растворимостью. В твердом растворе с ограниченной растворимостью возможна концентрация растворенного вещества до определенного предела. При дальнейшем повышении концентрации твердый раствор распадается, и образуются двухфазные смеси.

Изменение растворимости компонентов в твердом растворе с изменением температуры

можно объяснить на основе законов термодинамики, а также зонной теории кристаллических тел.

В твердых растворах с неограниченной растворимостью возможна любая концентрация (от 0% до 100%) растворенного вещества.

Для образования неограниченных твердых растворов необходимы: 1) изоморфность (однотипность) кристаллических решеток сплавляемых компонентов, 2) близость атомных радиусов компонентов, которые не должны отличаться больше чем на 8...13%, 3) близость физико-химических свойств компонентов. Однако соблюдение этих условий не всегда достаточно, в реальных сплавах наблюдаются твердые растворы с ограниченной растворимостью.

Твердые растворы вычитания образуются на базе кристаллических решеток некоторых химических соединений, например, карбидов ванадия, титана. В кристаллической решетке химического соединения появляются свободные узлы, которые ранее занимались атомами углерода.

При образовании твердого раствора сохраняется решетка одного из элементов - растворителя. Атомы растворенного вещества искажают и изменяют средние размеры элементарной решетки растворителя. При образовании твердых растворов замещения периоды решетки изменяются в зависимости от разности атомных диаметров растворенного элемента и растворителя: если атом растворенного элемента больше атома растворителя, то элементарная решетка увеличивается, если меньше, то сокращается. В первом приближении это изменение пропорционально концентрации растворенного компонента в атомных процентах, но отклонения от линейной зависимости иногда довольно значительны. Изменение параметров решетки при образовании твердых растворов - весьма важный момент, определяющий изменение свойств. В общем независимо от вида металла относительное упрочнение пропорционально относительному изменению параметра решетки, причем уменьшение параметра решетки ведет к большему упрочнению, чем ее расширение.

Влияние растворенных в железе элементов на прочность: никель, хром и марганец упрочняют железо слабо (возможное изменение структуры при этом не рассматривается), вольфрам, молибден, кремний упрочняют сильно, причем кремний, сжимающий решетку, упрочняет сильнее молибдена и вольфрама, расширяющих решетку железа.

Процессы упорядочения. Степень дальнего порядка.

Явление упорядочения было впервые обнаружено в 1914 г. Н.С.Курнаковым. При изучении электросопротивления сплавов меди и золота было найдено изменение их свойств без видимого изменения микроструктуры. Впоследствии применением рентгеновского анализа было показано, что изменение свойств связано с перераспределением атомов внутри кристаллической решетки.

В обычных твердых растворах (внедрения и замещения) атомы растворенного элемента распределяются в решетке растворителя беспорядочно. Однако при известных условиях атомы занимают определенные места в узлах решетки, т.е. от неупорядоченного расположения переходят в упорядоченное. Подобный процесс называют упорядочением, а растворы с упорядоченным расположением атомов растворенного элемента - упорядоченными твердыми растворами.

Процесс упорядочения носит диффузионный характер, превращение сопровождается перемещением атомов, поэтому медленное охлаждение способствует упорядочению.

Упорядоченные твердые растворы являются промежуточными фазами между химическими соединениями и твердыми растворами. При полной упорядоченности они напоминают химическое соединение, т.к. имеется определенное число атомов, которое можно выразить

формулой, и расположение атомов в решетке упорядоченное. Эти фазы могут быть причислены к твердым растворам, т.к. у них сохранилась решетка металла-растворителя. В твердых телах многие фазы являются кристаллами, т.е. имеют дальний порядок. Термин "ближний порядок" используют в тех случаях, когда хотят указать на существование правильной координации первых ближайших соседей. Такой порядок возникает при постоянном числе ковалентных связей (в атомах кремния, в кварцевом стекле) или обусловлен отношением радиусов ближайших ионов, от которого зависит и координационное число.

Если порядок расположения распространяется не только на ближайших соседей, но и на соседей, находящихся на более далеком расстоянии, возникает структура с дальним порядком. Дальний порядок является характерной особенностью кристаллических материалов. Наличие дальнего порядка обуславливает повторяющуюся картину расположения атомов в пределах всего кристалла. Можно говорить об "элементарной ячейке", которая повторяется во всех трех измерениях. Она представляет собой наименьший объем, путем трансляции которого можно полностью воспроизвести структуру кристалла. Интерметаллические соединения (электронные соединения, фазы Лавеса, фазы внедрения). Молекулярные фазы.

Химические соединения. Характерной особенностью химических соединений является: 1) постоянство состава, которое может быть выражено формулой химического соединения, 2) наличие нового типа кристаллической решетки, отличного от типа решеток сплавляемых компонентов, 3) ярко выраженные индивидуальные свойства, 4) постоянство температуры кристаллизации, как у чистых компонентов.

Химические соединения металлов делят на две группы:

Первая - соединения металлов с нормальной валентностью, которые дают металлы с типичными неметаллами (O, S, Cl и т.д.). Такими соединениями являются оксиды, сульфиды, хлориды. В сплавах эти соединения присутствуют в виде так называемых неметаллических включений.

Другая группа - металлические соединения. Из этой группы наиболее важными являются фазы внедрения и электронные соединения. Металлические соединения отличаются разнообразием типов межатомных связей (металлической, ковалентной, ионной) с преобладанием металлической связи. Благодаря этому металлические соединения характеризуются металлическим блеском, электропроводностью. Металлические соединения при обычных температурах тверды и хрупки, однако при нагреве до температур, составляющих 70-90% от температуры плавления, эти соединения очень пластичны. Это объясняется увеличением при нагреве доли металлической связи между атомами.

Металлическими соединениями являются также соединения переходных металлов с углеродом (карбиды), с азотом (нитриды), с водородом (гидриды), с бором (бориды). Эти соединения могут иметь как очень сложную, так и простую решетку типа г.ц.к., г.п.у., реже о.ц.к. Тип решетки определяется величиной отношения атомного радиуса неметалла к атомному радиусу металла. Соединения с простой решеткой называются фазами внедрения. Их химическая формула:  $MeX$ ,  $Me_2X$ ,  $MeX_2$ ,  $Me_4X$  (Me - металл, X - неметалл). Например,  $Fe_2N$ ,  $Fe_4N$ ,  $WC$ . Фазы внедрения имеют большое практическое значение, обеспечивая значительное упрочнение металлических сплавов.

Электронные соединения или фазы Юм-Розери типичны для сплавов систем Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al. Эти соединения отличаются постоянными соотношениями числа валентных электронов к числу атомов, т.е. электронной концентрацией  $N$ , равной  $3/2$ ,  $21/13$ ,  $7/4$ .

Например,  $CuZn$  ( $N=3/2$ ),  $CuZn_3$  ( $N=7/4$ ),  $Cu_5Zn_8$  ( $N=21/13$ ). При  $N=3/2$  соединения имеют  $\beta$ -решетку типа о.ц.к., при  $N=21/13$  - сложную  $\gamma$ -решетку, при  $N=7/4$  - гексагональную  $\epsilon$ -:

решетку. На базе электронных соединений могут образоваться и твердые растворы. К химическим металлическим соединениям относятся также фазы Лавеса, имеющие формулу типа  $AB_2$ , когда отношения атомных радиусов  $r_a/r_b$  приблизительно равно 1,2 (чаще 1,1...1,6), например,  $MgZn_2$  (решетка г.п.у.),  $MgCu_2$  (г.ц.к.). К этим фазам относятся соединения ряда переходных металлов ( $TiCr_2$ ,  $ZrW_2$  и др.). Фазы со структурой никельарсенида образуются между переходными металлами и простыми металлами ( $NiAs$ ,  $FeSn$ ,  $NiSb$ ). Фазы Лавеса встречаются как упрочняющие интерметаллидные фазы в жаропрочных сплавах.

Механические смеси двух компонентов А и В образуются тогда, когда они не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения. При этих условиях сплав будет состоять из кристаллов А и В, отчетливо выявляемых на микроструктуре. Рентгенограмма такого сплава покажет наличие двух решеток компонентов А и В. Свойства кристаллов А и В в сплаве тождественны свойствам чистых металлов А и В.

Механические свойства зависят от количественного соотношения компонентов, а также от размера и формы зерен, значения их - промежуточные между характеристиками свойств чистых компонентов.

Между тем следует помнить, что абсолютного отсутствия взаимной растворимости в реальных сплавах не встречается.

Примеры механических смесей:  $Pb-Sb$ ,  $Zn-Sn$ ,  $Pb-Bi$ .

Свойства сплава зависят от того, какие фазы образуют компоненты. Основные закономерности изменения свойств сплава в зависимости от фазового состава и концентрации компонентов:

При образовании смесей свойства сплава изменяются по линейному закону (аддитивно). Значения свойств сплава находятся между значениями свойств компонентов.

При образовании твердых растворов некоторые свойства, в первую очередь электросопротивление, могут значительно отличаться от свойств компонентов. При образовании механической смеси электросопротивление повышается незначительно, а при образовании твердого раствора - весьма сильно. Поэтому распад твердого раствора на две (или более) фазы приводит к повышению электропроводности - закон Курнакова.

При образовании ограниченных твердых растворов в области однофазного раствора свойства сплава изменяются по криволинейному закону, а в двухфазной области - по прямолинейному.

При образовании химического соединения концентрация химического соединения отвечает максимуму или минимуму изменения свойств (т.наз. сингулярная точка).

## Лекция 10. Термодинамическое равновесие и фазовые превращения

Условия термодинамического равновесия. Термодинамика фазовых превращений.

Теория фазовых превращений, исследующая "естественные" процессы формирования и изменения гетерофазной структуры твердых тел, занимает важное место в физическом материаловедении, так как существует четкая корреляция между микроструктурой и свойствами материалов.

Наука о фазовых превращениях рассматривает как возникновение требуемой микроструктуры, так и ее нестабильность.

Любое фазовое превращение можно рассматривать с нескольких позиций. Во-первых, с точки зрения термодинамики процесса, которая отвечает на вопрос о том, почему происходит то или иное фазовое превращение. Термодинамика является дисциплиной формальной. Все законы и понятия в ней формируются как результат описания опыта без проникновения в молекулярный механизм процесса. Основными объектами термодинамики являются энергетические балансы и вопросы равновесия. Термодинамика дает общие методы описания процессов, не связанные с молекулярной теорией.

Во-вторых, говоря о фазовом превращении, следует рассматривать и его механизм. Механизм реакции (превращения) - это то, как отдельные столкновения и элементарные акты, включающие образование молекул, атомов, радикалов, ионов, совершаясь одновременно или последовательно, образуют в своей совокупности наблюдаемый процесс.

Выводы термодинамики, как науки об энергетических балансах и равновесиях, независимы от предположений о механизме, совершающемся в природе процессов. Первое начало термодинамики представляет собой общий закон сохранения энергии применительно к термическим явлениям. Второе начало термодинамики указывает на односторонность всех протекающих процессов, на стремление любой предоставленной самой себе системы к достижению конечного состояния равновесия. В совокупности первое и второе начала термодинамики позволяют дать в общем количественную формулировку условий равновесия, предсказать направление, в котором пойдет тот или другой процесс в данных конкретных условиях и степень его завершенности. Если из термодинамики следует, что в данных условиях какой-либо процесс невозможен, то это означает действительно полную невозможность его осуществления при помощи любого приспособления или катализатора - такую же невозможность, как создание вечного двигателя. Если же термодинамика устанавливает, что процесс возможен, то это указывает лишь на его принципиальную осуществимость. Реализация же этого процесса будет зависеть от того, с какой скоростью в рассматриваемых условиях будет двигаться состояние равновесия, т.е. от кинетических факторов.

Таким образом, кинетика процесса - третье направление анализа фазового превращения.

Кинетикой химических реакций называют учение о скоростях реакций. Химическая кинетика, изучающая реакции в их движении, может быть противопоставлена термодинамике, которая ограничивается лишь рассмотрением статики химических реакций - равновесий. Термодинамика в принципе при наличии некоторых исходных данных может предсказать эти равновесные состояния. Однако вопросы о том, в течение какого времени и каким путем совершаются те или иные процессы, находятся вне рамок термодинамики и время не входит в термодинамические уравнения.

Если отдельные области системы не различаются по составу и свойствам, то система называется физически однородной. Физически однородные системы представляют собой

гомогенные системы. В гомогенных системах свойства изменяются непрерывно при переходе от одной точки системы к другой.

Гетерогенными называются системы, состоящие из нескольких гомогенных областей, разделенных границей, на которой имеет место разрыв непрерывности в изменении свойств. Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей границей раздела, называется термодинамической фазой. Таким образом, гомогенная система однофазна, гетерогенная - многофазна. Фазы гетерогенной системы могут находиться в различных агрегатных состояниях, либо отличаться химическим составом или атомно-кристаллической структурой.

Изучение фазового состава, фазового равновесия и фазовых превращений является актуальной задачей, поскольку фазовый состав определяет физико-химические свойства этих систем. Часто важно бывает знать, возможно ли протекание какого-либо процесса и его конечный результат. Знание условий термодинамического равновесия позволяет предсказать, какие изменения возможны в данной системе.

Необходимым условием равновесия является отсутствие любых изменений системы: механических, физических, химических, проявляющихся в изменении со временем температуры, давления, объема, концентрации и т.д. Такое состояние называется стационарным. Если в системе не только все параметры постоянны во времени, но и нет стационарных потоков за счет действия внешних источников, то такие состояния называются равновесными.

Термодинамическое состояние системы характеризуется термодинамическими потенциалами. Особенность этих величин (характеристических функций) заключается в том, что их изменения при различных процессах не зависят от пути и промежуточных состояний, а зависят лишь от того, из какого начального в какое конечное состояние переходит система. Все термодинамические параметры системы - давление  $P$ , объем  $V$ , температура  $T$  и т.д. - могут быть получены как частные производные термодинамических потенциалов. Отправной точкой метода термодинамических потенциалов служит основное уравнение термодинамики для равновесных процессов:

$$TdS = dU + pdV, (10.1)$$

где  $S$  - энтропия,  $U$  - внутренняя энергия.

Из (10.1) следует, что  $T$  и  $p$  являются частными производными от внутренней энергии при условии постоянства  $S$  и  $V$ , соответственно. Следовательно, в данных условиях внутренняя энергия является термодинамическим потенциалом. Для других независимых переменных внутренняя энергия не является термодинамическим потенциалом, однако можно подобрать другую функцию, которая будет характеристической функцией этих независимых переменных.

В случае независимых переменных  $T$  и  $V$  такой функцией является свободная энергия Гельмгольца:

$$F = U - TdS. (10.2)$$

Для независимых переменных  $T$  и  $p$  характеристической функцией является термодинамический потенциал Гиббса (изобарно-изотермический потенциал):

$$G = U - TS + pV. (10.3)$$

Основное уравнение термодинамики связывает пять физических величин: температуру, давление, объем, энтропию и внутреннюю энергию. Для каждой пары из этих пяти величин существует характеристическая функция. Кроме перечисленных, термодинамическим потенциалом может быть энтальпия  $H = U + pV$ .

Практически удобными являются свободная энергия Гельмгольца и термодинамический потенциал Гиббса, поскольку переменные  $(V, T)$  и  $(p, T)$  могут быть экспериментально измерены.

Для равновесия необходимо, чтобы какой-либо термодинамический потенциал имел экстремальное значение. Принцип экстремальности применим только в том случае, когда сравниваемые состояния удовлетворяют определенным условиям: рассматривается, например, только состояния изолированной системы или состояния с постоянной температурой и давлением.

В системе с заданным общим количеством вещества могут протекать лишь такие процессы, при которых свободная энергия Гельмгольца не растет. Они прекращаются как только  $F$  достигнет минимума. Прекращение изменений в системе свидетельствует о достижении термодинамического равновесия. Таким образом, при постоянных температуре и объеме состоянию равновесия системы отвечает минимум свободной энергии Гельмгольца.

Аналогично выглядит условие равновесия при постоянных температуре и давлении (минимум свободной энергии Гиббса).

Найденные условия термодинамического равновесия (в зависимости от условий, в которых находится рассматриваемая система) позволяют выделить равновесное состояние среди других, но ничего не говорят о возможных внутренних условиях, определяющих равновесие между компонентами системы. Исследование условия равновесия фаз, имеющих в общем случае различный химический состав, устанавливает тот факт, что при равновесии двух фаз химические потенциалы (энергия, приходящаяся на одну частицу) имеют одинаковую величину для каждого из компонентов в обеих фазах.

В зависимости от природы межфазной границы возможны следующие виды взаимодействия:

- а) механическое взаимодействие - условием равновесия служит равенство давлений в фазах;
- б) тепловое взаимодействие - условием равновесия является равенство температур;
- в) материальное взаимодействие - состояние термодинамического равновесия определяет равенство химических потенциалов.

Если система, состоящая из  $r$  фаз и  $n$  компонентов, находится в физико-химическом взаимодействии, то для каждой из  $r$  фаз выполняются условия равенства давлений, температур и химических потенциалов. Числом степеней свободы  $f$  называется число независимых переменных, действующих на систему, величину которых можно изменять, не нарушая числа и номенклатуры сосуществующих фаз:

$$f = n - r + 2. \quad (10.4)$$

При изменении температуры или давления равновесие в системе может нарушиться.

Например, система, находящаяся в однофазном состоянии (, может перейти в другое однофазное состояние ( . При этом происходит так называемое фазовое превращение или фазовый переход.

Фазовые превращения 1 и 2 рода. Особенности фазовых превращений в твердом состоянии.

Правило фаз Гиббса.

Классификация фазовых превращений была предложена Эренфестом. Ее основная идея связана с разложением выражения для химического потенциала в ряд Тейлора по степеням  $dp$  и  $dT$ .

Фазовые превращения первого рода представляют собой переходы, при которых производные химических потенциалов двух фаз (исходной и конечной) по температуре или по давлению не равны друг другу. Следствием этого является скачкообразное изменение первых производных термодинамического потенциала  $G$  по температуре и давлению в точке перехода. Поэтому скачкообразно изменяются в точке перехода и такие величины, как энтропия и объем

$$S = - (dG/dT) , V = (dG/dp) \quad (10.5)$$

и, следовательно, внутренняя энергия  $U$ , поскольку термодинамический потенциал  $G$  одинаков для находящихся в равновесии фаз и должен при переходе оставаться



непрерывным. Со скачкообразным изменением энтропии связана теплота перехода

$$Q = T \cdot \Delta S, \quad (10.6)$$

которая выделяется или поглощается при переходе первого рода.

На рис. 10.1 приведена температурная зависимость энтропии при переходе первого рода.

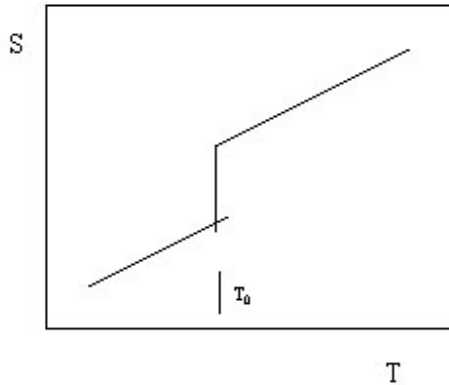


Рис.10.1. Температурная зависимость изменения энтропии при фазовом переходе первого рода

К фазовым превращениям первого рода, при которых внутренняя энергия, плотность, энтальпия, энтропия и др. термодинамические характеристики изменяются скачкообразно, относятся изменения агрегатного состояния, полиморфные превращения и т.п.

Фазовыми превращениями второго рода называются превращения, при которых плотность и термодинамические характеристики изменяются непрерывно, а скачок претерпевают производные термодинамических функций по давлению и температуре, например, теплоемкость при постоянном давлении, сжимаемость и т.д. Теплота фазового превращения второго рода равна нулю. К таким фазовым превращениям относятся: превращение антиферромагнетиков в парамагнетики, переход гелия в сверхтекучее состояние и др. Причиной фазовых превращений является изменение стабильности фаз в зависимости от внешних воздействий. При любом фазовом превращении в твердом состоянии происходит перестройка атомной структуры системы. В металлических сплавах фазовые превращения в твердом состоянии сопровождаются относительно небольшими изменениями объема. Пренебрегая этими малыми объемными изменениями, можно использовать свободную энергию для анализа закономерностей фазовых превращений в металлах и сплавах.

Из обобщенного закона первого и второго закона термодинамики следует, что

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{d^2F}{dT^2}\right)_p = -\left(\frac{dS}{dT}\right)_p, \quad (10.7)$$

т.е. первая и вторая производные - отрицательные величины. Это означает, что с ростом температуры свободная энергия всегда уменьшается, а кривые, показывающие зависимость свободной энергии фаз от температуры, должны быть обращены вогнутостью к оси температур.

Если две фазы однокомпонентной системы могут находиться в равновесии, то кривые свободной энергии этих фаз должны пересекаться (рис.10.2). Точка пересечения кривых показывает равенство свободных энергий двух фаз и соответствует температуре их устойчивого равновесия -  $T_0$ . Разница между температурой устойчивого равновесия двух фаз и фактической температурой превращения при охлаждении называется степенью

переохлаждения -  $\Delta T$ , а при нагреве - степенью перегрева. Обычно температура превращения при охлаждении лежит ниже, чем температура обратного фазового перехода при нагреве. Это явление называется тепловым гистерезисом.

Степень переохлаждения растет с увеличением скорости охлаждения. Следовательно,

переохлаждение связано с какими-то затруднениями в фазовом превращении.

Г. Тамман ввел количественные характеристики процесса кристаллизации расплава: число центров новой фазы, возникающих в единицу времени в единице объема, т.е. скорость зарождения центров (СЗЦ) и линейную скорость роста кристаллов из этих центров (ЛСР). С увеличением переохлаждения обе эти характеристики растут, достигают максимума и при больших переохлаждениях падают до нуля.

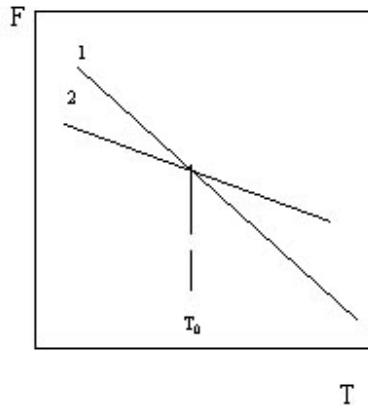


Рис.10.2. Температурные зависимости свободной энергии  $\alpha$  (1) и  $\beta$  (2)

фаз

Позднее было установлено, что процессы образования фаз в твердом состоянии подчиняются тем же общим закономерностям, что и процессы кристаллизации жидкости.

Рассмотрим изотермический процесс образования  $\alpha$ -фазы в материнской  $\beta$ -фазе при некоторой температуре  $T_1$  ниже температуры  $T_0$ . При образовании частиц  $\alpha$ -фазы свободная энергия системы должна уменьшиться, так как при температуре  $T_1$  новая фаза более устойчива и обладает меньшим запасом свободной энергии, чем исходная  $\beta$ -фаза.

Уменьшение свободной энергии при образовании одного кристаллика  $\alpha$ -фазы

$\Delta F_{\alpha\beta} = V \cdot \Delta f$ , где  $V$  - объем этого кристаллика, а  $\Delta f$  - разность удельных свободных энергий двух фаз при температуре  $T_1$ .

С появлением нового кристалла связано возникновение поверхностей раздела между новой и исходной фазами, на создание которой затрачивается работа. Поверхностная (точнее - межфазная) энергия кристалла  $\Delta F_{\text{поверх}} = S \cdot \gamma$  ( $S$  - площадь поверхности кристалла,  $\gamma$  - свободная энергия единицы поверхности (поверхностное натяжение)).

Таким образом, при образовании частицы новой фазы внутри материнской свободная энергия системы, с одной стороны, должна уменьшиться вследствие перехода некоторого объема  $\beta$ -фазы в более устойчивую  $\alpha$ -фазу, а с другой - увеличиться вследствие образования поверхностей раздела с избыточной поверхностной энергией. В итоге действительное изменение свободной энергии при образовании одного кристаллика выразится алгебраической суммой:

$$\Delta F = -\Delta F_{об} + \Delta F_{поверх} \quad (10.8)$$

$$\Delta F = -V*\Delta f + S*\gamma. \quad (10.9)$$

Если принять, что форма кристалла кубическая, то тогда

$$\Delta F = -a^3*\Delta f + 6a^2*\gamma, \quad (10.10)$$

Так как  $\Delta f$  и  $\gamma$  постоянны для данной  $T_1$ , то  $\Delta F$  является функцией размера кристалла. Чем меньше частица, тем большая доля общей энергии приходится на поверхностную энергию. Если возникает частица с размером меньше некоторого критического, то приращение свободной энергии вследствие образования новой поверхности перекрывает уменьшение свободной энергии, происходящее в результате перехода части объема материнской фазы в более устойчивую модификацию и в целом свободная энергия системы увеличивается. Чем больше размер частицы по сравнению с некоторым критическим размером, тем меньше сказывается поверхностная энергия, а возникновение кристаллов с размером больше  $a_0$  приводит к уменьшению свободной энергии системы. Если появился кристаллик новой фазы с размером меньше критического, то его рост должен сопровождаться увеличением свободной энергии. Такой кристаллик термодинамически неустойчив, он рассасывается в исходной фазе. Если же каким-то путем возникает кристаллик с размерами больше критического, то он может самопроизвольно расти, так как его рост сопровождается уменьшением свободной энергии. Центрами кристаллизации являются только способные к самопроизвольному росту зародыши новой фазы, имеющие размеры не меньше некоторой критической величины  $a_{кр}$ .

Критический размер зародыша определяют, приравняв нулю первую производную от  $\Delta F$  по  $a$ :

$$a_{кр} = 4\gamma / \Delta f \quad (10.11)$$

Так как при увеличении степени переохлаждения поверхностное натяжение  $\gamma$  практически не изменяется, а  $\Delta f$  непрерывно растет, то критический зародыш уменьшается с ростом степени переохлаждения.

На образование критического зародыша затрачивается работа  $\Delta F_{кр}$ , так как образуется поверхность раздела фаз:

$$\Delta F_{кр} = 32*\gamma^2/(\Delta f)^2. \quad (10.12)$$

Так как с увеличением степени переохлаждения величина  $\gamma$  (практически не изменяется, а  $\Delta f$  растёт, то работа образования критического зародыша с ростом переохлаждения быстро уменьшается. Работа образования критического зародыша равна 1/3 его поверхностной энергии. Остальные две трети поверхностной энергии компенсируются уменьшением объемной свободной энергии.

В кристалле колеблющиеся атомы непрерывно обмениваются между собой кинетической энергией. Из-за хаотичности теплового движения энергия распределена между атомами неравномерно. В определенный момент времени энергия разных атомов различна, а для одного атома она меняется от одного атома к другому. Всегда имеются атомы и группы атомов, кинетическая энергия которых больше или меньше средней величины. Отклонение энергии от среднего значения называется флуктуацией энергии. Флуктуационное повышение энергии в группе атомов материнской фазы может обеспечить работу образования критического зародыша. Критический зародыш образуется там, где участок материнской фазы размером не меньше критического обладает повышенной энергией не ниже определенного уровня.

Таким образом, хотя у решетки новой фазы запас свободной энергии меньше, чем у решетки материнской фазы, переход от одной фазы к другой при образовании центра кристаллизации происходит через промежуточное состояние с повышенной свободной энергией, большей, чем у исходной фазы.

Число атомов, энергия которых выше некоторого критического уровня  $E_c$ , пропорционально фактору Больцмана  $e^{-E_c/kT}$ . Очевидно, чем больше флуктуация по уровню энергии и по размерам в кристалле участка с повышенной энергией, тем меньше вероятность флуктуации в пределах исходной фазы.

Таким образом мы установили, что с увеличением степени переохлаждения уменьшаются размер критического зародыша и работа его образования. Следовательно, чем больше степень переохлаждения, тем меньшая по уровню энергии и геометрическим размерам требуется флуктуация, на базе которой образуется критический зародыш, и тем больше число таких флуктуаций. Поэтому с ростом степени переохлаждения увеличивается число критических зародышей, возникающих в единицу времени в единице объема в результате флуктуаций энергии.

Критический зародыш становится центром кристаллизации только тогда, когда он присоединяет к себе один или несколько атомов от материнской фазы. Разница в свободных энергиях атома в исходном состоянии и после фазового перехода представляет собой результирующее изменение свободной энергии (она отрицательна), 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  $Q$ , позволяющий атому перейти через барьер, представляет собой свободную энергию активации реакции, и атом с максимальной свободной энергией является нестабильным, находясь в переходном или "активированном" состоянии.

Дополнительную свободную энергию, необходимую для перехода из одного состояния в другое, атом также получает за счет тепловых флуктуаций. В связи с этим следует ожидать зависимости скоростей реакции от  $Q$  и от характера распределения энергии, возникающего при хаотическом тепловом движении атомов.

Частота присоединения атомов в зародышу пропорциональна фактору  $e^{-Q/kT}$  ( $Q$  - энергия активации перехода атома через границу раздела фаз). Следовательно, скорость образования центров кристаллизации, зависящая от вероятности образования определенных энергетических флуктуаций и вероятности присоединения атомов к критическим зародышам

$$J = A \cdot e^{-\Delta F^*/kT} \cdot e^{-Q/kT} \quad (10.13)$$

С увеличением степени переохлаждения быстро уменьшается работа образования критического зародыша и соответственно быстро нарастает число энергетических флуктуаций, на базе которых возникнут критические зародыши.

Однако одновременно с понижением температуры уменьшается вероятность присоединения атомов к критическому зародышу. Энергия активации  $Q$  не зависит от температуры, и второй сомножитель в выражении (10.13) быстро уменьшается при снижении температуры, стремясь к нулю, когда температура приближается к абсолютному нулю.

Таким образом, с одной стороны, с увеличением степени переохлаждения возрастает разность свободных энергий - движущая сила превращения, уменьшается критический размер зародыша и работа его образования, что способствует увеличению скорости центров зарождения. С другой стороны, с ростом степени переохлаждения уменьшается подвижность атомов, что затрудняет образование центров кристаллизации.

В результате совместного влияния двух противоположно действующих факторов кривая Таммана проходит через максимум. Создавая достаточно большое переохлаждение, мы можем подавить диффузионное превращение в твердом состоянии.

Правило фаз Гиббса представляет собой математическое выражение условия равновесия системы, т.е. показывает количественную зависимость между числом степеней свободы системы  $f$  и числом компонентов  $n$  и фаз  $r$  (10.4):

$$f = n - r + 2$$

Если число степеней свободы равно нулю (инвариантная система), то нельзя изменять внутренние и внешние факторы системы (температуру, давление, концентрацию) без того, чтобы это не вызвало изменения числа фаз.

Если число степеней свободы равно единице (моновариантная система), то возможно изменение в некоторых пределах одного из перечисленных факторов, и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз.

При выводе уравнения правила фаз исходили из того, что термодинамический потенциал каждого компонента во всех соответствующих фазах минимален, поэтому система не стремится ни к каким изменениям и находится в равновесном состоянии. Правило фаз и все связанные с ним выводы справедливы только для равновесного состояния.

Независимыми переменными в уравнении правила фаз являются концентрация, температура и давление. Если принять, что все превращения в металле происходят при постоянном давлении, то число переменных уменьшится на единицу, и уравнение правила фаз примет вид:

$$f = n - r + 1 \quad (10.14)$$

Это выражение правила фаз применяют к металлическим системам равновесия, считая давление неизменным.

Рассмотрим, как изменяется степень свободы однокомпонентной системы ( $n=1$ ) для случая кристаллизации чистого металла. Когда металл находится в жидком состоянии, т.е.  $r=1$ , число степеней свободы равно 1. Температуру в данном случае можно изменять, не изменяя агрегатного состояния. В момент кристаллизации  $r=2$  (две фазы - твердая и жидкая),  $f=0$ . Это означает, что две фазы находятся в равновесии при строго определенной температуре (температуре плавления), и она не может быть изменена до тех пор, пока одна из фаз не пропадет, т.е. система не станет моновариантной.

Понятие о фазовых диаграммах. Основные типы диаграмм состояния. Методы построения фазовых диаграмм.

Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение зависимости температур фазовых превращений в сплавах от их состава.

По диаграмме состояния можно: 1) устанавливать характер равновесных фаз и структуры в сплавах при различных температурах, 2) основываясь на знании факторов, влияющих на процессы кристаллизации и перекристаллизации, предсказывать, какие изменения в строении сплавов могут иметь место при неравновесных условиях кристаллизации и охлаждения, 3) научиться понимать, чем обусловлены важнейшие механические (прочность, пластичность) и технологические свойства сплавов в соответствующем фазовом и структурном состоянии.

Диаграммы состояния, как правило, строят экспериментально. Для их построения обычно используют термический метод, с помощью которого получают кривые затвердевания и охлаждения сплавов. По остановкам и перегибам этих кривых, обусловленных тепловыми эффектами превращений, определяют температуру превращений.

В дополнение к термическому методу применяют исследования микроструктуры с помощью металлографического и электронного микроскопов, рентгеноструктурный анализ, изучение изменений физических свойств сплавов и т.д. Данные, полученные разными методами, положены в основу построения диаграмм состояния.



По горизонтали диаграммы откладывается концентрация, по вертикали - температура. Каждая точка диаграммы соответствует сплаву определенного состава, находящемуся при определенной температуре в условиях равновесия. Обычно строятся диаграммы состояния двойных сплавов, реже - тройных сплавов.

**Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов.**

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, но нерастворимы в твердом состоянии и не образуют химических соединений. Компоненты: вещества А, В. Фазы: жидкость L, кристаллы А, В.

Примером диаграмм этого типа является диаграмма состояния сплава Pb-Sb. Диаграмма состояния Pb-Sb строится на основании большого числа кривых охлаждения, полученных термическим методом (рис. 10.3).

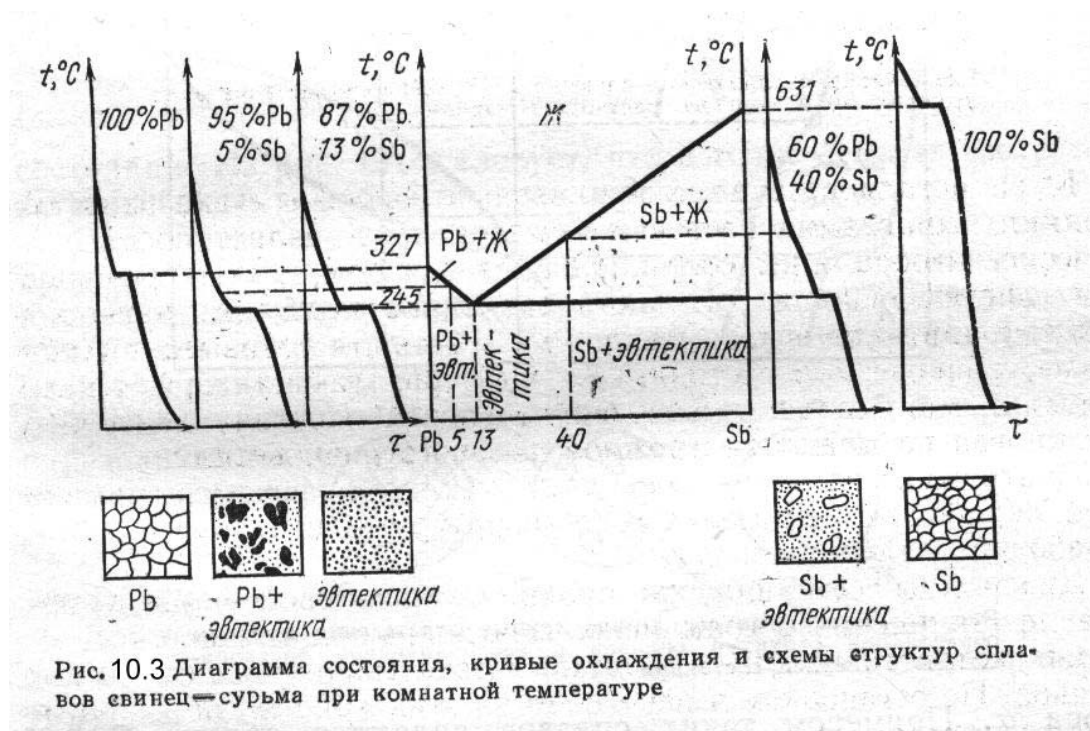


Рис. 10.3 Диаграмма состояния, кривые охлаждения и схемы структур сплавов свинец—сурьма при комнатной температуре

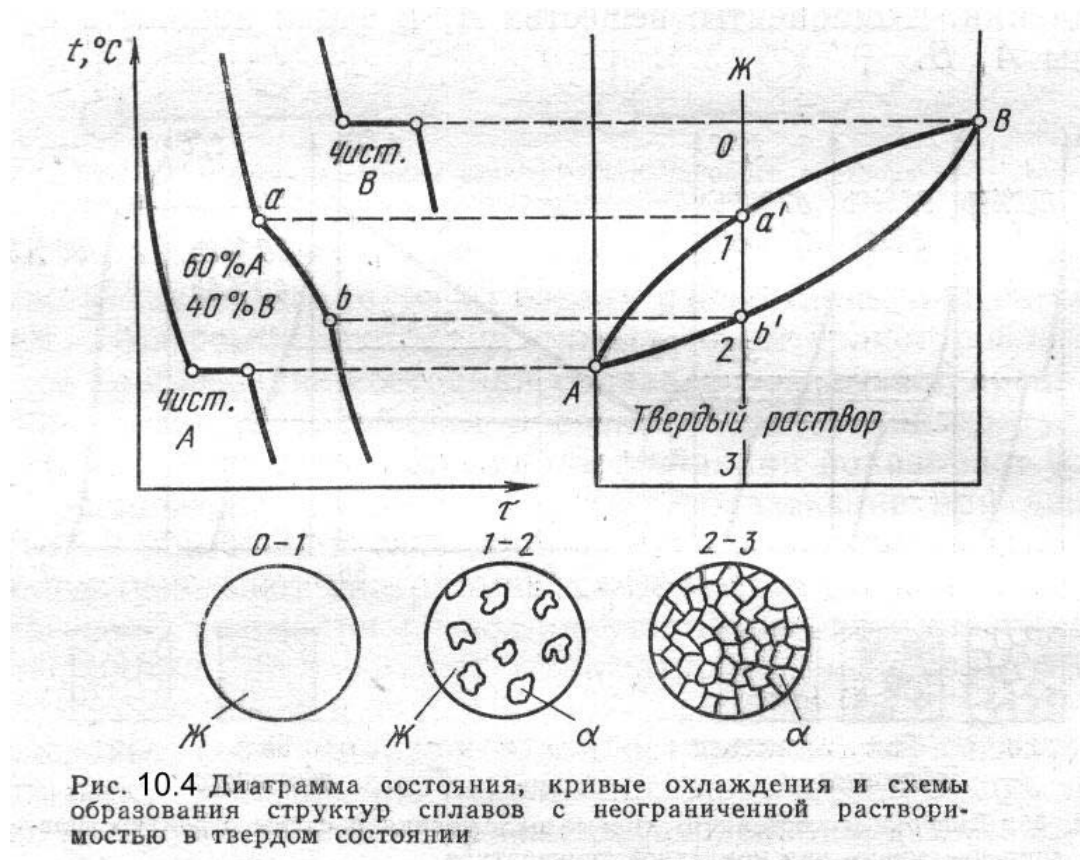
Точки перегиба или остановки на кривых охлаждения называют критическими точками.

Кривые охлаждения чистых металлов имеют по одной критической точке: 327 °C для свинца и 631 °C для сурьмы. Структура чистых металлов состоит из однородных зерен. Сплав, содержащий 13% Sb и 87% Pb, также имеет одну критическую точку. Механическая смесь двух видов кристаллов, одновременно кристаллизующихся из жидкой фазы, называется эвтектикой. Микроструктура эвтектического сплава состоит из перемежающихся выделений сурьмы в свинцовой основе.

Сплавы с 5 и 40% Sb затвердевают в интервале температур и на кривой охлаждения имеют две критические точки, соответствующие началу и концу затвердевания. Геометрическое место точек, образующих линию начала затвердевания, называют линией ликвидус (лат. Liquidus - жидкий), линию конца затвердевания - линией солидус (лат. Solidus - твердый). Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях и не образуют

химических соединений. Компоненты: вещества А, В. Фазы: жидкость L, кристаллы твердого раствора  $\alpha$ . Примером таких сплавов являются сплавы Cu-Ni (рис. 10.4).



Сплавы этого типа всегда затвердевают в интервале температур и имеют на кривых охлаждения две критические точки  $a, b$  (два перегиба). Между началом  $a'$  и концом  $b'$  затвердевания из жидкого расплава выпадают кристаллы твердого раствора  $\alpha$ . Верхняя линия  $Aa'B$  представляет линию ликвидус, нижняя  $Ab'B$  - линию солидус. Из диаграммы следует, что выше линии  $Aa'B$  сплав, например, сплав Cu-Ni, состоит из однородного жидкого раствора, внутри контура  $Aa'Bb'$  из кристаллов твердого раствора и жидкой фазы, а ниже линии  $Ab'B$  - из одного твердого раствора.

**Правило отрезков**

С помощью правила отрезков на диаграмме определяют относительное количество каждой фазы и состав фаз.

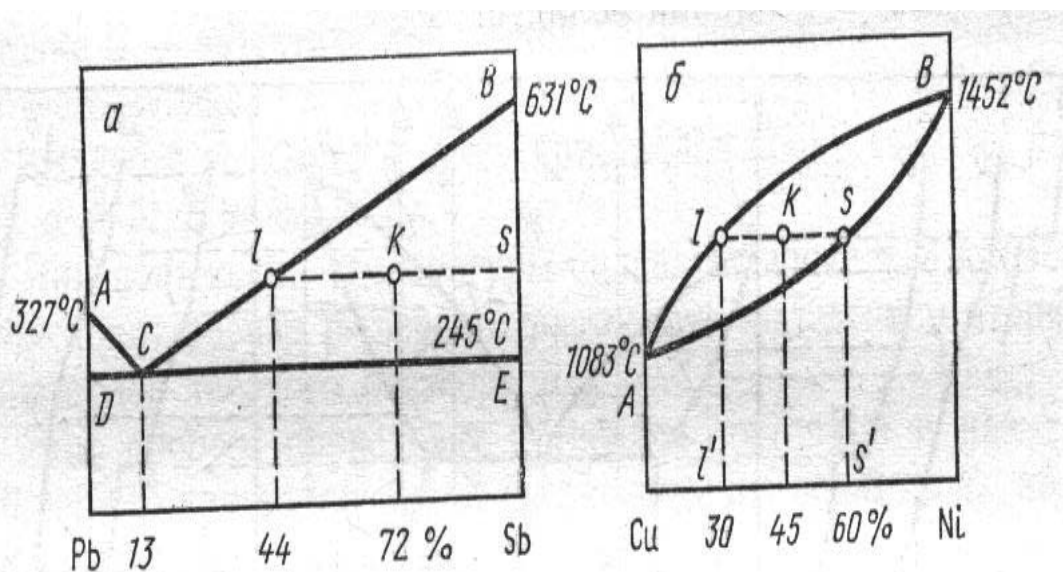


Рис. 10.5 Применение правила отрезков для сплавов, образующих механические смеси (а) и твердые растворы (б)

На рис. 10.5 приведены диаграммы состояния механической смеси и сплава с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Из рис. 10.5а следует, что в точке k сплав состоит из затвердевшего компонента и жидкой фазы.

Для определения соотношения фаз и их состава через точку k проводим горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими область на диаграмме. Проекция точек пересечения на ось концентраций  $l'$ ,  $s'$  показывают состав фаз (жидкая фаза содержит 44% Sb).

Отрезки горизонтальной линии между точкой k и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз:

$$Q_s \cdot sk = Q_l \cdot lk; \quad Q_s / Q_l = lk / sk,$$

где  $Q_s$ ,  $Q_l$  - количество твердой и жидкой фаз.

Для определения отношения какой-либо фазы (например, твердой  $Q_s$ ) ко всему количеству сплава  $Q_{s+1}$  используется выражение

$$Q_s / Q_{s+1} = lk / sl,$$

где  $sl$  - вся длина горизонтальной линии.

Таким же образом определяется соотношение и состав фаз для сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии (рис. 10.5б). При температуре и концентрации, отвечающим т. k, сплав состоит из кристаллов твердого раствора и жидкой фазы. Для определения состава жидкой фазы через т. k проводится горизонталь до пересечения с линиями ликвидус и солидус, а проекции точек  $l'$  и  $s'$  на ось концентраций показывают состав жидкой и твердых фаз. Соотношение фаз определяется по правилу отрезков:

$$Q_l / Q_s = sk / lk, \quad \text{или} \quad Q_s / Q_{s+1} = lk / sl.$$

Правило отрезков может использоваться не только для изучения процесса кристаллизации сплавов, но и для исследования процессов, происходящих в твердом состоянии. Оно применимо ко всем двухфазным сплавам независимо от их агрегатного состояния.

Отсюда следует, что при охлаждении состав жидкой фазы меняется по линии ликвидус, твердой фазы - по линии солидус.

Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.



Компоненты: А, В. Фазы: жидкость L, твердые растворы  $\alpha$ - и  $\beta$ -. Оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно в твердом и не образуют химических соединений. При этом ограниченная взаимная растворимость в твердом состоянии может меняться с изменением температуры (рис. 10.6).

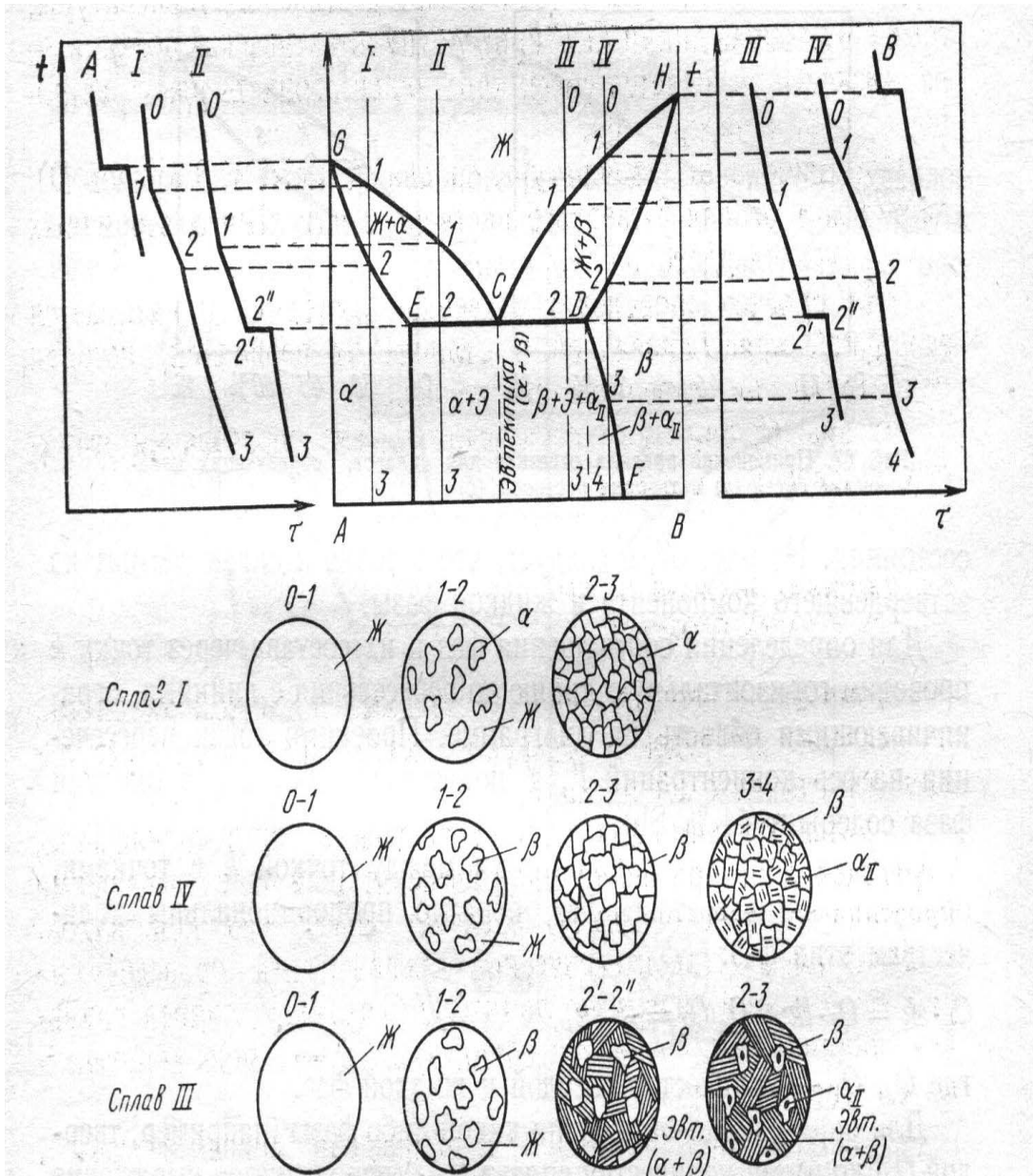


Рис. 10.6 Диаграмма состояния, кривые охлаждения и схемы образования структур сплавов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии

При медленном охлаждении сплавов и высокой степени диффузии вторичная фаза выделяется по границам зерен, образуя сетку. Ускоренное охлаждение не дает развиваться диффузии и вторичные фазы выделяются внутри зерен в виде дисперсных включений. Этот тип диаграмм очень важен в практическом отношении, так как входит в состав сложных диаграмм таких широко распространенных промышленных сплавов, как Fe-C, Al-Cu и др. Выше линии GCH (линия ликвидус) на диаграмме расположена область однородного

жидкого раствора. Линия GECDH (линия солидус) соответствует температурам конца затвердевания.

Линия ECD называется линией эвтектического превращения, а точка C - эвтектической точкой. При достижении температуры, соответствующей линии ECD, происходит эвтектическая реакция - из жидкости выделяется смесь кристаллов обоих твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$ :  $L \leftrightarrow \alpha_E + \beta_D$ .

При понижении температуры сплава IV ниже  $t_3$  кривой DF происходит распад твердого раствора с выделением вторичных кристаллов твердого раствора.

Этот процесс происходит в твердом состоянии и называется вторичной кристаллизацией в отличие от первичной, которая происходит при затвердевании сплавов.

На рис. 10.6 приведена последовательность образования структур сплавов I, IV и III.

Диаграмма состояния сплавов с перитектическим превращением

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограничено в твердом и образуют механические смеси в результате перитектической реакции.

Перитектическим называется превращение, когда жидкая фаза, взаимодействуя при постоянной температуре с ранее выпавшими кристаллами твердой фазы, образует новый вид кристаллов.

Диаграмма с перитектическим превращением приведена на рис. 10.7.

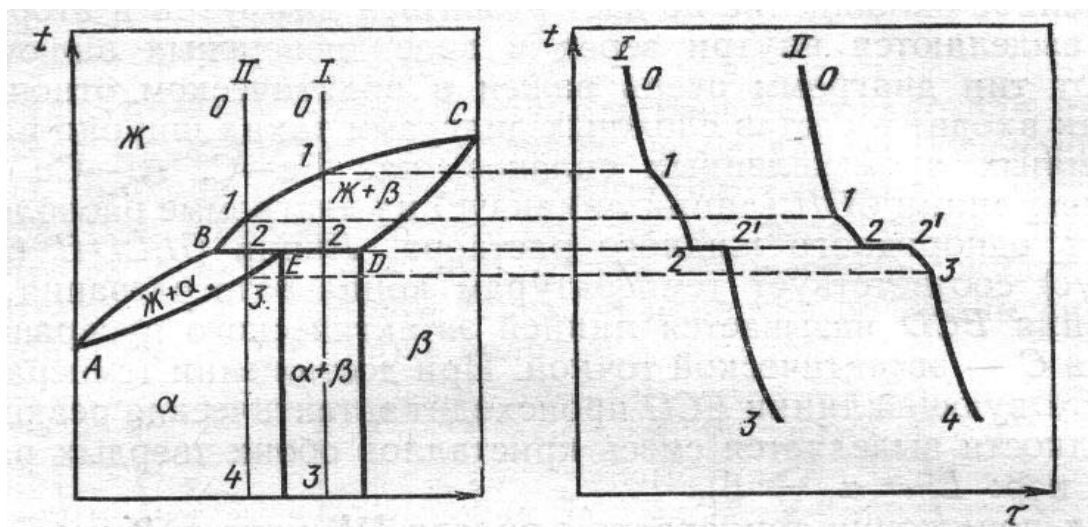


Рис. 10.7 Диаграмма состояния и кривые охлаждения сплавов с перитектикой

На этой диаграмме линия ABC является линией ликвидус, линия AEC - линией солидус, BED - линия перитектического превращения.

Рассмотрим кристаллизацию и охлаждение сплава состава I. В точке 1 из жидкости выпадают кристаллы  $\beta$ - твердого раствора. По достижении линии перитектического превращения состав кристаллов  $\beta$  соответствует точке D, жидкости - точке B. В результате взаимодействия жидкой и твердой фаз образуется третья фаза  $\alpha$ , состав которой соответствует точке E. Механизм образования  $\alpha$ - фазы можно представить схемой  $Ж_B + \beta_D \rightarrow \alpha_E$ . Это и есть перитектическое превращение.

В сплавах состава II при температуре перитектического превращения количество жидкой

фазы больше, чем необходимо для образования кристаллов  $\alpha$ -фазы состава, соответствующего точке E. Оставшаяся в избытке жидкая фаза в интервале температур 2-3 кристаллизуется в  $\alpha$ -фазу.

Диаграмма состояния сплавов, образующих химические соединения.

Химическое соединение характеризуется строго определенным соотношением компонентов, что отображается на диаграмме состояния вертикальной линией, пересекающей ось концентраций в точке, отвечающей соотношению компонентов в химическом соединении (рис. 10.8).

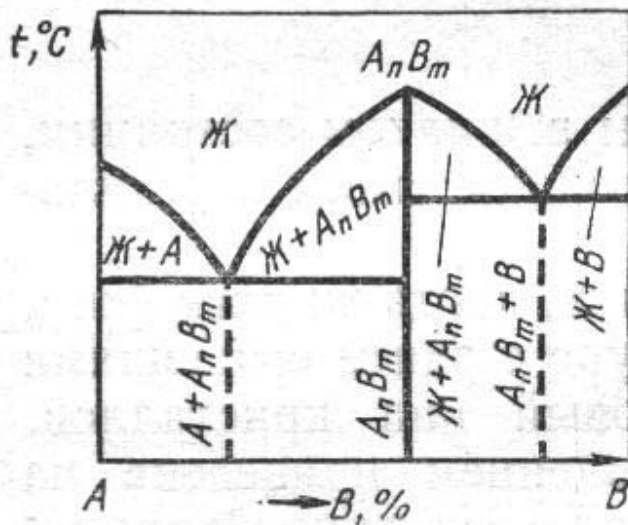


Рис. 10.8 Диаграмма состояния с устойчивым химическим соединением

При образовании в сплаве химических соединений они играют роль самостоятельного компонента, разделяя общую диаграмму состояния на ряд отдельных диаграмм. Это объясняется тем, что химическое соединение отличается от образующих его компонентов кристаллической решеткой, свойствами и температурой плавления.

Химические соединения могут быть устойчивыми и неустойчивыми. Химическое соединение устойчиво, если его можно нагреть без разложения до расплавления, и неустойчиво, если при нагреве оно разлагается. На рис. 10.8 приведена диаграмма с устойчивым соединением.

Диаграмма состояния сплавов, испытывающих полиморфные превращения.

Если хотя бы один из компонентов обладает полиморфизмом, то на диаграмме наблюдаются превращения в твердом состоянии. Такими компонентами являются Fe, Ti, Sn, Co, Mn и др. Верхняя часть диаграммы с полиморфными превращениями характеризует первичную

кристаллизацию, нижняя - вторичную.

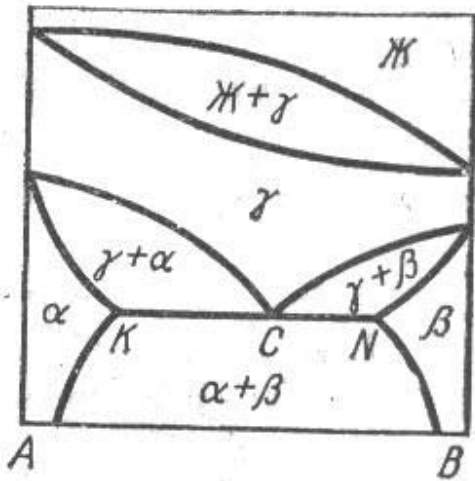


Рис. 10.9 Диаграмма состояния с полиморфными превращениями

На диаграмме рис. 10.9 компоненты испытывают полиморфные превращения, причем низкотемпературная модификация дает ограниченные твердые растворы. При температуре, соответствующей горизонтальной линии КСН, происходит распад  $\gamma$ -твердого раствора с одновременным выделением  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз:  $\gamma_C = \leftrightarrow \alpha_K + \beta_N$ . Превращение происходит аналогично кристаллизации эвтектики, но не из жидкости, а из твердого раствора. Это превращение, происходящее в твердом состоянии, называют эвтектоидным, а полученную механическую смесь - эвтектоидом.

Характер образующихся фаз определяет свойства сплава и обусловлен видом диаграммы состояния. Между свойствами сплавов и диаграммами состояния существует определенная связь (рис. 10.10).



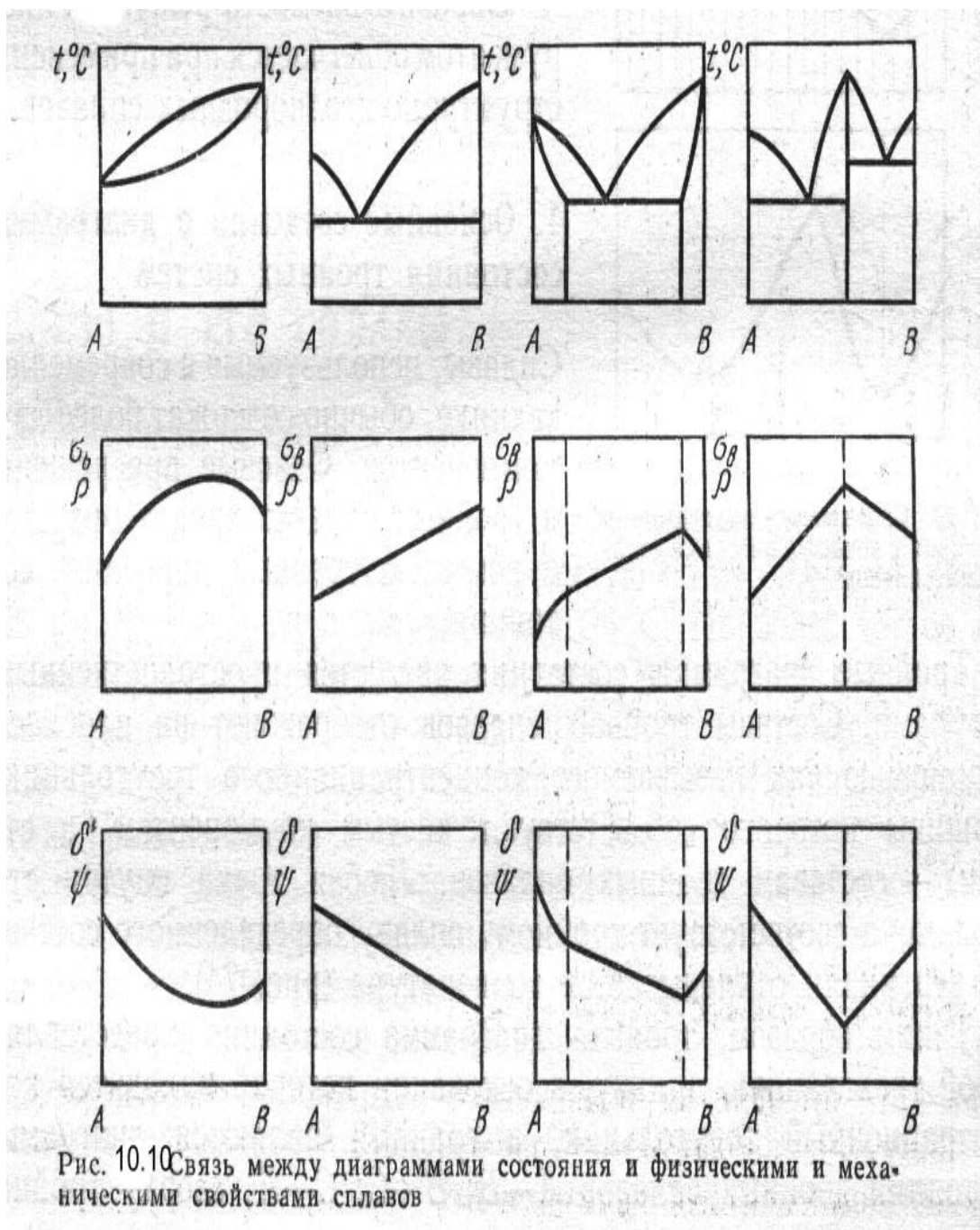
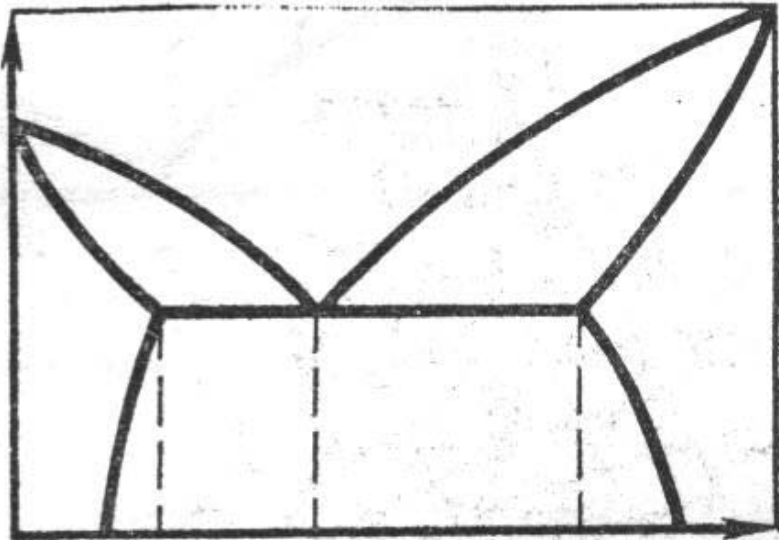


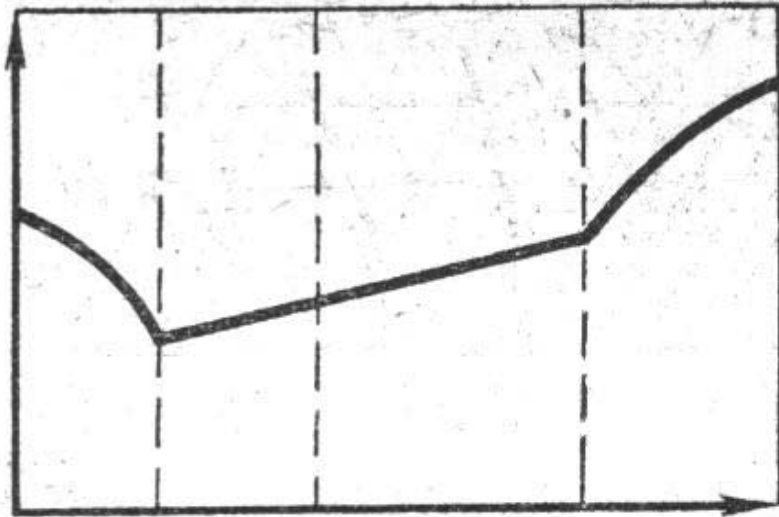
Рис. 10.10 Связь между диаграммами состояния и физическими и механическими свойствами сплавов

В случае образования механических смесей свойства сплавов (твёрдость, электросопротивление и др.) меняются по линейному закону (аддитивно). При образовании твёрдых растворов свойства резко отличаются от свойств компонентов. Свойства меняются по криволинейному закону с максимумом и минимумом. Диаграммы с химическим соединением дают характерный перелом (сингулярную точку) на кривой свойств. Существует также связь между видом диаграммы и технологическими свойствами (рис. 10.11).

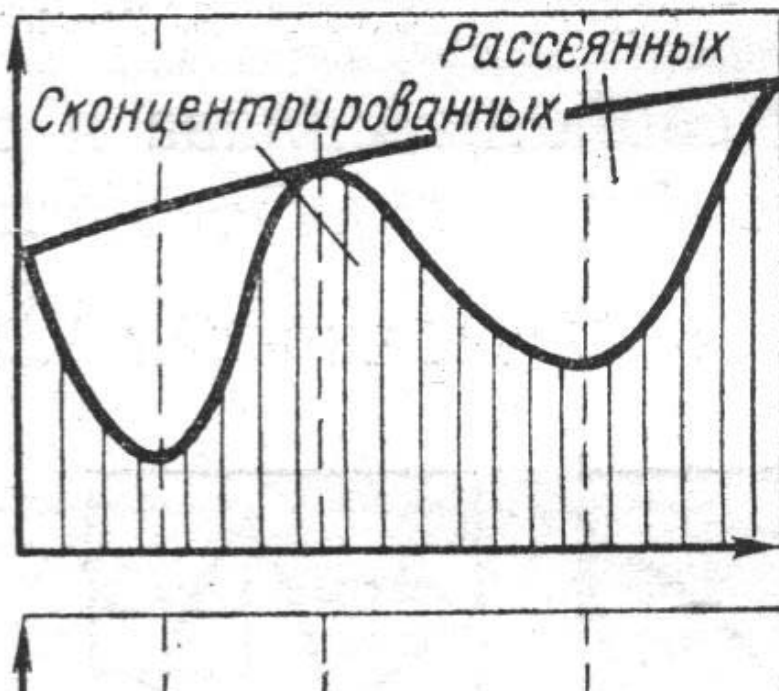
$t, ^\circ\text{C}$



Деформируемость при нагреве



Объем лишней порты



Сплавы эвтектического состава имеют хорошие литейные свойства: низкую температуру затвердевания, хорошую жидкотекучесть и дают усадку в виде концентрированной усадочной раковины.

Обработке давлением лучше поддаются однофазные сплавы - чистые металлы или однородные твердые растворы. Пластичность падает при появлении в структуре эвтектики. Обрабатываемость режущим инструментом облегчается при применении структурно неоднородных сплавов.

Диаграмма состояния системы железо-углерод.

Сплавы на основе железа, в первую очередь железоуглеродистые сплавы - стали и чугуны, являются важнейшими материалами в технике. Диаграмма состояния железо-углерод является основой для выбора режимов термических процессов обработки сталей и чугунов. Важнейшими работами по построению диаграммы железо-углерод являются работы Ф.Осмонда (Франция), Р.Аустена (Англия), А.А.Байкова, Н.Т.Гудцова (Россия). Первый вариант диаграммы был построен в 1879 г. Маннесманом. Более содержательной, хотя не полной, была диаграмма, построенная Аустеном в конце XIX века. К началу 20-х годов XX века диаграмма приобрела вид, близкий к современному. Уточнение диаграммы продолжается и в настоящее время.

Железо с углеродом образует ряд химических соединений:  $Fe_3C$ ,  $FeC$  - карбидов. Как было указано ранее при рассмотрении диаграмм с химическими соединениями, последние могут рассматриваться как самостоятельные компоненты. Так поступают и при рассмотрении диаграммы Fe-C, где один компонент - железо, другой - химическое соединение  $Fe_3C$  (цементит) с содержанием углерода 6,67%.

Таким образом, диаграмма железо-углерод охватывает ограниченный участок сплавов с концентрацией углерода от 0 до 6,67%. Практически этого достаточно, т.к. в существующих сплавах железа с углеродом содержание углерода не превышает этого значения.

Компоненты и фазы диаграммы.

Железо - серебристо-светлый металл, принадлежащий к VIII группе периодической системы, атомная масса 55,85. Плотность 7,86 г/см.куб. Температура плавления  $1539 \pm 5$  °С. Наиболее чистое лабораторное железо содержит не более  $10^{-4}\%$  примесей, техническое железо - около 0,1-0,15% примесей. Прочность технического железа невелика  $\sigma_b = 250$  МПа при довольно высокой пластичности  $\delta = 50\%$ ,  $\psi = 80\%$ .

Железо в твердом состоянии может находиться в двух полиморфных модификациях: объемноцентрированного и гранецентрированного куба. В интервале температур 910-1392 °С меньшую свободную энергию и большую стабильность имеет  $\gamma$ -железо с кристаллической решеткой ГЦК. Ниже 910 и выше 1392 °С устойчиво  $\alpha$ -железо с ОЦК-решеткой.

Высокотемпературную модификацию  $\alpha$ -железо с кристаллической решеткой ГЦК. Ниже 910 и выше 1392 °С устойчиво -железа иногда называют  $\delta$ -железом, хотя оно не представляет



собой новой кристаллической формы.

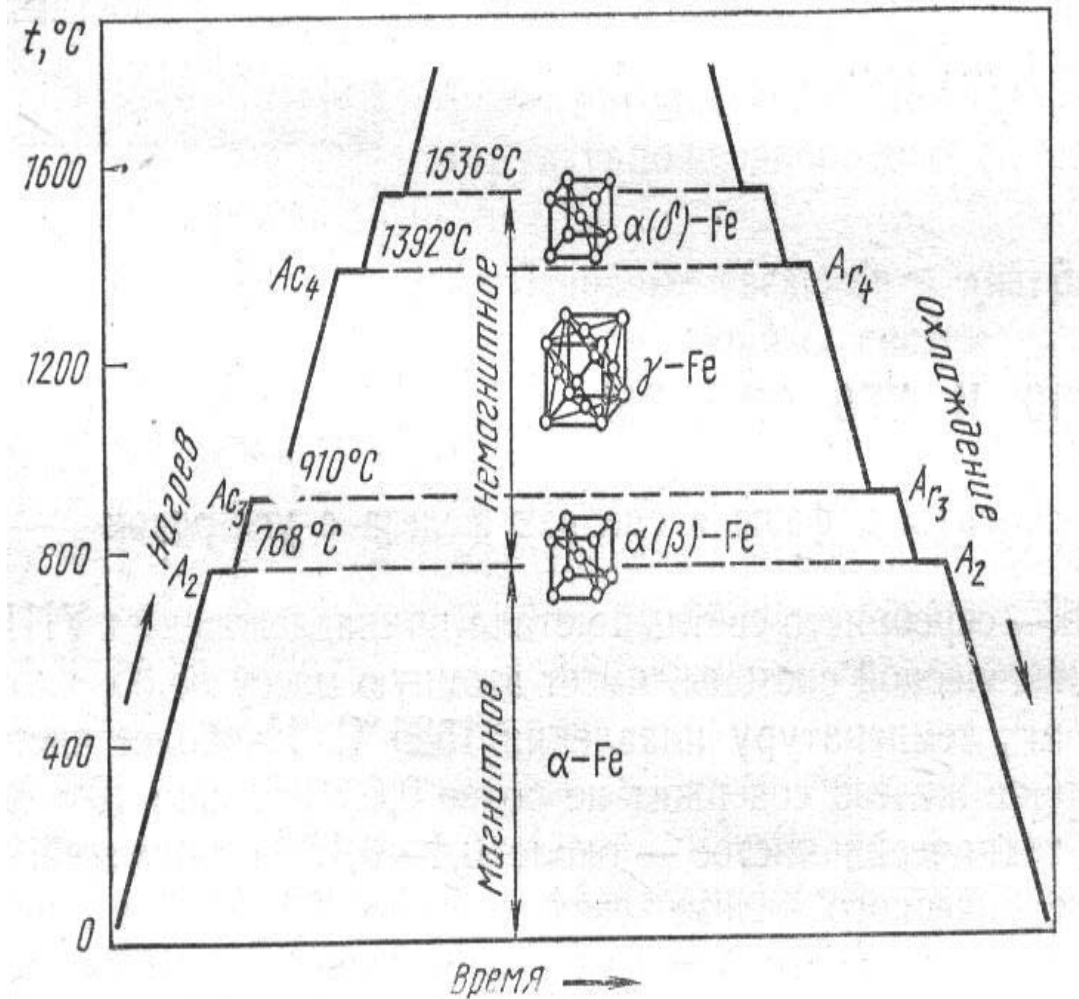


Рис. 10.12 Кривая нагрева—охлаждения железа

Кривая охлаждения железа фиксирует два полиморфных и одно магнитное превращение (рис. 10.12). При магнитном превращении температурная остановка при 768 °С связана не с перестройкой кристаллической решетки и перекристаллизацией, а с внутриатомными изменениями внешних и внутренних электронных оболочек, которые и приводят к изменениям магнитных свойств.

Углерод принадлежит к IV группе периодической системы. Углерод встречается в природе в двух модификациях: в форме алмаза и в форме графита. Атомная масса углерода 12.

Плотность графита 2,25 г/см.куб., температура плавления 3500 °С. Графит имеет гексагональную слоистую кристаллическую решетку. Графит - мягкий материал и обладает низкой прочностью. Прочность графита с увеличением температуры аномально растет. При 2500 °С графит прочнее всех тугоплавких металлов.

Углерод образует с железом твердые растворы внедрения. Растворимость углерода в железе зависит от его кристаллической формы.

Диаметр поры кристаллической решетки ОЦК значительно меньше, чем решетки ГЦК.

Поэтому  $\alpha$ -железо способно растворять углерод в малом количестве, а растворимость

углерода в  $\gamma$ -железе существенно больше.

В системе железо-углерод возможно присутствие следующих фаз: жидкой фазы, твердых растворов феррита и аустенита, химического соединения цементита и графита.

Феррит (Ф) является твердым раствором внедрения углерода в  $\alpha$ -железе, обозначается  $Fe_{\alpha}(C)$ . При 727 °С наблюдается максимальная растворимость углерода в феррите - 0,02%. При +20 °С в феррите растворяется около 0,006% С. Свойства феррита близки к свойствам чистого железа.

Аустенит (А) - твердый раствор внедрения углерода в  $\gamma$ -железе, обозначается  $Fe_{\gamma}(C)$ . При 1147 °С аустенит может содержать 2,14% С, при 727 °С - 0,8% С.

И в феррите, и в аустените могут растворяться многие легирующие элементы, образуя твердые растворы замещения и резко изменяя их свойства. Легирование может также менять температурные границы существования этих фаз.

Цементит (Ц) - карбид железа  $Fe_3C$ . Содержит 6,67% С. Температура плавления 1252 °С.

Обладает очень высокой твердостью (около 800 НВ), легко царапает стекло. Цементит очень хрупок, имеет почти нулевую пластичность, имеет сложную ромбическую решетку с плотной упаковкой атомов. При нагреве цементит распадается.

Железо-цементит - метастабильная система. Цементит термодинамически менее устойчивая фаза по сравнению с графитом, но кинетически образование цементита более вероятно.

Поэтому диаграмму состояния железо-цементит называют метастабильной диаграммой, а диаграмму железо-графит - стабильной. Диаграмма состояния железо-цементит приведена на рис. 10.13.

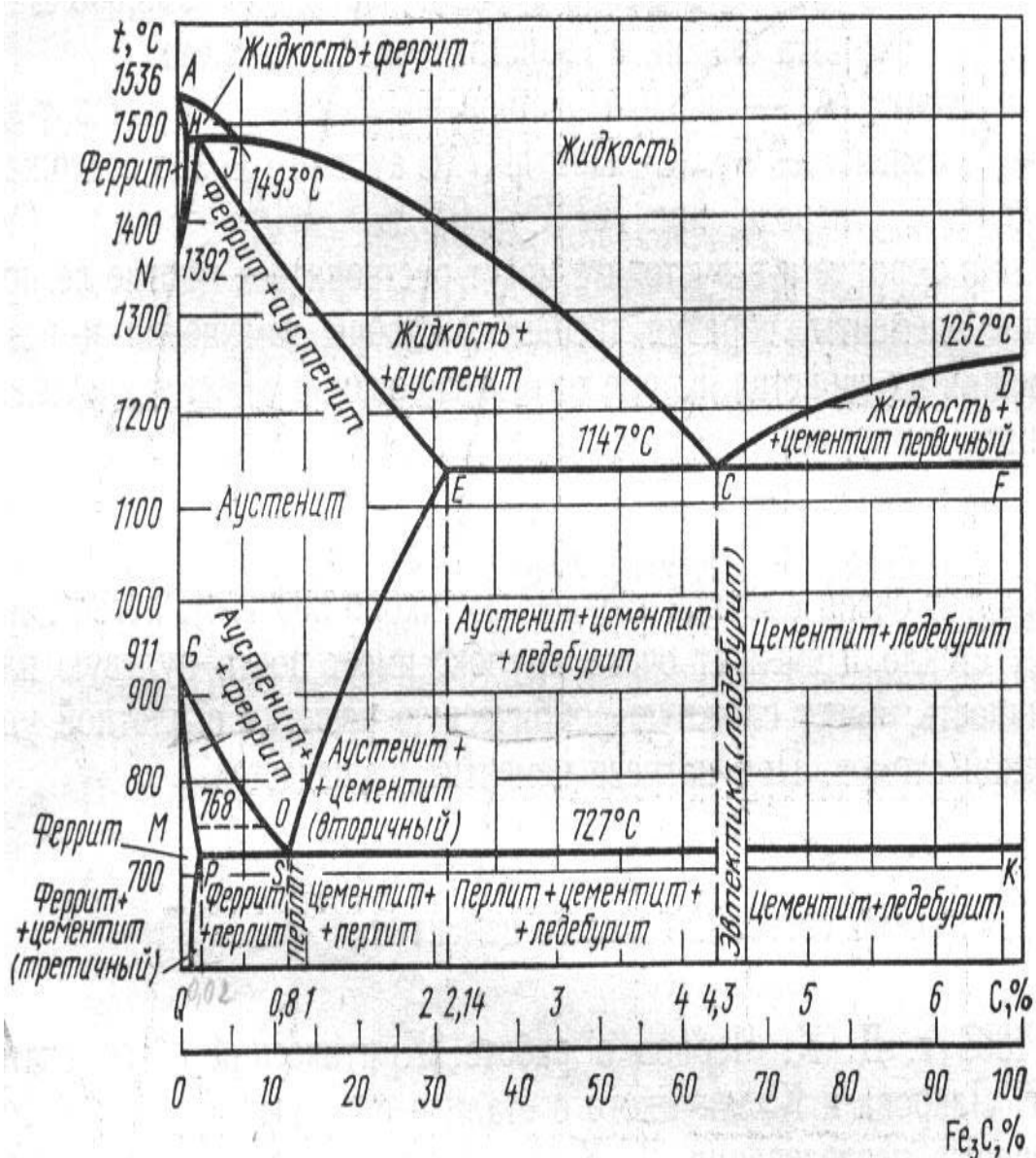


Рис.10.13 Диаграмма состояния Fe—Fe<sub>3</sub>C

На диаграмме Fe-Fe<sub>3</sub>C имеется 8 однофазных участков: на левой оси ординат отрезок AN соответствует  $\alpha(\delta)$ -железу, отрезок NG -  $\gamma$ -железу, отрезок ниже точки G  $\alpha'$ -железу. Правая ордината DFKL соответствует цементиту (Ц). Область выше линии ликвидус ABCD соответствует жидкому состоянию Ж. В области АНН твердый раствор углерода в  $\alpha'$ -железе - феррит (Ф), иногда обозначают  $\delta'$ -твердый раствор. В области NJESG твердый раствор углерода в  $\gamma$ -железе - аустенит (А). В области GPO твердый раствор углерода в  $\gamma$ -железе - феррит (Ф).

При 1499 °C  $Ж_{B(0,5)} + Ф_{H(0,1)} \leftrightarrow A_{J(0,16)}$  имеет место перитектическое превращение.

При 1147 °C (линия ECF)  $Ж_{C(4,3)} \rightarrow Э (A_{E(2,14)} + Ц_{F(6,67)})$  - эвтектическое превращение. В результате эвтектического превращения образуется эвтектическая смесь аустенита и цементита, которая

называется ледебуритом (Л).

При  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$  (линия PSK)  $A_{S(0,8)} \rightarrow (\Phi_{P(0,02)} + \text{Ц}_{K(6,67)})$  имеет место эвтектоидное превращение. В результате этого превращения образуется эвтектоидная смесь феррита и цементита, называемая перлитом (П).

Линия ABCD является линией ликвидус и по этой линии изменяется состав жидкой фазы при кристаллизации сплавов. Линия AHJECF - линия солидус, в соответствии с которой изменяется состав кристаллизующейся фазы. Линии HN и JN показывают температуры начала и конца перекристаллизации феррита (Ф) в аустенит (А). В соответствии с этими линиями изменяется состав феррита (HN) и аустенита (JN) при изменении температуры сплава. Линия GS характеризует температуру начала, линия GP - конца превращения аустенита в феррит. В соответствии с этими линиями изменяется состав аустенита (GS) и феррита (GP) при изменении температуры сплава. Линии JE и ES характеризуют предельную растворимость углерода в аустените в зависимости от температуры. Как уже отмечалось, при температурах линий HJB происходит перитектическое, ECF - эвтектическое, PSK - эвтектоидное превращения.

Схемы кривых охлаждения и фазовых состояний для для типовых сплавов приведены на рис. 10.14.

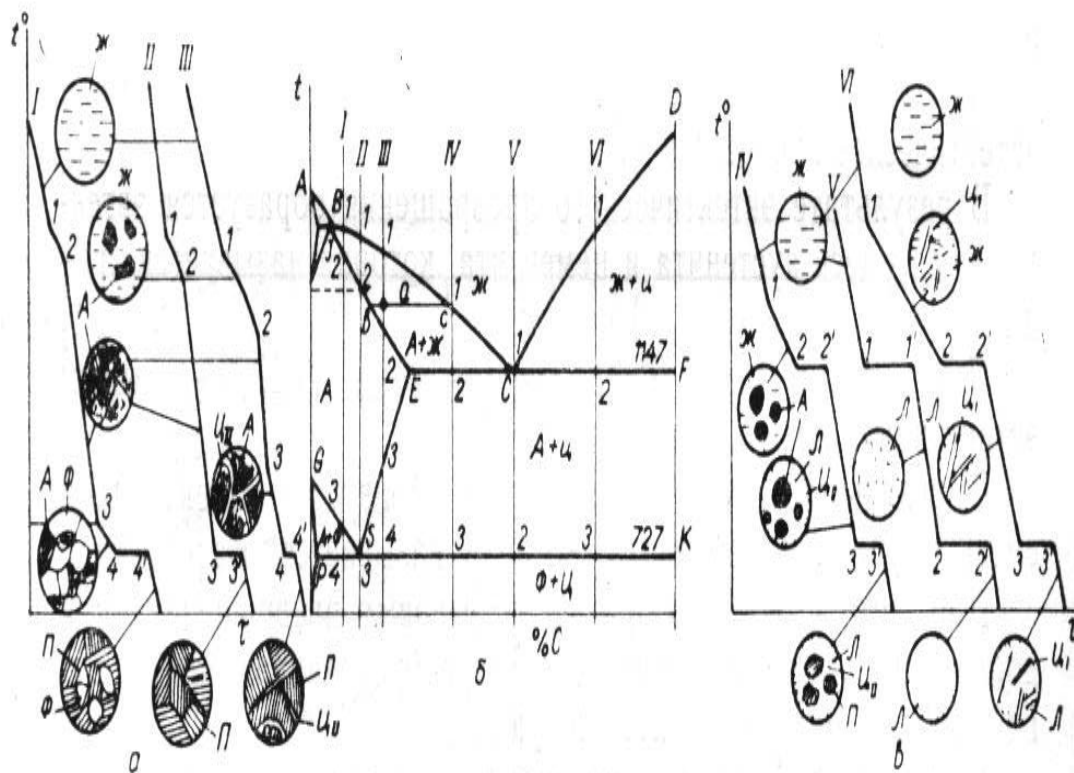


Рис. 10.14 Разбор процессов кристаллизации и структурообразования типовых сплавов железо-углерод: а — диаграмма состояния Fe—Fe<sub>3</sub>C; б — кривые охлаждения и структуры сталей; в — кривые охлаждения и структуры белых чугунов (схемы)

У сплавов с низким содержанием углерода ( $C < 0,05\%$ ) при охлаждении ниже  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$  по



границам ферритных зерен выделяется третичный цементит ЦШ, т.к. растворимость углерода в феррите понижается по линии PQ.

Сплав I.  $C \sim 0,5\%$ . Доэвтектоидный сплав. Кристаллизация начинается при температуре точки 1 выделением из жидкости кристаллов аустенита. Кристаллизация заканчивается при температуре точки 2. От точки 2 до точки 3 охлаждается аустенит. При температуре 3 из аустенита начинает выделяться феррит, при этом состав аустенита изменяется по линии GS, феррита - GP. Все доэвтектоидные сплавы состава  $0,02 < C < 0,8$  имеют структуру, состоящую из феррита и перлита, причем количество феррита и перлита будет зависеть от состава сплава.

Сплав II.  $C = 0,8\%$ . Эвтектоидный сплав. Кристаллизация жидкости происходит в интервале температур 1-2. Кристаллизуется аустенит, его состав меняется по линии солидус JE. При температуре 3 происходит эвтектоидное превращение аустенита в перлит:  $A \rightarrow \Phi + \Psi$  (перлит). Перлит состоит из чередующихся пластин ферритных и цементитных кристаллов (что видно при большом увеличении). При определенной обработке пластинчатый перлит может быть превращен в зернистый.

Сплав III.  $C \sim 1,2\%$ . Заэвтектоидный сплав. Типичная микроструктура заэвтектоидных сплавов состоит из перлита и вторичного цементита вокруг кристаллов перлита.

Сплав V.  $C = 4,3\%$ . Это эвтектический сплав. Структура состоит из ледебурита.

Сплав IV.  $4,3 > C > 2,14\%$  - доэвтектический сплав. При температуре  $727^\circ\text{C}$  аустенит превращается в перлит, структура сплава состоит из перлита, ледебурита и вторичного цементита П+Л+Цш.

Сплав VI.  $6,7 > C > 4,3\%$ . Заэвтектический сплав. В интервале 1-2 у этого сплава кристаллизуется цементит. Состав жидкой фазы изменяется по линии DC и при  $1147^\circ\text{C}$  (точка 2) жидкость имеет эвтектический состав и кристаллизуется в ледебурит. При  $727^\circ\text{C}$  аустенит ледебурита превращается в перлит. Окончательная структура сплава: цементит и ледебурит Ц+Л. Фазовый состав сплава Ф+Ц.

Железоуглеродистые сплавы можно разделить на две группы: 1) сплавы с содержанием углерода до  $2,14\%$  не имеют в структуре эвтектики-ледебурита, 2) у сплавов с содержанием углерода выше  $2,14\%$  в структуре имеется ледебуритная структурная составляющая. Отсутствие в структуре сплавов с  $C < 2,14\%$  хрупкой эвтектики делает сплавы ковкими и пластичными, что является характерной особенностью сталей. В то же время наличие легкоплавкого ледебурита в сплавах повышает литейные свойства - сплавы с  $C > 2,14\%$  называются чугунами.

Чугуны, кристаллизующиеся в соответствии с диаграммой Fe-Fe<sub>3</sub>C, отличаются высокой хрупкостью. Цвет излома их серебристо-белый. Такие чугуны называют белыми чугунами, в отличие от серых, ковких и высокопрочных чугунов, в структуре которых углерод в основном находится в виде графитовой фазы.

Как видно из диаграммы Fe-Fe<sub>3</sub>C, фазовый состав сталей и чугунов при нормальной температуре один и тот же Ф+Ц. Но свойства сплавов очень сильно различаются, отсюда вывод: основным фактором, определяющим свойства сплавов железо-углерод, является их структура.

По количеству углерода и структуре стали подразделяют на:

- 1) доэвтектоидные  $0,02 < C < 0,8$  со структурой П+Ф
- 2) эвтектоидные  $C = 0,8\%$ . Структура П
- 3) заэвтектоидные  $0,8 < C < 2,14\%$ . Структура П+Цш

По количеству углерода и структуре белые чугуны подразделяют на:

- 1) доэвтектические  $2,14 < C < 4,3\%$  со структурой П+Л+Цш
- 2) эвтектические  $C = 4,3\%$  - структура Л

3) заэвтектические  $4,3 < C < 6,67\%$ . Структура Л+Цп

Многокомпонентные системы

Помимо двойных сплавов в технике применяются сплавы более сложного состава, диаграммы состояния которых несравнимо более сложны.

Фазовые превращения в тройных сплавах характеризуются с помощью тройных диаграмм состояния.

Тройные диаграммы являются пространственными фигурами. Составы тройных сплавов отображают на плоскости с помощью так называемого концентрационного треугольника, вершины которого соответствуют чистым компонентам, а стороны - составам двойных сплавов. Любая точка внутри треугольника соответствует тройному сплаву определенного состава. По вертикали откладывается температура.

Таким образом, тройная диаграмма состояния представляет собой трехгранную призму, в основании которой находится концентрационный треугольник, а гранями являются диаграммы состояния двойных сплавов А-В, В-С, С-А, сверху тройная диаграмма ограничена сложной поверхностью ликвидус, примыкающей к линиям ликвидус двойных сплавов.

Применение пространственных диаграмм сложно и недостаточно наглядно. Поэтому обычно на концентрационный треугольник наносят линии, соответствующие одинаковым температурам - изотермы.

## Лекция 11. Диффузия в твердых телах

Законы диффузии. Коэффициенты диффузии. Основные механизмы процесса диффузии

Диффузионные процессы оказывают существенное влияние на строение металлов и на процессы фазовых превращений.

Диффузия - это перемещение атомов, обусловленное их тепловым движением в жидкой или твердой фазе, на расстояние больше периода решетки. Элементарный акт диффузии состоит в скачкообразном перемещении атома на расстояние, соизмеримое с периодом решетки.

Различают два вида диффузионного перемещения атомов в металлах: а) самодиффузия, когда происходит перемещение атомов основного металла в собственной кристаллической решетке, б) гетеродиффузия, когда происходит перемещение инородных (растворенных) атомов в чужой кристаллической решетке.

В первом случае в результате хаотического теплового движения отдельные атомы основного металла время от времени меняют места в своей кристаллической решетке, совершая перескок из одного положения в другое. Этот процесс перемещения однородных атомов происходит непрерывно и хаотически по направлению и не изменяет концентрации.

Во втором случае перемещение инородных атомов происходит в направлении от мест высокой концентрации к местам низкой концентрации. Этот процесс совершается самопроизвольно, так как состояние с неравномерной концентрацией обладает большей свободной энергией, чем состояние с равномерным распределением растворенных атомов.

Рассмотрим механизмы диффузии.

В любом веществе происходит флуктуация тепловых колебаний, в результате которой отдельные атомы приобретают значительно большую энергию, чем средний уровень энергии атомов, характеризуемый температурой данного тела. Эти атомы могут покидать равновесные положения в узлах решетки и перемещаться в междоузлиях, оставляя места в узлах решетки незанятыми.

Атом, расположенный в междоузлии решетки, называется дислоцированным атомом, а узел в кристаллической решетке, не занятый атомом, называется вакансией. Для атомов вокруг вакансии или дислоцированного атома нарушается равномерность окружения атомами-соседями по сравнению с бездефектными участками решетки. В результате этого вокруг вакансии или вокруг дислоцированного атома возникает поле упругих искажений кристаллической решетки.

Гипотетический механизм гетеродиффузии, который аналогичен механизму самодиффузии, описан Я.И.Френкелем. Если по соседству с атомом А (рис. 11.1)



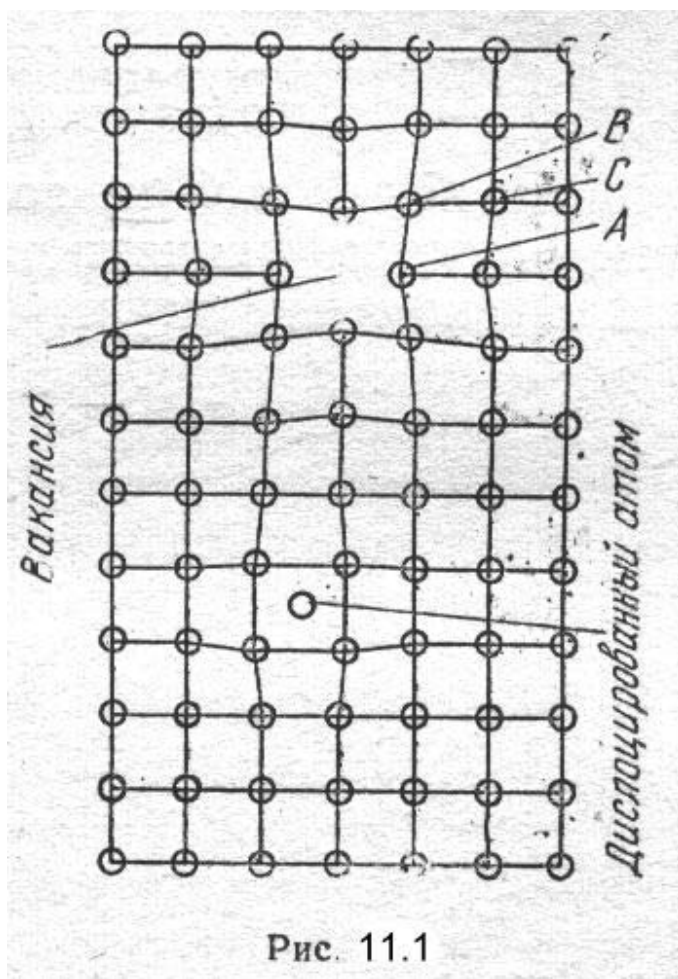


Рис. 11.1

имеется вакансия (дырка), то он может легко переместиться со своего места в дырку, на место атома А встанет атом В, на место атома В - атом С и т.д. Одновременно с перемещением атомов происходит как бы перемещение "дырки". Процесс гетеродиффузии удобнее описывать как перемещение инородных атомов, а процесс самодиффузии - как перемещение "дырок".

Для того, чтобы атом А перешел из своего исходного положения в соседнюю "дырку", он должен предварительно занять промежуточное положение в междоузлии. Работа, которая требуется для того, чтобы вырвать атом из регулярного положения, называется энергией активации и является важнейшей характеристикой способности атомов к перемещению. Величина эта не зависит от температуры, а определяется природой вещества.

Кроме "дырочного" механизма возможны и другие диффузионные процессы: перемещение дислоцированного атома из одного междоузлия в другие или обмен местами двух соседних атомов. "Дырочный" механизм осуществим наиболее легко. По расчетам самодиффузии меди энергия активации процесса для дырочного механизма 64 ккал/г-атом, перемещения дислоцированного атома 230 ккал/г-атом и при обменном механизме 400 ккал/г-атом. Поэтому диффузия реально протекает путем дырочного механизма, значение других способов перемещения ничтожно мало.

Влияние температуры, значительно ускоряющее диффузионные процессы, обусловлено тем, что с повышением температуры увеличиваются тепловые колебания и благодаря этому увеличивается число "дырок" в решетке.

Количественно процесс диффузии характеризуется т. наз. коэффициентом диффузии. Число диффундирующих атомов пропорционально концентрации. Аналогично результирующий поток  $J$  в заданный момент времени пропорционален градиенту концентрации:

$$J = -D \cdot dC/dx. \quad (11.1)$$

Константа  $D$  называется коэффициентом диффузии, а уравнение (11.1) известно как первый закон Фика. Знак минус в этом уравнении означает, что поток направлен по градиенту концентрации. Коэффициент диффузии равен количеству вещества, продиффундировавшего через площадку 1 кв.см в течение секунды при перепаде концентраций по обе стороны площадки, равном единице (0 и 100% вещества  $V$ ), и имеет размерность кв.см/с.

Зависимость  $D$  от температуры выражается уравнением

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}, \quad (11.2)$$

где  $D_0$  - экспериментально найденный коэффициент, зависящий от кристаллической решетки,  $e$  - основание натуральных логарифмов,

$Q$  - энергия активации,

$R$  - газовая постоянная,

$T$  - температура.

Так как  $R$  и  $Q$  не зависят от температуры, то для данного вещества коэффициент диффузии очень сильно зависит от температуры (рис. 11.2а), а в координатах  $\lg D$  и  $1/T$  эта зависимость изобразится прямой линией (рис. 11.2б).

Из уравнения (11.2) следует, что коэффициент диффузии веществ чрезвычайно сильно зависит от уровня энергии активации: чем больше  $Q$ , тем меньше  $D$ .

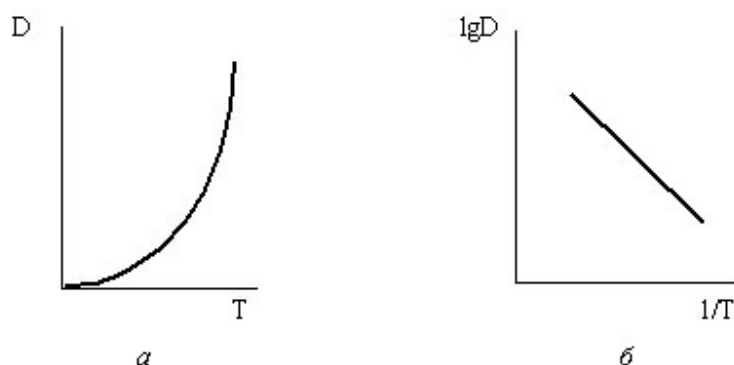


Рис. 11.2 – Зависимость коэффициента диффузии от температуры:  $D$  – коэффициент диффузии,  $T$  – абсолютная температура.

В твердых растворах внедрения процесс диффузии облегчается тем, что не требуется вывода атома (иона) растворителя в иррегулярное положение, поэтому энергия активации меньше, чем при образовании твердых растворов замещения. Например, при диффузии углерода в  $\gamma$ -железе  $Q \approx 30$  ккал/г-атом.

В случае диффузии металлов в

$\gamma$ -железе (растворы замещения)  $Q \approx 60$  ккал/г-атом.

Коэффициенты диффузии в этих случаях

различаются в тысячи и десятки тысяч раз. Так, для стали с 0,2% C при 1100 °C  $D = 6 \cdot 10^{-7}$  для

диффузии углерода и  $D = 6 \cdot 10^{-11}$  для диффузии молибдена.

Продолжительность процесса химико-термической обработки определяется требуемой глубиной диффузионного слоя. При постоянных параметрах процесса увеличение глубины слоя во времени подчиняется параболическому закону: чем больше толщина уже

имеющегося слоя, тем меньше он увеличивается за одинаковый отрезок времени. Некоторые особенности диффузии в металлах определяются их кристаллическим строением. Анизотропия свойств кристаллов проявляется и в отношении способности к диффузии. Диффузия меди в гексагональном цинке протекает в разных направлениях с различной скоростью: в плоскости базы быстрее, в направлении главной оси медленнее. В решетках с большой симметрией (кубических) диффузия зависит от ориентации незначительно. Границы зерен являются участками, в которых диффузионные процессы облегчены ввиду наличия в этих местах дефектов кристаллического строения. Если растворимость диффундирующего вещества в металле мала, то часто наблюдается преимущественная диффузия по границам зерен. В случае значительной растворимости диффундирующего элемента в основном металле роль пограничных слоев уменьшается. В момент фазовых превращений диффузия протекает быстрее. Концентрационные кривые. Эффект Киркендалла.

За исключением специальных случаев, диффузионный процесс в твердом теле не является стационарным, т.е. концентрация как функция расстояния зависит от времени. В некоторой точке в данный момент времени скорость изменения концентрации во времени  $\frac{\partial C}{\partial t}$  связана со второй производной градиента концентрации через коэффициент диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (11.3)$$

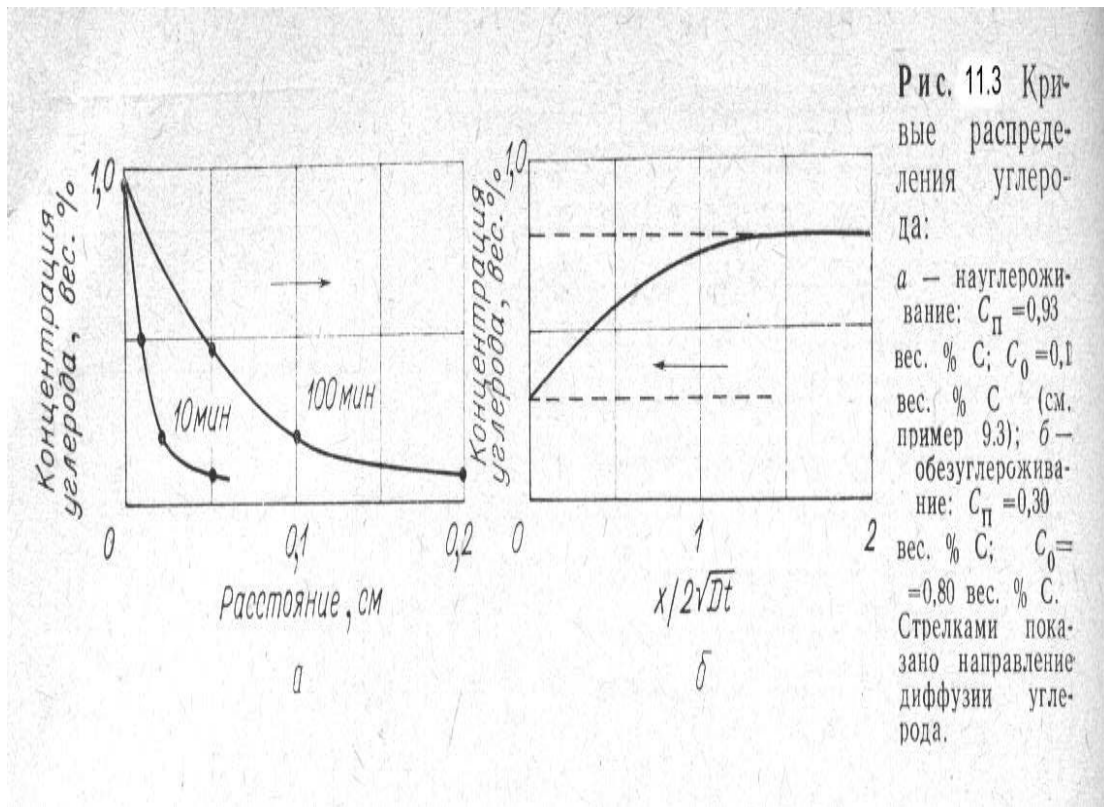
Это выражение - второй закон Фика, получено в предположении, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, и относится лишь к одномерной диффузии.

Решение уравнения (11.3) для специального случая бесконечного источника (или стока) при полубесконечной пластине (атомы диффундируют в пластину, которая вправо простирается до бесконечности), имеет вид

$$(C_p - C_x) / (C_p - C_0) = \operatorname{erf} (x / 2D^{1/2}t^{1/2}) \quad (11.4)$$

где  $C_p$  - концентрация на поверхности пластины,  $C_0$  - исходная концентрация в пластине,  $C_x$  - концентрация на расстоянии  $x$  от поверхности. Величина  $\operatorname{erf} (x / 2D^{1/2}t^{1/2})$  представляет собой функцию ошибок Гаусса, которая часто встречается при статистической обработке и применима для диффузионных расчетов, т.к. диффузия характеризуется случайными перемещениями атомов, поддающимися статистической обработке.

Решение уравнения (11.3) для бесконечного стока идентично, уравнение (11.4) остается справедливым. Однако концентрация на поверхности будет меньше исходной. Результаты решения приведены на рис. 11.3б.



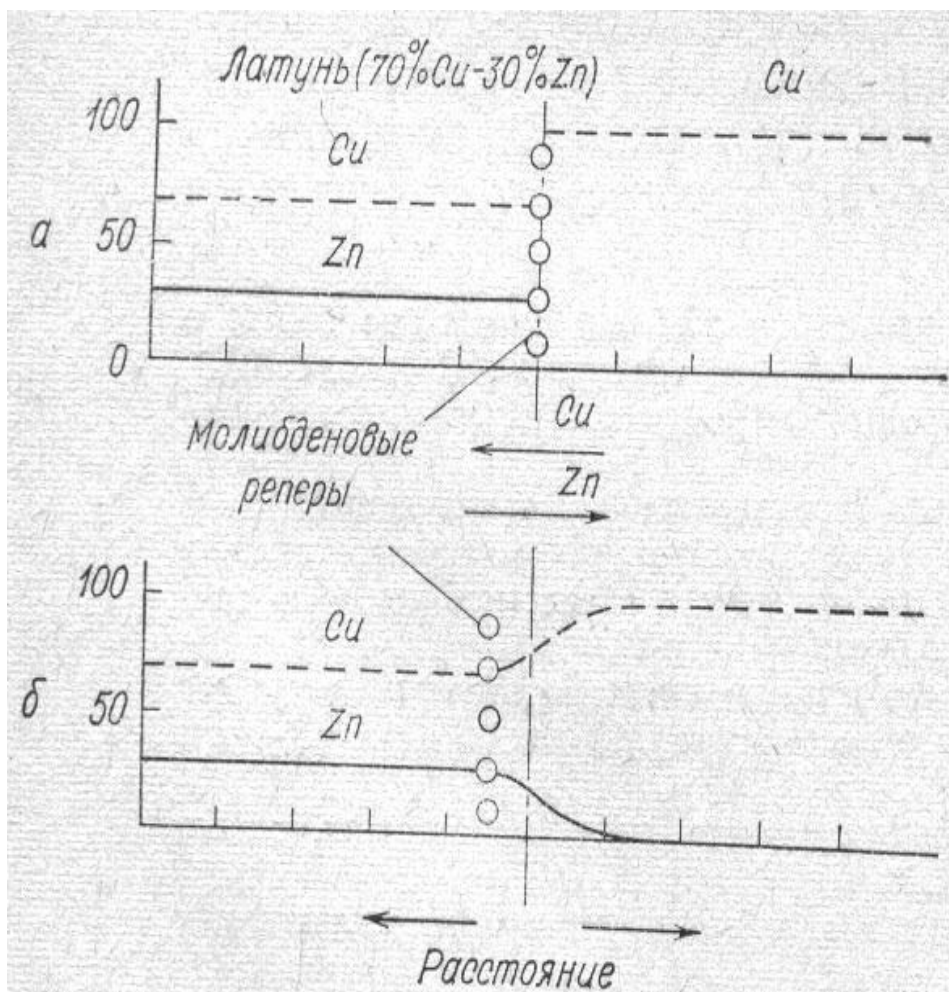
Здесь поверхность стали, содержащей 0,8% С, граничит со средой, имеющей такой же потенциал углерода, как и сталь, содержащая 0,3% С.

Одновременная диффузия А в В и В в А называется взаимной диффузией. Для такой диффузионной пары уравнение (11.3) приобретает вид

$$\frac{(C_x - C_{\text{ср}})}{(C_1 - C_{\text{ср}})} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1 D_2}}\right), \quad (11.5)$$

где  $C_{\text{ср}}$  равно среднему значению  $C_1$  и  $C_2$ . Обе кривые изменения концентрации симметричны относительно  $C_{\text{ср}}$ , если  $D_A = D_B$ .

Симметрия, о которой говорилось выше, нарушается при  $D_A > D_B$ . В этом случае атомы А легче перемещаются в одном направлении, чем атомы В в противоположном направлении. Впервые этот эффект был описан Киркендаллом, изучавшим диффузию при повышенной температуре с использованием инертных реперов из молибденовой проволоки, размещенных на исходной поверхности раздела системы медь-латунь. Т.к. в этом случае  $D_{\text{Zn}} > D_{\text{Cu}}$ , то число атомов цинка, движущихся в медь, превышает число атомов меди, движущихся в цинк. В итоге возникает результирующий поток атомов, направленный вправо за линию реперов (рис. 11.4).



**Рис. 11.4** Перемещение поверхности раздела.

Если взаимная диффузия несимметрична  $D_A \neq D_B$ , поверхность раздела смещается из исходного положения, отмеченного реперами из молибденовой проволоки: *а* — исходное положение; *б* — перемещение поверхности раздела в результате диффузии.

Эти избыточные атомы вызывают соответствующее смещение влево кристаллических плоскостей с реперами как единого целого. Таким образом, проволочные реперы оказываются расположенными в латуни слева от исходной поверхности раздела. Анализ движения реперов дает возможность определить разность между  $D_{Zn}$  и  $D_{Cu}$ . Если по тем или иным причинам смещение всей совокупности кристаллических плоскостей оказывается невозможным, то следствием неодинаковых скоростей диффузии явится образование пористости.

## Лекция 12. Основные виды термической обработки

Классификация видов термической обработки. Понятия отжига, закалки, отпуска, химико-термической обработки, механико-термической обработки. Изотермическое превращение аустенита

Термической обработкой называется совокупность операций нагрева, выдержки и охлаждения твердых металлических сплавов с целью получения заданных свойств за счет изменения внутреннего строения и структуры.

Термическая обработка - один из наиболее распространенных способов получения заданных свойств металла. Термическая обработка используется либо в качестве промежуточной операции для улучшения обрабатываемости давлением, резанием и т.д., либо как окончательная операция технологического процесса, обеспечивающая заданный уровень физико-механических свойств детали.

Основными факторами любого вида термической обработки являются температура и время, поэтому режим термообработки обычно представляют графиком в координатах

$t - \tau$  или  $t - \lg \tau$ , где  $t$  – температура,  $\tau$  – время.

В результате термической обработки в сплавах происходят структурные изменения.

Для определения режимов термообработки углеродистых сталей служит левый угол диаграммы состояния Fe-Fe<sub>3</sub>C, рассмотренной в лекции 11. Принято обозначать критические точки стали (температуры фазовых превращений при термообработке) буквой A по начальной букве французского слова arrêt - остановка. Критические точки определяются линиями PSK (A<sub>1</sub>), GS (A<sub>3</sub>), SE (A<sub>cm</sub>) диаграммы Fe-Fe<sub>3</sub>C (рис. 12.1). Критическая точка A<sub>1</sub>

лежит на линии PSK (727°C) и соответствует превращению  $P \leftrightarrow A$ . Точка A<sub>3</sub> соответствует началу выделения из аустенита или концу растворения в аустените феррита - линия GS. Температура линии SE обозначается A<sub>cm</sub> и соответствует началу выделения вторичного цементита при охлаждении или концу его растворения в аустените при нагреве.

Чтобы отличить критическую точку при нагреве от критической точки при охлаждении (поскольку они не совпадают вследствие теплового гистерезиса), в обозначения вводят дополнительные индексы: "с" в случае нагрева (от фр. chauffe - нагрев) - A<sub>c1</sub>, A<sub>c3</sub> и "r" в случае охлаждения (от фр. refroidissement - охлаждение) - A<sub>r1</sub>, A<sub>r3</sub>.

Легирование изменяет положение критических температур, поэтому необходимо учитывать влияние легирующих элементов.

Различают три основных вида термической обработки металлов: собственно термическую обработку, химико-термическую и термомеханическую обработку.

Собственно термическая обработка предусматривает только температурное воздействие на металл. При химико-термической обработке (ХТО) в результате взаимодействия с окружающей средой при нагреве меняется состав поверхностного слоя металла и происходит его насыщение различными химическими элементами. Термомеханическая обработка (ТМО) предусматривает изменение структуры металла как за счет термического, так и деформационного воздействия. При ТМО наклеп оказывает влияние на кинетику фазовых и



структурных превращений, сопровождающих термообработку.

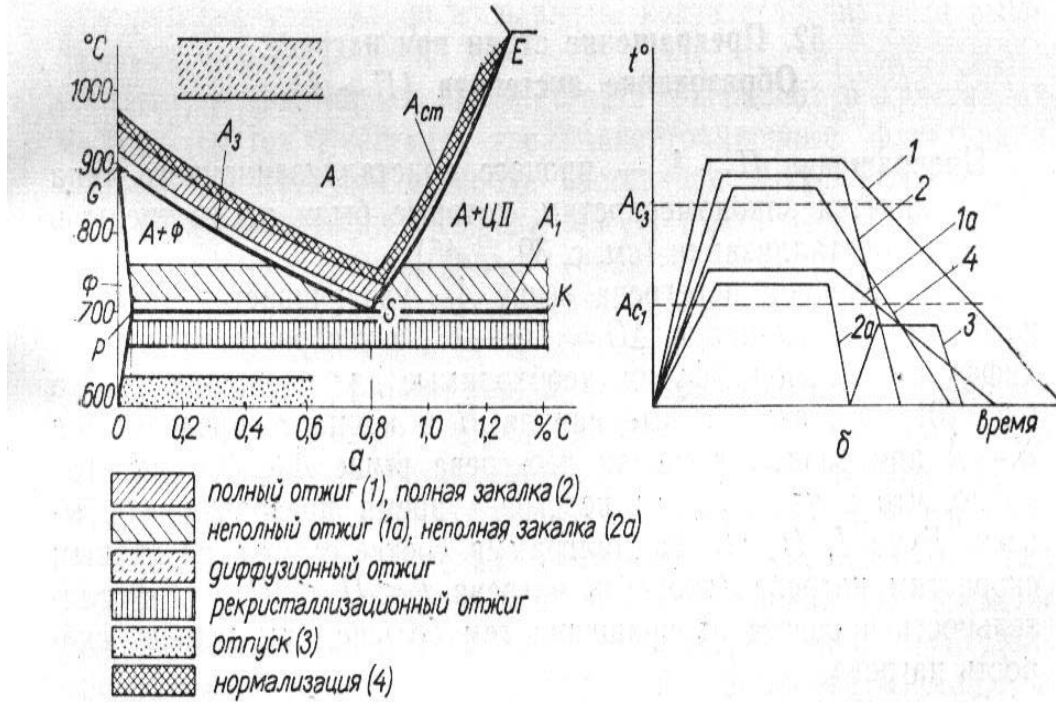


Рис. 12.1 Левый угол диаграммы состояния Fe—Fe<sub>3</sub>C и температурные области нагрева при термической обработке сталей (а). Схема режимов отжига, закалки, отпуска и нормализации сталей (б)

По классификации А.А.Бочвара (рис. 12.1) различают следующие виды термической обработки стали (собственно термической обработки):

I группа. Отжиг первого рода. К этой группе относится рекристаллизационный отжиг, а также диффузионный отжиг для уменьшения дендритной ликвации стальных слитков и отливок.

II группа. Отжиг второго рода (с фазовыми превращениями). Применяется для получения равновесной структуры с целью снижения твердости; повышения пластичности и вязкости стали; улучшения обрабатываемости; измельчения зерна. Так как все стали, кроме эвтектоидной, имеют две критические точки A<sub>1</sub> и A<sub>3</sub>, то для них возможны два вида фазовых отжига (полный отжиг с температурой нагрева выше A<sub>c3</sub> и неполный отжиг, когда температура выше A<sub>c1</sub>, но ниже A<sub>c3</sub>).

III группа. Закалка стали. Целью закалки является получение неравновесной структуры и высокой твердости стали. Структура, образующаяся при закалке стали, называется мартенситом. Как и фазовый отжиг, закалка стали может быть полной или неполной.

IV группа. Отпуск стали. Отпуском называется нагрев закаленной стали ниже температуры A<sub>c1</sub>. При этом происходят превращения, уменьшающие степень неравновесности структуры закаленной стали. Уменьшаются внутренние напряжения, повышается вязкость и пластичность.

Рассмотрим подробнее назначение и технологию этих видов термообработки.

Отжиг стали. Отжиг является весьма распространенной операцией термообработки сталей и чугунов. На рис. 12.1 приведены температуры различных видов отжига для углеродистых



сталей.

Рекристаллизационный или смягчающий отжиг применяется для устранения наклепа после холодной пластической деформации (обработки давлением). Для восстановления пластичности, необходимой для дальнейшей обработки давлением, например, промежуточные отжики при волочении проволоки.

При отжиге, преследующем цель повышения деформируемости, например, листовой стали в автомобилестроении, проводят отжиг при 650-670 °С после деформации около 20%. Такой отжиг обеспечивает при дальнейшей холодной вытяжке хорошую пластичность и гладкую поверхность.

Степень предварительной деформации и режим рекристаллизационного отжига являются способом регулирования величины зерна. Этим особенно пользуются для таких сплавов, которые не имеют фазовых превращений в твердом состоянии (ферритные и аустенитные стали). Для сталей, работающих при обычных условиях, наилучшим является мелкое зерно. Для повышения жаропрочности предпочтительными являются стали с крупным зерном.

При отжиге электротехнической листовой стали также добиваются получения крупнокристаллической структуры, улучшающей магнитные характеристики стали. Для снятия внутренних напряжений в отливках, в сварных деталях проводится отжиг при температуре 650-700 °С. Для устранения термических напряжений охлаждение до температуры 400-300 °С должно быть медленное.

При отжиге пружин, навитых из "серебрянки" в холодном виде, ограничиваются отжигом при 300 °С, при котором происходят лишь явления возврата, и снижаются внутренние напряжения.

Диффузионный (гомогенизирующий) отжиг применяется для устранения дендритной ликвации в слитках и отливках (особенно из легированных сталей). Для этого проводится нагрев при 1100-1150 °С с длительной (12-15 часов) выдержкой и последующем медленным охлаждением. При этом образуется крупнозернистая видманштеттовая структура, имеющая характерное игольчатое строение феррита.

Для исправления структуры отливки после диффузионного отжига подвергают полному фазовому отжигу, после чего наблюдается нормальная структура.

У сталей, склонных к ликвации, диффузионный отжиг улучшает вязкость и пластичность в прокатанной или ковальной стали в направлении поперек волокна.

Отжиг с фазовой перекристаллизацией применяется для получения равновесной ненапряженной структуры стали. Он может быть полным или неполным. Полный отжиг применяется для исправления структуры литой или ковальной стали, если последняя крупнозернистая.

Полный отжиг заключается в нагреве стали выше  $A_{с3}$  на 30-50 °С, выдержке при этой температуре до полной перекристаллизации с последующим медленным охлаждением со скоростью: для углеродистой стали 150-200 °С/час, для легированной стали 30-100 °С/час. Полный отжиг повышает прочность, пластичность и вязкость литой стали. Прочность горячекатаной стали после отжига несколько понижается.

Полный отжиг используют для исправления строчечной или полосчатой структуры. Также применяется для улучшения обрабатываемости резанием доэвтектоидных сталей (их оптимальная структура - тонкопластинчатый перлит с сеткой феррита, обеспечивает хорошее качество поверхности и стойкость инструмента).

Неполный отжиг заключается в нагреве стали выше температуры  $A_{с1}$ , но ниже  $A_{с3}$ , выдержке и последующем медленном охлаждении. Такой отжиг, как более экономичный, применяют для доэвтектоидных сталей после правильно выполненной горячей обработки давлением, когда не требуется исправление всей структуры заготовки.

Неполный отжиг применяют также для получения зернистого перлита в структуре

заэвтектоидных инструментальных сталей для улучшения их обрабатываемости резанием. При таком сфероидизирующем отжиге сталь нагревают немного выше точки  $A_{c1}$ , выдерживают при этой температуре, медленно охлаждают до 620-680 °С и затем на воздухе. Изотермический отжиг заключается в нагреве стали выше температуры  $A_{c3}$  или  $A_{c1}$ , выдержке до полного завершения фазовых превращений и перенесении изделий в соляную ванну или печь с температурой на 120-180 °С ниже  $A_{r1}$ , где осуществляется выдержка до полного распада аустенита. Часто применяется для легированных сталей.

Нормализация стали. При нормализации сталь нагревают выше температуры  $A_{c3}$  или  $A_{cm}$  на 30-50 °С (рис. 12.1). После выравнивания температуры по всему сечению детали охлаждаются на спокойном воздухе. Таким образом, нормализация является промежуточной операцией между отжигом и закалкой. Основной целью нормализации является получение мелкозернистой однородной структуры, устранение цементитной сетки в структуре заэвтектоидной стали, частично снятие внутренних напряжений и наклепа, для улучшения штампуемости и обрабатываемости резанием.

Низкоуглеродистая сталь после нормализации имеет мелкозернистую структуру феррита и перлита, нормализация здесь экономичнее отжига с фазовой перекристаллизацией. Структура среднеуглеродистой стали после нормализации состоит из феррита и сорбита, поэтому прочность и твердость выше, чем после отжига.

Нормализации часто подвергают стальные отливки, поковки и штамповки.

Закалка стали. При закалке сталь нагревают выше критической температуры и затем охлаждают со скоростью равной или выше критической, необходимой для получения неравновесной структуры - мартенсита закалки.

Выбор температуры закалки производится в зависимости от температуры критических точек. Доэвтектоидные стали нагревают выше точки  $A_{c3}$  на 30-40 °С. Нагрев выше  $A_{c1}$ , но ниже  $A_{c3}$  для этих сталей недопустим, ибо при последующем охлаждении образуется смесь структур мартенсита закалки и феррита, из-за низкой твердости феррита твердость после закалки будет понижена.

Для заэвтектоидных сталей оптимальная температура нагрева выше  $A_{c1}$  на 30-40 °С. После охлаждения с критической скоростью образуется структура мартенсита закалки и вторичного цементита. При таком сочетании структурных составляющих обеспечивается максимальная твердость после закалки (твердость цементита 750 НВ, мартенсита высокоуглеродистой стали 700 НВ). Необходимо учитывать, что при нагреве выше  $A_{c1}$  заэвтектоидных сталей (при неполной закалке) оптимальные результаты будут получены, если выделения вторичного цементита  $A_{c1}$  имеют зернистую (сфероидальную) форму. Выделения цементита в виде сетки по границам зерен недопустимы, так как сталь будет хрупкой. Поэтому заэвтектоидные стали для получения качественной структуры перед закалкой подвергаются отжигу-сфероидизации. Выбор температуры для закалки легированных сталей производится по данным из справочников.

Наиболее ответственной операцией при закалке является охлаждение, которое должно осуществляться со скоростью выше критической для получения структуры мартенсита.

Критическая скорость закалки для данной стали определяется по термокинетической диаграмме состояния. При больших скоростях охлаждения при закалке возникают внутренние напряжения, которые могут привести к короблению или растрескиванию деталей. Причины возникновения напряжений: 1) различие температур по сечению изделия при охлаждении - термические напряжения, 2) разновременное протекание фазовых превращений в разных участках детали (мартенсит имеет больший объем, чем аустенит) - фазовые напряжения.

Оптимальные режимы охлаждения при закалке определяются по диаграмме изотермического превращения аустенита. Во избежание распада аустенита в области образования троостита

скорость охлаждения в интервале температур 650-400 °С должна быть высокой. Вместе с этим в интервале температур мартенситного превращения ниже 300 °С скорость охлаждения должна быть низкой. Наиболее распространенные закалочные среды - вода и масло. Первый период охлаждения после погружения нагретого тела в жидкость, когда вокруг него образуется паровая рубашка, - период пленочного кипения. Пленочное кипение воды распространяется на интервал 650-400 °С, чистая вода охлаждает в этом интервале не с максимальной скоростью. Для ускорения охлаждения рекомендуется перемещение изделия в воде. Вторая стадия - пузырьчатое кипение, разрушение паровой рубашки, интенсивное испарение жидкости и охлаждение - вода при температурах 300-200 °С охлаждает слишком быстро. Условия охлаждения улучшаются у водных растворов щелочей, солей и кислот. Третья стадия - ниже температуры кипения жидкости, конвективный теплообмен, уменьшение скорости охлаждения.

Положительной особенностью масла является низкая скорость охлаждения при 300-200 °С. В ряде случаев (легированные стали) скорость охлаждения при закалке в масле при 650-400 °С может быть достаточной для предотвращения распада аустенита. Закалка в масле обеспечивает уменьшение брака от трещин. Для углеродистых сталей скорость охлаждения в масле при 650-400 °С недостаточна.

Для получения оптимальных результатов при закалке разработаны различные способы охлаждения: 1) закалка в одном охладителе (простая непрерывная закалка) - наиболее простой и широко применяемый метод, закалочные среды: индустриальное масло, вода, водные растворы щелочей; 2) закалка в двух средах (прерывистая закалка): заключается в предварительном охлаждении детали в более резком охладителе, например, в воде, до температуры ~300 °С с последующим охлаждением в более мягкой среде; 3) ступенчатая закалка: деталь после нагрева переносят в среду с температурой несколько выше  $M_n$ , выдерживают до выравнивания температуры по сечению и далее охлаждают на воздухе, в качестве закалочной среды используют специальные масла; 4) изотермическая закалка отличается от ступенчатой более длительной выдержкой выше точки  $M_n$ , достаточной для превращения аустенита в нижний бейнит, среда - обычно расплавленные соли или щелочи разного состава; 5) закалка с самоотпуском - для инструмента типа зубил, молотков, кернов. Важные свойства стали: закаливаемость и прокаливаемость. Закаливаемость - способность стали к получению максимальной твердости при закалке. Главный фактор, определяющий закаливаемость, - содержание углерода в стали. Прокаливаемость - способность стали получить закаленный слой с мартенситной или трооститно-мартенситной структурой на определенную глубину. За характеристику прокаливаемости принимают критический диаметр  $D_k$ , т.е. наибольший диаметр цилиндра из данной стали, который получит в результате закалки полумартенситную структуру в центре образца. На прокаливаемость влияет много факторов: состав аустенита (все элементы, кроме  $C_0$ , увеличивают стабильность аустенита и увеличивают прокаливаемость), с ростом зерна аустенита прокаливаемость увеличивается, увеличение неоднородности аустенита и наличие нерастворимых частиц (оксиды, карбиды) ускоряют распад аустенита и уменьшают прокаливаемость.

Отпуск стали. Отпуск является заключительной операцией термической обработки. При отпуске формируется окончательная структура и свойства изделия. Уменьшаются или устраняются внутренние закалочные напряжения, повышается вязкость и пластичность. В зависимости от температуры нагрева различают отпуск низкотемпературный, среднетемпературный и высокотемпературный.

Низкотемпературный (низкий) отпуск проводят с нагревом до 150-200 °С. При низком отпуске несколько снижаются внутренние напряжения. Твердость остается высокой (58-62 HRC). Структура стали после низкого отпуска состоит из мартенсита отпуска. Этот вид отпуска применяется в основном для инструментов и для изделий, подвергаемых

поверхностной закалке, цементации, нитроцементации.

Среднетемпературный (средний) отпуск проводят при 350-500 °С после закалки пружин и рессор. Структура троостита отпуска обеспечивает высокий предел упругости, твердость 40-50 HRC.

Высокотемпературный (высокий) отпуск проводят при 550-600 °С. Структура состоит из сорбита отпуска (с зернистым строением Fe<sub>3</sub>C), имеющего высокий комплекс механических свойств (максимальную вязкость). Применяют для нагруженных конструктивных деталей. Закалка с высоким отпуском называется улучшением. Длительность нагрева при отпуске 1-1,5 часа. Во избежание возникновения термических напряжений рекомендуется последующее медленное охлаждение, за исключением сталей, подверженных обратимой отпускной хрупкости, которые от температуры отпуска охлаждают в воде или масле.

Термомеханическая обработка стали. Различают высокотемпературную (ВТМО) и низкотемпературную термомеханическую обработку (НТМО).

Сущность ВТМО заключается в нагреве стали до температуры аустенитного состояния (выше A<sub>c3</sub>). При этой температуре осуществляют деформацию стали, что ведет к наклепу аустенита, и сталь с таким состоянием аустенита подвергается закалке. В результате образуется мелкозернистая структура, повышается вязкость при максимальной прочности. При НТМО сталь нагревают до аустенитного состояния. После выдержки при высокой температуре производят охлаждение до температуры несколько выше M<sub>n</sub> (400-600 °С), но ниже температуры рекристаллизации стали, и при этой температуре осуществляют обработку давлением.

Химико-термическая обработка стали. При химико-термической обработке (ХТО) изменение свойств стали достигается изменением состава поверхностных слоев. В зависимости от того, каким элементом насыщают поверхностный слой стального изделия, различают: цементацию - насыщение углеродом, азотирование - насыщение азотом, нитроцементацию - комбинированное насыщение углеродом и азотом, диффузионную металлизацию - насыщение хромом, алюминием и др. Необходимым условием для осуществления ХТО является растворимость насыщающего элемента в железе в твердом состоянии, а также наличие диффундирующего элемента в атомарном состоянии, что достигается обычно в момент распада химического соединения.

При ХТО происходят следующие процессы: 1) диссоциация химических соединений, в состав которых входит насыщающий элемент, в результате этого элемент выделяется в атомарном состоянии, например,  $2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_{(\text{атомарный})}$ ; 2) адсорбция (поглощение) поверхностью металла свободных атомов и растворение их в металле; 3) диффузия - проникновение насыщающего элемента вглубь металла.

При цементации осуществляется насыщение углеродом поверхностного слоя изделий из вязкой малоуглеродистой стали с 0,1-0,25% С. После закалки цементированное изделие приобретает высокую поверхностную твердость, износостойкость и выносливость, сохраняя при этом высокую вязкость сердцевины. Различают два основных вида цементации: в твердой науглероживающей среде (в твердом карбюризаторе - древесном угле с добавками углекислых солей) и в газовой среде (цементирующие газы - углеводороды, содержащие большое количество метана CH<sub>4</sub>).

При азотировании осуществляют насыщение поверхностного слоя стали азотом с целью повышения твердости, износостойкости, предела выносливости и коррозионной стойкости стальных деталей. Азотирование проводится в герметичных камерах, куда подается аммиак. Цианирование (нитроцементация) - одновременное насыщение поверхностных слоев стальных изделий углеродом и азотом, применяется для повышения поверхностной твердости, износостойкости и усталостной прочности стальных деталей. Проводят в жидких

ваннах с расплавленными цианистыми солями и в газовой среде - в газовой смеси из цементирующего газа и диссоциированного аммиака.

Диффузионное насыщение металлами проводится с целью упрочнения или придания особых физико-химических свойств поверхностному слою изделия. Может проводиться в твердых, жидких и газообразных средах. Более широкое распространение имеют диффузионное алитирование, хромирование и силицирование.

Диффузионное алитирование проводится с целью повышения окалинстойкости до 850-900 °С: в твердой среде - в смеси порошков ферроалюминия (алюминия), оксида алюминия  $Al_2O_3$  и хлористого аммония  $NH_4Cl$  при температуре 950-1000 °С; жидкое алитирование - в расплавленном алюминии при 750-800 °С. Алитированию подвергаются топливники газогенераторных машин, чехлы термпар, клапаны и др. детали, работающие при высокой температуре.

Диффузионное хромирование применяют для повышения окалинстойкости (до 800 °С), коррозионной стойкости в среде пара, в пресной и морской воде и в кислотах, особенно в азотной. Толщина хромированного слоя 0,1-0,2 мм. Хромированию подвергаются детали пароводной арматуры, паросилового оборудования, а также детали, работающие на износ в агрессивных средах.

Силицирование - насыщение поверхности стальных и чугунных изделий кремнием для повышения коррозионной стойкости в морской воде, в азотной и соляной кислотах.

Силицированные детали обладают окалинстойкостью при температурах до 700-750 °С.

Силицированный слой состоит из твердого раствора кремния в альфа-железе.

Борирование - насыщение поверхностных слоев изделия бором, применяют для повышения износостойкости при истирающем абразивном износе, для повышения коррозионной стойкости. Упрочняют втулки грязевых и нефтяных насосов другие сильно изнашивающиеся детали.

Основу теории термической обработки составляет механизм четырех основных превращений в фазах стали при нагреве и охлаждении:

1. Превращение перлита в аустенит  $P \rightarrow A$  или  $Fe_\alpha + Fe_3C \rightarrow Fe_\gamma(C)$  при нагреве стали.

2. Превращение аустенита в перлит  $A \rightarrow P$  или  $Fe_\gamma(C) \rightarrow Fe_\alpha + Fe_3C$  при охлаждении стали.

3. Превращение аустенита в мартенсит  $A \rightarrow M$  или  $Fe_\gamma(C) \rightarrow Fe_\alpha(C)$  при быстром охлаждении (при закалке).

4. Разложение мартенсита при отпуске закаленной стали  $M \rightarrow$  продукты распада (перлитные

структуры) или  $Fe_\alpha(C) \rightarrow Fe_\alpha + Fe_3C$ .

Любой технологический процесс термической обработки стали состоит из определенных комбинаций этих четырех превращений.

Превращения в стали при нагреве. Образование аустенита ( $P \rightarrow A$ )

Превращение ( $P \rightarrow A$ ) - процесс кристаллизационного типа.

Скорость превращения перлита в аустенит зависит от степени перегрева. Чем выше температура, тем быстрее идет превращение (рис. 12.1).

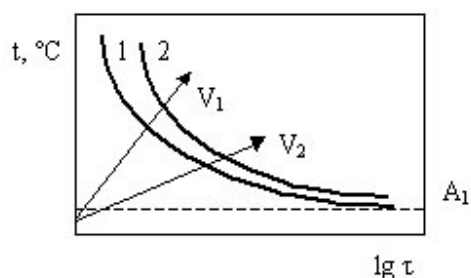


Рис. 12.1 – Диаграмма изотермического превращения перлита в аустенит эвтектоидной стали:

1 – начало превращения  $P \rightarrow A$ , 2 – конец превращения  $P \rightarrow A$  со скоростями  $V_1, V_2$  ( $V_1 > V_2$ )

Зародыши новой фазы - аустенита образуются на межфазных поверхностях раздела феррит-цементит. Переход перлита в аустенит состоит из двух элементарных процессов:

полиморфного превращения  $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$  и растворения в  $\gamma$ -железе углерода цементита.

Растворение цементита запаздывает по сравнению с полиморфным превращением. Поэтому после превращения феррита в аустенит необходимо дополнительное время для устранения неоднородности аустенита - его гомогенизация.

Скорость образования аустенита зависит от разности свободных энергий аустенита и перлита и скорости диффузии атомов углерода, необходимых для образования аустенита. При нагреве разность свободных энергий и диффузия атомов углерода увеличивается, что приводит к росту скорости образования аустенита.

Из рис. 12.1 следует, что превращение перлита в аустенит при нагреве происходит в интервале температур. Чем выше скорость нагрева, тем выше температура начала и конца превращения. Такой характер превращения свойственен только сталям эвтектоидного состава. В доэвтектоидных сталях выше  $A_{c1}$  структура состоит из аустенита и феррита, а в заэвтектоидных - из аустенита и цементита. По мере нагрева до  $A_{c3}$  ( $A_{cm}$ ) происходит постепенное растворение феррита или цементита в аустените. Однофазную структуру аустенита доэвтектоидные и заэвтектоидные стали приобретают только после нагрева выше  $A_{c3}$  ( $A_{cm}$ ).

Начальные зерна аустенита всегда имеют малые размеры. Они образуются на сильно разветвленной феррито-цементитной границе. При дальнейшем нагреве зерна растут, причем разные стали характеризуются различной склонностью к росту зерна. По склонности к росту зерна аустенита при нагреве различают наследственно мелкозернистые и наследственно крупнозернистые стали. Наследственно крупнозернистые стали начинают быстро увеличивать размер зерен даже при небольшом нагреве.

От склонности к росту зерна зависит технологический процесс горячей деформации и термообработки. Наследственно мелкозернистые стали имеют больший интервал закалочных температур, их прокатка и ковка могут завершаться при более высоких температурах.

Превращение аустенита в перлит при охлаждении. Диаграмма изотермического превращения аустенита

Превращение аустенита, переохлажденного ниже точки  $A_1$  ( $727^\circ C$ ), может происходить как при непрерывном охлаждении, так и при выдержке при постоянной температуре - изотермическое превращение аустенита.

При охлаждении ниже точки  $A_1$  свободная энергия аустенита становится выше свободной энергии продуктов его распада, поэтому переохлажденный аустенит становится



неустойчивым. Вместе с тем образующиеся фазы - феррит и цементит - существенно отличаются по составу от исходной фазы - аустенита. Поэтому превращение носит диффузионный характер и должно сопровождаться перераспределением углерода за счет диффузии.

Таким образом, с понижением температуры наблюдается, с одной стороны, ускорение превращения  $A \rightarrow П$  за счет разности свободных энергий аустенита и продуктов его распада Ф+Ц, а с другой - замедление превращения из-за снижения скорости диффузии атомов углерода. Этот процесс иллюстрируют т.наз. кинетические кривые превращения аустенита при различных температурах: сначала процесс распада идет медленно, затем скорость его растет и достигает максимума при образовании 50% продуктов распада, а по мере снижения количества оставшегося аустенита процесс постепенно затухает. По полученным опытным путем кривым строят диаграмму изотермического превращения переохлажденного аустенита (рис. 12.2). Горизонтальные линии  $M_n$  и  $M_k$  показывают температуры начала и конца бездиффузионного мартенситного превращения.

Диаграмма изотермического превращения представляет результат обобщения многочисленных исследований превращений аустенита при постоянных температурах.

Диаграммы изотермического превращения называют С-диаграммами за сходство кривых с буквой "с", а в англоязычных странах - ТТТ-диаграммами (temperature-time-transformations, что означает температура-время-превращение).

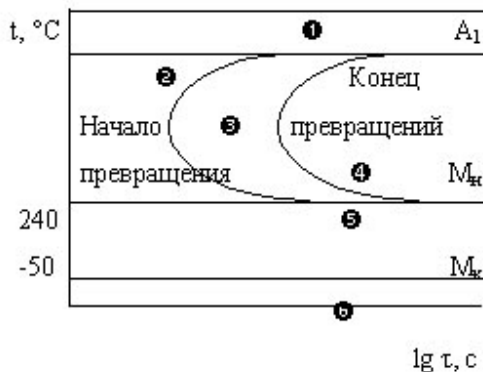


Рис. 12.2 – Диаграмма изотермического превращения аустенита эвтектоидной стали

На диаграмме можно выделить следующие области: 1 - область устойчивого аустенита (для стали, содержащей 0,8% С, выше  $A_1$ ); 2 - область переохлажденного аустенита; 3 - область начавшегося, но еще не закончившегося превращения  $A \rightarrow П$ ; 4 - область закончившегося превращения; 5 - область начавшегося, но еще не закончившегося мартенситного превращения (между  $M_n$ - $M_k$ ); 6 - мартенситная область (ниже  $M_k$ ).

Расстояние от оси ординат до линии начала превращения характеризует меру устойчивости аустенита. Минимальная устойчивость аустенита наблюдается при снижении температуры на 150-200 °С ниже точки  $A_1$ . Для доэвтектоидных сталей на диаграмме изотермического превращения добавляется кривая выделения феррита из аустенита, а для заэвтектоидных - кривая выделения цементита из аустенита. Эти кривые располагаются над верхней частью

кривой превращения  $A \rightarrow П$

Диаграмма изотермического превращения позволяет определить конечную структуру для данной марки стали, если известна температура или скорость превращения.

При температуре 650-700 °С образуется перлит. При перлитном превращении ведущей фазой

является цементит. В результате образования пластинок цементита соседние участки аустенита обедняются углеродом, что в свою очередь приводит к образованию пластинок феррита. Появляются чередующиеся пластинки цементита и феррита. При увеличении переохлаждения увеличивается количество зародышей новой фазы. С ростом числа чередующихся пластин феррита и цементита уменьшаются их размеры и расстояния между ними - другими словами, с понижением температуры растет дисперсность продуктов превращения аустенита. Под степенью дисперсности понимают расстояние между соседними пластинками феррита и цементита. При 600-650 °С образуется сорбит, а при 550-600 °С троостит.

Перлит, сорбит и троостит являются структурами одной природы (перлитные структуры) - механической смесью феррита и цементита и отличаются лишь степенью дисперсности. С повышением дисперсности пластин цементита растет твердость и прочность стали. Наибольшую пластичность имеют стали с сорбитной структурой.

Перлитные структуры в зависимости от формы цементита могут быть пластинчатыми или зернистыми. Дисперсность перлитных структур определяется степенью переохлаждения, а форма цементита - гомогенностью исходного аустенита.

При охлаждении ниже 500 °С до температуры начала мартенситного превращения образуется игольчатая структура бейнита, иногда называемого игольчатым трооститом. Бейнит отличается от перлитных структур более высоким содержанием углерода в феррите. Мартенситное превращение аустенита.

При больших степенях переохлаждения возрастает термодинамическая неустойчивость аустенита, а скорость диффузии углерода резко падает. При переохлаждении аустенита в эвтектоидной стали до 240 °С подвижность атомов углерода близка к нулю и происходит бездиффузионное превращение аустенита. При этом меняется лишь тип решетки  $\gamma \rightarrow \alpha$ , а весь углерод, ранее растворенный в решетке аустенита, остается в решетке феррита.

Образуется мартенсит  $Fe_{\alpha}(C)$  - пересыщенный твердый раствор внедрения углерода в  $\alpha$ -железе. Мартенсит имеет ту же концентрацию углерода, как и исходный аустенит. Из-за пересыщенности углеродом решетка мартенсита сильно искажена и вместо кубической приобретает тетрагональную форму.

Мартенсит имеет высокую твердость до 65 HRC и хрупкость. Кристаллы мартенсита, образующиеся в виде пластин в малопластичном аустените, имеют на шлифе игольчатую форму. Размер пластин мартенсита (в плоскости шлифа - мартенситных игл) зависит от размера исходных зерен аустенита. Кристаллическая решетка мартенсита ориентирована относительно исходной фазы - аустенита.

Высокая скорость образования кристаллов мартенсита (до 1000 м/с) при низкой температуре протекания превращения объясняется тем, что имеет место непрерывный переход от кристаллической решетки аустенита к решетке мартенсита - т.наз. когерентность решеток. Мартенситное превращение идет в интервале температур начала и конца мартенситного превращения  $M_n$  и  $M_k$ . Для эвтектоидной стали оно начинается при 240 и заканчивается при -50 °С. Однако при этой температуре в стали еще сохраняется некоторое количество непревращенного - остаточного аустенита. Охлаждение ниже  $M_k$  не приводит к его окончательному превращению.

Положение точек  $M_n$  и  $M_k$  не зависит от скорости охлаждения, но зависит от содержания углерода в стали. Если эвтектоидную сталь охладить только до комнатной температуры, то в структуре, кроме мартенсита, будет присутствовать некоторое количество остаточного аустенита. Наличие остаточного аустенита нежелательно, т.к. это приводит к неоднородности свойств по сечению и изменению размеров детали. Мартенсит имеет наибольший удельный

объем по сравнению с другими структурами, а аустенит - наименьший. Поэтому при переходе от аустенитной к мартенситной структуре объем и размеры деталей увеличиваются. Особенность мартенситного превращения - оно проходит только при непрерывном охлаждении. Задержка охлаждения при температуре выше температуры конца мартенситного превращения приводит к стабилизации аустенита.

Превращения при отпуске закаленной стали.

Исходная структура закаленной стали состоит из тетрагонального мартенсита и некоторого количества остаточного аустенита. При нагреве эта структура претерпевает изменения, которые изучают с помощью дилатометрических кривых.

Первая стадия отпуска происходит при нагреве до 200 °С. Из мартенсита выделяются необособленные мельчайшие частицы карбида. Эти зародыши карбидной фазы имеют вид пластинок толщиной несколько атомных слоев. Одновременно отношение параметров решетки уменьшается и приближается к единице, решетка из тетрагональной становится близкой к кубической. Образуется структура отпущенного мартенсита.

При нагреве до 300 °С происходит распад остаточного аустенита, сопровождающийся расширением стали. Остаточный аустенит превращается в смесь пересыщенного  $\alpha$  твердого раствора и еще не обособившихся карбидов, т.е. в отпущенный мартенсит.

При дальнейшем повышении температуры отпуска углерод полностью выделяется из твердого раствора и карбиды обособляются, образуя цементит. При нагреве до 400 °С сталь состоит из феррита и цементита, образующих структуру троостита.

При нагреве до 600 °С происходит коагуляция карбидов и образуется структура сорбита отпуска. Структура сорбита состоит из феррита и мелких зерен цементита.

Феррито-цементитные смеси, получаемые при распаде аустенита (троостит или сорбит закалки), отличаются от феррито-цементитных смесей, образующихся при распаде мартенсита. Троостит и сорбит закалки имеют пластинчатую форму цементита, а цементит этих же структур отпуска имеет зернистую форму. Зернистые структуры имеют более высокие механические свойства, большую пластичность и вязкость при равной твердости.

Рассмотрено на заседании кафедры

Протокол №1 от 29.09.99г.

Зав.кафедрой А.Е.Гвоздев