

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

А. А. ШМАКОВ

ОСНОВЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ

Учебное пособие

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

МОСКВА 2007

УДК 620.22(075)
ББК 30.3я7
Ш 71

Шмаков А.А. ОСНОВЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ: учебное пособие.
М.: МИФИ, 2007. 136 с.

Пособие содержит основную часть лекционного материала по общеинженерной учебной дисциплине «Материаловедение и технология конструкционных материалов».

Рассмотрены вопросы атомно-кристаллического строения, деформации и разрушения металлических материалов. Проанализированы наиболее важные диаграммы состояния металлических систем. Описаны основные методы обработки металлов и сплавов.

Предназначено для широкого круга студентов и аспирантов, специализирующихся в различных областях теоретической и экспериментальной ядерной физики.

Пособие подготовлено в рамках
Инновационной образовательной программы.

Рецензент: канд. техн. наук, доц. Л.П. Лошманов

ISBN 978-5-7262-0790-2

© Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1. Классификация металлов. Задачи металловедения	6
2. Ионно-электронное строение металлов	7
Контрольные вопросы	9
ГЛАВА 1. Атомно-кристаллическое строение металлов	10
§ 1.1. Кристаллические решетки металлов	10
§ 1.2. Характеристики металлических кристаллов	14
§ 1.3. Кристаллографические символы	18
§ 1.4. Поликристаллическое строение и полиморфные модификации металлов	23
Контрольные вопросы	26
ГЛАВА 2. Кристаллизация и плавление металлов	27
§ 2.1. Агрегатные состояния вещества	27
§ 2.2. Энергетические условия превращений	28
§ 2.3. Механизмы кристаллизации	32
§ 2.4. Параметры кристаллизации	36
§ 2.5. Иодидное рафинирование металлов	38
Контрольные вопросы	40
ГЛАВА 3. Дефекты кристаллического строения	41
§ 3.1. Точечные дефекты	41
§ 3.2. Дислокации	51
Контрольные вопросы	56
ГЛАВА 4. Упругая и пластическая деформация металлов	57
§ 4.1. Деформация твердых тел	57
§ 4.2. Упругая деформация металлов	60
§ 4.3. Теоретическая прочность металлов	61
§ 4.4. Пластическая деформация монокристаллов	63
§ 4.5. Пластическая деформация поликристаллов	68
Контрольные вопросы	71
ГЛАВА 5. Механические свойства и разрушение металлов	72
§ 5.1. Механические характеристики металлов	72
§ 5.2. Деформационное упрочнение металлов	77
§ 5.3. Физические основы разрушения металлов	80
Контрольные вопросы	85

ГЛАВА 6. Строение металлических сплавов	86
§ 6.1. Понятие о металлическом сплаве	86
§ 6.2. Твердые растворы	89
§ 6.3. Химические соединения	93
Контрольные вопросы	95
ГЛАВА 7. Диаграммы состояния металлических систем	96
§ 7.1. Система с неограниченной растворимостью компонентов	97
§ 7.2. Система с бинодальной кривой	101
§ 7.3. Система с эвтектическим равновесием	104
§ 7.4. Система с перитектическим равновесием	110
§ 7.5. Системы с промежуточными фазами	115
§ 7.6. Диаграммы состояния и свойства сплавов	117
Контрольные вопросы	120
ГЛАВА 8. Термическая обработка металлических веществ	121
§ 8.1. Виды термической обработки	121
§ 8.2. Влияние нагрева на строение и свойства деформированных металлов	123
§ 8.3. Комбинированные методы обработки	127
Контрольные вопросы	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	130
Приложение 1. Вопросы к зачету	133
Приложение 2. Вариант контрольного задания	135

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное пособие подготовлено в соответствии с рабочей программой по дисциплине «Материаловедение и технология конструкционных материалов». В основу пособия положены авторские лекции, читаемые студентам старших курсов факультетов «Экспериментальная и теоретическая физика», «Физика и экономика высоких технологий» и Высшего физического колледжа Московского инженерно-физического института (государственного университета).

Учебный курс «Материаловедение и технология конструкционных материалов» имеет в МИФИ общеинженерной характер, т.е. предназначен для студентов, обучающихся по разным инженерным специальностям. Понятно, что исходный уровень подготовки студентов разных групп в области физики конденсированного состояния существенно неодинаков. Это предъясняет особые требования к «подаче» учебного материала, который должен быть представлен максимально просто, но при этом достаточно полно и строго.

В настоящем учебном пособии последовательно и доступно для широкого круга студентов изложены основы современного материаловедения. При этом, учитывая специфику подготовки специалистов в МИФИ, особое внимание уделено именно физическим аспектам изучаемых процессов и явлений.

Изложенный в учебном пособии материал рассчитан на 12 аудиторных занятий (24 академических часа). Каждая глава пособия завершается списком контрольных вопросов, предназначенных для повторения и закрепления изученных разделов курса. В конце пособия приведен список контрольных тем и предложен вариант итогового контрольного задания в форме теста.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам кафедры «Физические проблемы материаловедения» МИФИ профессорам доктору физ.-мат. наук Б.А. Калину и доктору хим. наук В.В. Нечаеву, а также сотруднику кафедры «Физика прочности» МИФИ доценту канд. техн. наук Л.П. Лошманову за обстоятельное обсуждение рукописи и полезные замечания.

ВВЕДЕНИЕ

1. Классификация металлов. Задачи металловедения

Подавляющая часть (примерно 70 %) элементов Периодической системы Д.И. Менделеева приходится на долю металлов. *Металлом* называют простое (т.е. состоящее из атомов одного сорта) вещество, обладающее в обычном состоянии рядом характерных свойств:

- высокой тепло- и электропроводностью;
- уменьшением электрического сопротивления при понижении температуры¹⁾;
- кристаллическим строением и способностью к пластической деформации;
- специфическим блеском.

Металлические материалы (металлы и их сплавы) являются основными конструкционными и электротехническими материалами современности. Наука о металлических материалах – *металловедение* – изучает

- зависимость между составом, строением и свойствами металлов и сплавов;
- закономерности процессов, происходящих в металлах и сплавах при механических, тепловых, химических и радиационных воздействиях.

Разные металлы отличаются друг от друга строением и свойствами, но по некоторым признакам их можно объединить в группы. Прежде всего различают группы *черных* и *цветных металлов*. К черным металлам относят железо Fe и сплавы на основе железа, к цветным – все остальные металлы и сплавы. Далее можно выделить несколько классификационных групп.

Благородные металлы (серебро Ag, золото Au, платина Pt, палладий Pd, иридий Ir, родий Rh, осмий Os, рутений Ru) обладают, прежде всего, высокой коррозионной стойкостью.

¹⁾ Около 30 металлов являются **сверхпроводниками**: вблизи абсолютного нуля их электрическое сопротивление исчезающе мало.

Группа *тугоплавких металлов* (титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf, ванадий V, ниобий Nb, тантал Ta, хром Cr, молибден Mo, вольфрам W, рений Re) объединяет металлы, температура плавления которых выше, чем у железа (1535 °C).

Группа *актинидов (актиноидов)* включает 14 радиоактивных элементов с атомными номерами 90–103, следующих в Периодической системе за актинием Ac (торий Th, протактиний Pa, уран U, нептуний Np, плутоний Pu и др.). Актиниды – базовые материалы для производства топлива ядерных энергетических установок.

*Редкоземельными металлами*²⁾ называют скандий Sc, иттрий Y, лантан La и лантаноиды (элементы с атомными номерами 58–71) – химически активные, серебристо-белые металлы. В природе редкоземельные металлы встречаются совместно, а на практике применяются в качестве добавок к сплавам.

Щелочные металлы (литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr) получили название от своих гидроксидов (щелочей). Из-за высокой химической активности щелочные металлы используют ограниченно (например, как теплоносители в некоторых ядерных энергетических установках).

Легкие металлы (алюминий Al, магний Mg, титан Ti, бериллий Be и др.), обладая сравнительно малой плотностью (менее 5 г/см³), широко применяются в авиа-, ракето- и судостроении.

Следует иметь в виду, что приведенная классификация условна и не является исчерпывающей. Например, титан Ti по своим свойствам является одновременно легким и тугоплавким металлом.

2. Ионно-электронное строение металлов

Характерные свойства металлов обусловлены особенностями их строения. Как и большинство твердых тел металлы в обычных условиях существуют в виде кристаллов. Металлическое состояние возникает в системе атомов, когда при их сближении электроны, находящиеся на внешних оболочках (*валентные электроны*), теряют связь с отдельными атомами и становятся общими для всей

²⁾ В средние века *землями* называли оксиды. Редкоземельные элементы в природе довольно распространены, поэтому их общее название – дань сложившейся терминологии.

системы, образуя так называемый *электронный газ*. Чтобы уменьшить внутреннюю энергию системы, атомные остовы – положительно заряженные ионы – выстраиваются в определенном порядке, формируя в пространстве подобие трехмерной сетки. Такая реальная физическая конструкция из упорядоченных ионов представляет собой каркас кристалла и называется *кристаллической решеткой*.

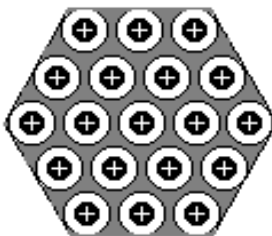


Рис. 1. Металлический кристалл как ионно-электронная система: «каркас» из упорядоченных положительно заряженных ионов «погружен» в электронный газ

В обычных условиях образующие решетку ионы малоподвижны: они совершают лишь небольшие тепловые колебания вблизи своих равновесных позиций – *узлов кристаллической решетки*. Электронный газ свободно циркулирует между узлами решетки, что компенсирует силы электростатического отталкивания ионов, обеспечивая устойчивость и электронейтральность кристалла в целом. Таким образом, металлический кристалл является *ионно-электронной системой*, состоящей из упорядоченных в пространстве положительно заряженных ионов (кристаллической решетки) и «цементирующего» электронного газа (рис. 1). Взаимодействие ионного каркаса с электронным газом называют *металлической связью*, а коллективизированные (обобществленные) электроны – *электронами проводимости*. Наличие «свободных» электронов объясняет высокую *электропроводность* металла: их упорядоченное движение во внешнем электрическом поле обуславливает протекание электрического тока.

В методических целях часто используют упрощенные представления о строении металлов, отождествляя их кристаллы с кристаллическими решетками, построенными из нейтральных атомов. В этом смысле говорят об *атомно-кристаллическом* строении металлов. Одним из наиболее важных и распространенных экспериментальных методов изучения атомно-кристаллического строения металлов является *рентгеноструктурный анализ*. В основе упомянутого метода лежит расшифровка дифракционных картин, возникающих при прохождении рентгеновских лучей с длиной волны $\sim 0,1$ нм (т.е. порядка размера атома) через кристаллические вещества. Явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, открытое в 1912 г. Максом фон Лауэ (Laue), послужило первым экспериментальным доказательством упорядоченности внутреннего строения кристаллов и составляет основу современной кристаллографии.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «металл».
2. В чем заключаются основные задачи металловедения?
3. Перечислите основные классификационные группы металлов.
4. Что называют кристаллической решеткой, электронным газом, металлической связью?
5. Прокомментируйте схему ионно-электронного строения металлического кристалла на рис. 1.
6. Какое явление лежит в основе рентгеноструктурного анализа?

Глава 1

АТОМНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

§ 1.1. Кристаллические решетки металлов

Отличительной особенностью кристалла от жидкости или газа является периодичность его внутреннего строения. В любом кристалле можно выделить фрагмент, который, имея минимальный объем, правильно отражает симметрию данной кристаллической решетки. Такой фрагмент называют *элементарной кристаллической ячейкой*.

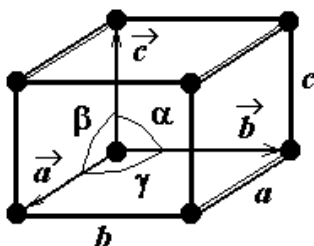


Рис. 1.1. Параметры элементарной кристаллической ячейки

элементарной кристаллической ячейки. Они задают схему повторяемости ячейки в кристалле – три направления и три периода вдоль этих направлений.

Таким образом, любой кристалл (кристаллическую решетку) можно построить, периодически повторяя (т.е. транслируя) в трех определенных направлениях элементарный «строительный блок» – элементарную кристаллическую ячейку. Длины ребер такого блока a , b , c называют *периодами* кристаллической решетки. В этом смысле можно рассматривать кристалл как множество плотно прилегающих друг к другу элементарных ячеек (рис. 1.2).

По форме элементарных ячеек кристаллические решетки разделяют на семь групп симметрии, которые называют *сингониями*. Различают триклинную, моноклинную, ромбическую, тригональную, тетрагональную, гексагональную и кубическую сингонии (табл. 1.1).

Элементарная кристаллическая ячейка *всегда имеет вид параллелепипеда* (рис. 1.1). Для ее описания достаточно определить три некопланарных (т.е. не лежащих в одной плоскости) вектора \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} или, что тоже самое, три ребра ячейки $a = |\vec{a}|$, $b = |\vec{b}|$, $c = |\vec{c}|$ и три угла между ними α , β , γ (см. рис. 1.1). Величины a , b , c , α , β , γ называют *параметрами*

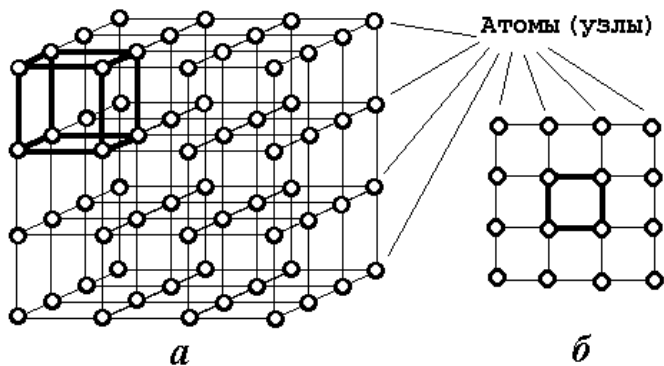


Рис. 1.2. Модель кристалла с выделенной элементарной ячейкой:
a) в пространстве; *б*) на плоскости

Таблица 1.1

Группы симметрии и параметры элементарных ячеек

Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки
Триклинная	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ, a \neq b \neq c$
Моноклинная	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta, a \neq b \neq c$
Ромбическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a \neq b \neq c$
Тригональная	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, a = b = c$
Тетрагональная	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b \neq c$
Гексагональная	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ, a = b \neq c$
Кубическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b = c$

В подавляющем большинстве случаев кристаллические решетки металлов обладают либо кубической, либо гексагональной симметрией. Наиболее распространенными среди металлов типами кристаллических решеток являются *объемноцентрированная кубическая* (ОЦК), *гранецентрированная кубическая* (ГЦК) и *гексагональная плотноупакованная* (ГПУ). Обозначениям, принятым в отечественной литературе, соответствуют международные обозначения BCC (Body-Centered Cubic), FCC (Face-Centered Cubic), HCP (Hexagonal Close-Packed).

Элементарные кристаллические ячейки ОЦК и ГЦК показаны на рис. 1.3. Обе эти ячейки имеют форму куба, в каждой из восьми вершин которого расположено по атому. Кроме того, в ячейке ОЦК имеется дополнительный атом в центре куба, а в ячейке ГЦК – по дополнительному атому в центре каждой из шести граней куба. Периоды кубической решетки одинаковы в трех измерениях и равны длине ребра куба a .

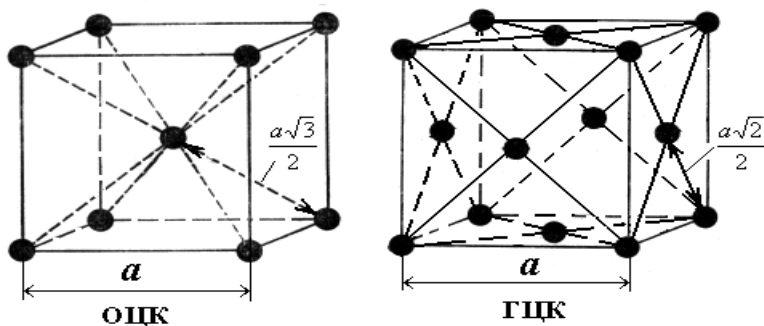


Рис. 1.3. Элементарные кристаллические ячейки ОЦК и ГЦК

Элементарная кристаллическая ячейка ГПУ имеет вид ромбической призмы (рис. 1.4,*a*), поэтому гексагональную решетку характеризуют длиной ребра основания призмы a (период a равен периоду b) и ее высотой – периодом c . Четыре атома в ячейке ГПУ располагаются по вершинам призмы, еще один атом находится внутри нее. Координаты «внутреннего» атома, выраженные в периодах решетки, составляют $(2/3, 1/3, 1/2)$.

Внешний вид элементарной ячейки ГПУ не позволяет сразу определить ее как гексагональную, однако сочетание четырех таких ячеек приобретает очевидную гексагональную форму. Как показывает рис. 1.4,б, гексагональная (т.е. «шестигранная») призма содержит две полные элементарные кристаллические ячейки и две их половины. Иногда для изучения атомного строения кристалла бывает удобнее использовать не элементарную, а более сложную кристаллическую ячейку, включающую в себя несколько элементарных ячеек. Главный критерий выбора такой ячейки – максимально наглядное отображение атомного строения изучаемого кристалла (решетки). Например, для изучения решетки ГПУ часто используют не ромбическую, а гексагональную ячейку (рис. 1.4,в).

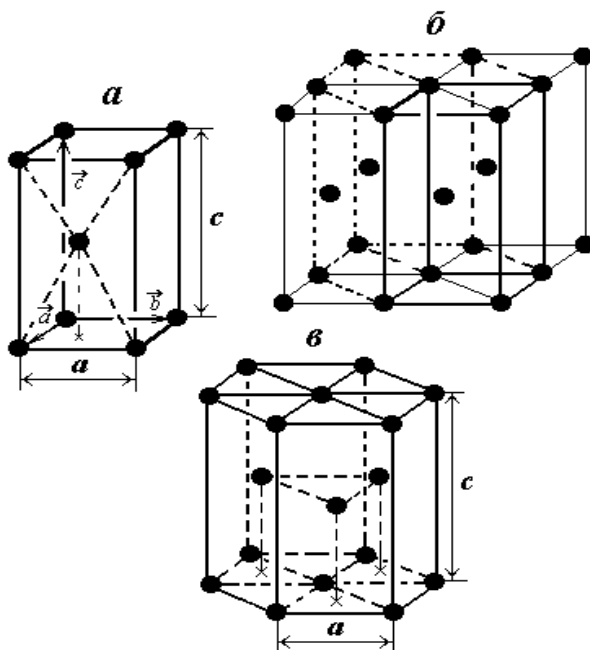


Рис. 1.4. Кристаллическая решетка ГПУ: а) элементарная ячейка;
 б) соотношение между ромбической и гексагональной ячейками;
 в) гексагональная ячейка

Чтобы нагляднее изобразить характер расположения атомов в кристалле, можно представить их в виде соприкасающихся шаров определенного радиуса R_A (рис. 1.5). Кристаллические решетки при этом являются схемами укладки (упаковки) атомов в пространстве. Соприкосновение атомов в металлических кристаллах принципиально необходимо, так как только в этом случае возможен переход внешних электронов одного атома на внешние орбиты других атомов, что представляет собой уже упоминавшийся ранее электронный газ. Поэтому можно заранее предположить, что плотность упаковки атомов в металлических кристаллах должна быть достаточно высока. В этом смысле изображение атомов в виде точек, локализованных в узлах решетки (см. рис. 1.3 и 1.4), является чисто формальным приемом описания кристаллов.

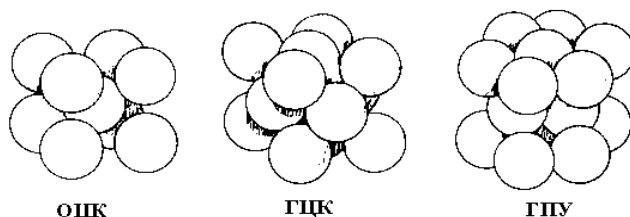


Рис. 1.5. Взаимное расположение атомов, соответствующее кристаллическим решеткам ОЦК, ГЦК и ГПУ

§ 1.2. Характеристики металлических кристаллов

К основным характеристикам кристалла относят тип и параметры его элементарной ячейки, а также *минимальное расстояние между центрами атомов* d , *коэффициент компактности* K и *координационное число решетки* Z . Модель «жестких шаров» (см. рис. 1.5) позволяет определить *атомный радиус* металла как половину кратчайшего расстояния между центрами его атомов: $R_A = d/2$. Тогда объем, занимаемый одним атомом, очевидно, равен $V_A = 4\pi(R_A)^3/3$. Если ячейка кристалла объемом V_0 содержит N атомов, их общий объем в этой ячейке составит $V_N = N \times V_A$. Коэффициент компактности $K = V_N/V_0$ показывает плотность упаковки атомов в кристалле, а координационное число Z характеризует для каждого атома число его ближайших соседей.

В элементарной кристаллической ячейке ОЦК восемь атомов располагаются по вершинам куба и один атом в центре куба (см. рис. 1.3). Минимальное расстояние между атомами равно половине пространственной диагонали куба: $d = a\sqrt{3}/2$, где a – период решетки. Таким образом, для металла, имеющего решетку ОЦК, $R_A = a\sqrt{3}/4$. Каждый угловой атом принадлежит одновременно восьми соседним ячейкам. Следовательно, одной ячейке принадлежит лишь $1/8$ часть от каждого углового атома. Только внутренний атом принадлежит своей ячейке целиком. Поэтому на одну элементарную ячейку ОЦК приходится $8 \times (1/8) + 1 = 2$ атома. Учитывая, что для кубической ячейки $V_0 = a^3$, нетрудно оценить компактность решетки ОЦК: $K = \pi\sqrt{3}/8 \approx 0,68$. Для определения координационного числа рассмотрим атом A в центре куба (рис. 1.6,а). Ближайшие к нему атомы 1–8 расположены по вершинам ячейки. Таких атомов восемь, поэтому координационное число решетки ОЦК равно восьми, что записывают следующим образом: $Z = K8$ (символ K указывает на кубическую симметрию решетки).

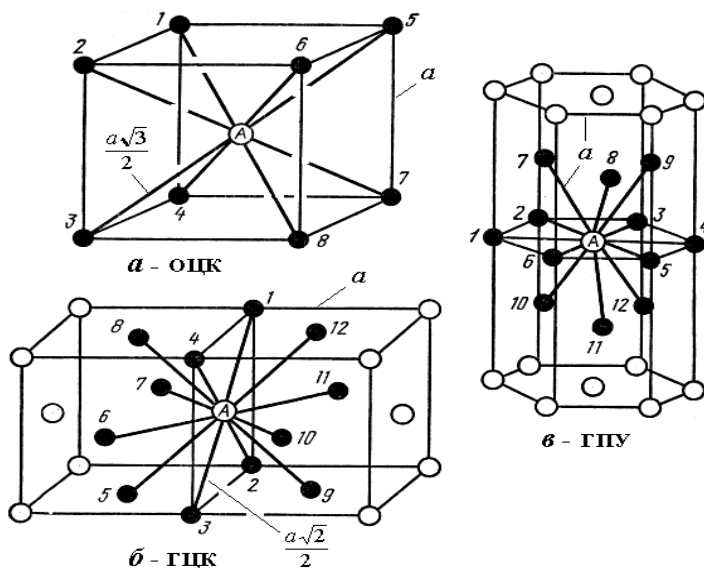


Рис. 1.6. Координационные числа кристаллических решеток

В элементарной кристаллической ячейке ГЦК восемь атомов располагаются по вершинам куба и шесть атомов по центрам его граней (см. рис. 1.3). Минимальное расстояние между атомами равно здесь половине диагонали грани куба: $d = a\sqrt{2} / 2$. Следовательно, для металла, имеющего решетку ГЦК, $R_A = a\sqrt{2} / 4$. Каждый из восьми угловых атомов входит одновременно в состав восьми соседствующих ячеек, а каждый из шести атомов, расположенных по центрам граней, принадлежит одновременно двум соседним ячейкам. Поэтому на одну элементарную ячейку ГЦК приходится $8 \times (1/8) + 6/2 = 4$ атома. Коэффициент компактности для этой решетки равен $\pi\sqrt{2} / 6 \approx 0,74$. Чтобы определить координационное число, рассмотрим атом A в центре грани куба (рис. 1.6,б). Расстояние от этого атома до его ближайших соседей равно $a\sqrt{2} / 2$. В число этих соседей входят четыре атома в вершинах куба (атомы 1–4), четыре атома на гранях куба (атомы 5–8) и четыре атома на гранях соседней ячейки (атомы 9–12). Атомы 9–12 симметричны атомам 5–8. Таким образом, $Z = 4 + 4 + 4 = 12$. Решетка ГЦК относится к кубической сингонии, поэтому $Z = K12$.

Рассмотрим, наконец, кристаллическую ячейку ГПУ в виде гексагональной призмы (см. рис. 1.4,в). Характерными размерами выбранной ячейки являются длина ребра правильного шестиугольника a и высота призмы c . При соотношении $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$ реализуется наиболее плотная упаковка атомов в кристалле. Такую кристаллическую решетку называют *идеальной гексагональной плотноупакованной*. Атомы в ячейке ГПУ располагаются по вершинам и центрам шестиугольников – верхнего и нижнего оснований призмы, а также внутри призмы. Минимальное расстояние между атомами равно малому периоду решетки a . Следовательно, атомный радиус металла, имеющего решетку ГПУ, составляет $a/2$. Каждый из двух атомов, расположенных в центрах верхнего и нижнего шестиугольников, принадлежит одновременно двум ячейкам; каждый из двенадцати атомов, образующих вершины этих шестиугольников, принадлежит одновременно шести ячейкам; только три атома внутри призмы принадлежат своей ячейке целиком.

Таким образом, на одну ячейку ГПУ в виде гексагональной призмы приходится $2 \times (1/2) + 12 \times (1/6) + 3 = 6$ атомов. Объем такой ячейки составляет $3\sqrt{3}a^2c/2$, поэтому коэффициент компактности решетки ГПУ равен $\pi\sqrt{2}/6 \approx 0,74$. Для определения координационного числа рассмотрим атом A на рис. 1.6,в. В случае идеальной структуры (при $c/a = \sqrt{8/3}$) атом A в центре основания призмы находится на наиболее близком расстоянии a от шести атомов 1–6, размещенных по вершинам шестиугольника, и от трех атомов 7–9, расположенных в средней плоскости призмы. Кроме того, атом A оказывается на таком же расстоянии от трех атомов 10–12, которые принадлежат соседней ячейке. Атомы 10–12 симметричны атомам 7–9, поэтому координационное число решетки $Z = 6 + 3 + 3 = 12$. Учитывая гексагональную симметрию решетки, записываем: $Z = \Gamma 12$. Определенные выше характеристики кристаллических решеток ОЦК, ГЦК и ГПУ приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Характеристики кристаллических решеток ОЦК, ГЦК и ГПУ

Тип решетки	ОЦК	ГЦК	ГПУ
Минимальное расстояние между центрами атомов d	$\frac{a\sqrt{3}}{2} \approx 0,866a$	$\frac{a\sqrt{2}}{2} \approx 0,707a$	a
Атомный радиус R_A	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$	$\frac{a}{2}$
Коэффициент компактности K	$\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$
Координационное число Z	$K8$	$K12$	$\Gamma 12$

§ 1.3. Кристаллографические символы

Тройка векторов, задающая элементарную ячейку кристалла (см. рис. 1.1), образует пространственную в общем случае косоугольную систему координат X, Y, Z , в которой масштабными отрезками вдоль осей являются периоды решетки a, b, c . В этой системе координат (рис. 1.7) положение любого узла решетки может быть описано вектором

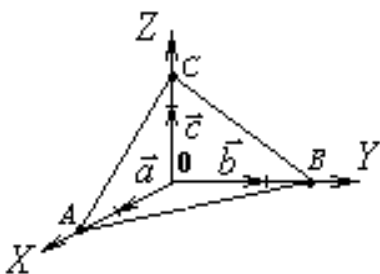


Рис. 1.7. Система координат X - Y - Z , образованная векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

положение любого узла решетки может быть описано вектором $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, где числа m, n, p определяют координаты выбранного узла, выраженные в периодах решетки. Числа m, n, p называют кристаллографическими *индексами* узла. Если узлы совпадают с вершинами элементарных ячеек, индексы выражаются целыми числами, в противном случае – дробными. Для обозначения отрицательного индекса над ним ставят знак минус. Индексы узла, записанные в двойных квадратных скобках, определяют кристаллографический *символ* узла $[[mnp]]$.

Рассмотрение любого направления в кристалле сводят к рассмотрению луча, который параллелен данному направлению, но проведен из начала координат. Далее определяют координаты m, n, p любого узла, через который проходит указанный луч, и приводят отношение этих координат к отношению трех наименьших целых чисел u, v, w , чтобы выполнялось соотношение $m:n:p = u:v:w$. Полученные числа u, v, w называют кристаллографическими *индексами* направления. Заключенные в единичные квадратные скобки индексы направления определяют кристаллографический *символ* данного направления $[uvw]$ и всех параллельных ему направлений. В качестве примера на рис. 1.8 приведены обозначения некоторых узлов и направлений в решетке ОЦК.

Рассмотрение любого направления в кристалле сводят к рассмотрению луча, который параллелен данному направлению, но проведен из начала координат. Далее определяют координаты m, n, p любого узла, через который проходит указанный луч, и приводят отношение этих координат к отношению трех наименьших целых чисел u, v, w , чтобы выполнялось соотношение $m:n:p = u:v:w$. Полученные числа u, v, w называют кристаллографическими *индексами* направления. Заключенные в единичные квадратные скобки индексы направления определяют кристаллографический *символ* данного направления $[uvw]$ и всех параллельных ему направлений. В качестве примера на рис. 1.8 приведены обозначения некоторых узлов и направлений в решетке ОЦК.

В кубических кристаллах выделяют следующие наиболее важные множества однотипных направлений. Первое множество $\langle 100 \rangle$ включает 6 направлений $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$, которые соответствуют ребрам куба. Второе множество $\langle 110 \rangle$ включает 12 направлений $[110]$, $[101]$, $[011]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}01]$, $[0\bar{1}1]$, $[1\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, которые отвечают диагоналям граней куба (рис. 1.9,а). Третье множество $\langle 111 \rangle$ содержит 8 направлений $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$, $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ и характеризует объемные диагонали куба (рис. 1.9,б).

Символ плоскости ABC в кристалле определяют по величине отрезков A , B , C , отсекаемых ею на координатных осях X , Y , Z (см. рис. 1.7). Известное из аналитической геометрии уравнение плоскости в отрезках (для произвольной системы координат X – Y – Z) имеет вид $x/A + y/B + z/C = 1$. Заменяя дроби $1/A$, $1/B$, $1/C$ пропорциональными им простыми (т.е. не имеющими общего множителя) целыми числами h , k , l так, что $h = q/A$, $k = q/B$, $l = q/C$, получаем уравнение $hx + ky + lz = q$. Коэффициенты h , k , l называют кристаллографическими *индексами* плоскости. Заключенные в круглые скобки индексы плоскости определяют кристаллографический *символ* плоскости ($h\ k\ l$).

Таким образом, чтобы установить кристаллографические индексы плоскости, следует

- определить в периодах решетки длины отрезков A , B , C , отсекаемых этой плоскостью на осях координат;
- получить обратные значения $1/A$, $1/B$, $1/C$;
- привести отношение полученных значений к отношению трех наименьших целых чисел $(1/A) : (1/B) : (1/C) = h : k : l$.

Например, передняя грань куба (рис. 1.10), отсекая по оси X один период решетки, параллельна осям Y , Z (формально пересекает их в бесконечности). Следовательно, отрезки, отсекаемые этой плоскостью на осях X , Y , Z , равны 1 , ∞ , ∞ , а их обратные значения составляют 1 , 0 , 0 . Полученные числа сразу являются простыми и целыми, поэтому символ передней грани куба (100) . Наиболее

важные плоскости в кубических кристаллах показаны на рис. 1.10. Как и в случае направлений, однотипные плоскости в кристаллах всегда имеют однотипные символы, различающиеся перестановкой или знаками индексов. Для обозначения совокупности (множества) однотипных плоскостей используют фигурные скобки $\{h k l\}$. В кубических кристаллах выделяют следующие основные множества однотипных плоскостей: $\{100\}$ – шесть граней куба, $\{110\}$ – двенадцать плоскостей ромбического додекаэдра, $\{111\}$ – восемь плоскостей октаэдра.

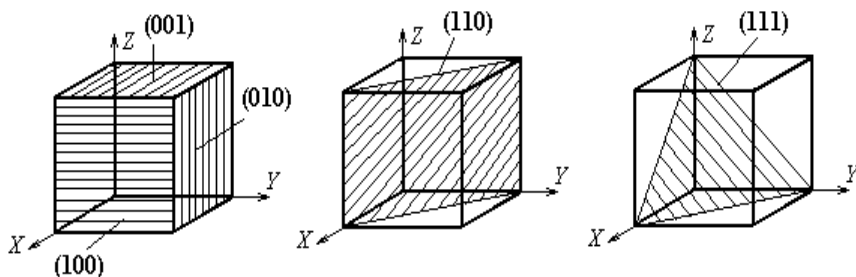


Рис. 1.10. Главные плоскости в кубических кристаллах

При нахождении индексов плоскости за начало координат может быть выбрана любая вершина любой элементарной ячейки. Единственное условие заключается в том, чтобы индицируемая плоскость отсекала на осях координат максимально возможное число отрезков. Однако обычно бывает важнее установить не конкретный символ плоскости, а ее тип. Рассмотрим, например, плоскость на рис. 1.11. В координатной системе X – Y – Z эта плоскость имеет символ $(11\bar{1})$, а в координатной системе \tilde{X} – \tilde{Y} – \tilde{Z} она обозначается символом $(\bar{1}\bar{1}1)$. Таким образом, символы одной и той же плоскости, определенные при разном

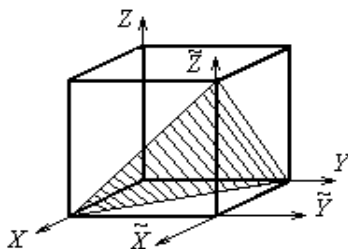


Рис. 1.11. Влияние выбора начала координат на символы плоскости

выборе начала координат, однотипны: это позволяет однозначно отнести рассмотренную выше плоскость ко множеству $\{111\}$.

Правило однотипности символов однотипных плоскостей кристалла не выполняется при индцировании граней гексагональной призмы (рис. 1.12). Действительно, несмотря на то, что все вертикальные грани 1–6 очевидно однотипны, символы граней 1, 2, 4, 5 отличаются по типу от символов граней 3 и 6. Указанное противоречие можно устранить, если к трем обычным координатным осям X , Y , Z добавить еще одну координатную ось W и перейти к четырехмерной координатной системе X – Y – W – Z .

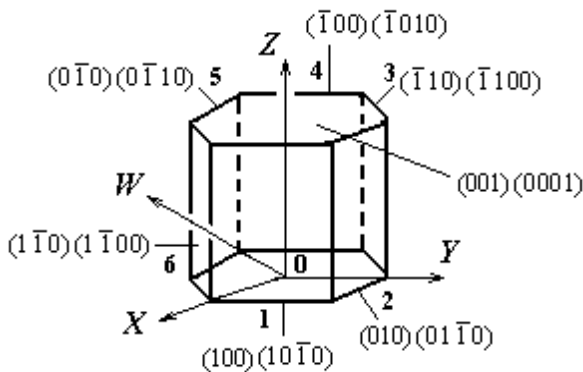


Рис. 1.12. Обозначение плоскостей гексагональной призмы с помощью трех и четырех индексов

Введение четвертой координатной оси эквивалентно переходу к четырехиндексному обозначению плоскостей $(hkil)$. Поскольку для определения положения плоскости в пространстве достаточно трех индексов, «новый» четвертый индекс не является независимым и выражается через остальные: $i = -(h + k)$. На рис. 1.12 плоскости гексагональной призмы обозначены с помощью трех и четырех индексов. Видно, что использование четырех индексов позволяет получить однотипные символы для всех однотипных плоскостей 1–6. Некоторые более сложные примеры направлений и плоскостей в кристаллах показаны на рис. 1.13.

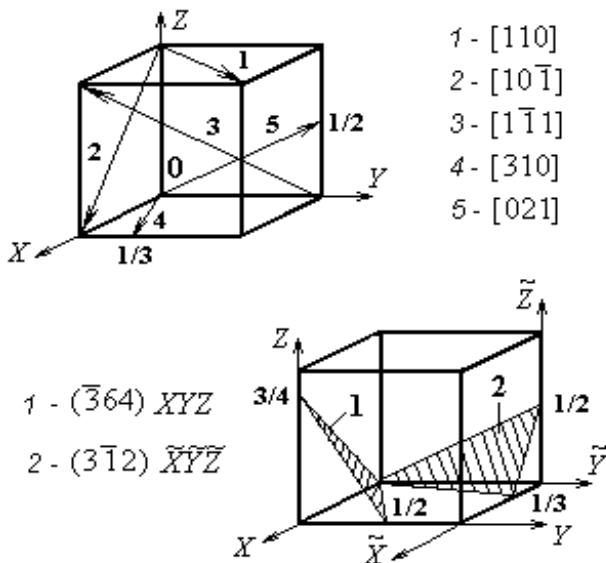


Рис. 1.13. Примеры направлений и плоскостей в кристаллах

§ 1.4. Поликристаллическое строение и полиморфные модификации металлов

Рассматривая разные плоскости и направления в кристаллических решетках, нетрудно убедиться, что плотность их заполнения атомами неодинакова. Поэтому и свойства кристаллов в разных направлениях будут разными. Неодинаковость механических, физических или любых других свойств кристалла в зависимости от направления испытания называют *анизотропией*. В силу самого строения любые отдельно взятые кристаллы (т.е. *монокристаллы*) анизотропны. Реальные технические металлы являются веществами *поликристаллическими*: они состоят из множества мелких анизотропных кристаллов, которые ориентированы друг относительно друга случайным образом. Поэтому свойства металла как бы усредняются и в результате практически не зависят от направления. В этом смысле поликристаллические металлы *квази-* или *псевдоизотропны*.

Важно отметить, что кристаллы в реальном металле не имеют геометрически правильной внешней формы (рис. 1.14). Данный факт объясняется спецификой протекания кристаллизационных процессов.

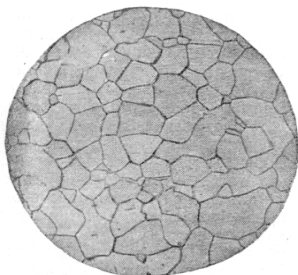


Рис. 1.14. Строение поликристаллического железа

Дело в том, что рост металлических кристаллов из расплава заключается в присоединении к их зародышам атомов, поступающих из жидкой фазы. Сначала кристаллы растут свободно, сохраняя правильную геометрическую форму. Однако на определенной стадии процесса затвердевания рост отдельно взятого кристалла становится затруднен вследствие роста его соседей. Далее

кристаллы начинают мешать нормальному росту друг друга: рост отдельных кристаллов становится возможным лишь по тем направлениям, где эти кристаллы непосредственно контактируют с «питающей» жидкостью. В результате, по окончании кристаллизации металл состоит из множества кристаллов, которые отличаются друг от друга размером, внешней формой и ориентацией в пространстве.

Металлические кристаллы в составе поликристаллического материала называют *кристаллитами* или *зернами*, а поверхности их раздела – *границами зерен*. Границы зерен представляют собой «переходную» область шириной до 3–4 межатомных расстояний, в которой решетка одного кристаллита, имеющего определенную кристаллографическую ориентацию, переходит в решетку другого кристаллита, имеющего иную кристаллографическую ориентацию. Поэтому на границе зерна атомы расположены иначе, чем в его объеме. В отдельных случаях выгодно иметь материал (металл) с определенной *текстурой*, т.е. с преимущественной ориентацией кристаллитов. Этого целенаправленно добиваются, например, деформируя металлические материалы при относительно низких температурах. Понятно, что текстурированный металл – вещество анизотропное.

В зависимости от температуры и внешнего давления металлы могут существовать, имея разный тип кристаллической решетки.

Существование одного металла в различных кристаллических формах при разных температурах называют *полиморфизмом*³⁾ или *аллотропией*. Например, плутоний Pu, имея температуру плавления «всего лишь» ~ 640 °С, может существовать в шести полиморфных (аллотропических) модификациях, т.е. иметь в зависимости от температуры шесть типов кристаллической решетки. Процесс перехода металла из одного кристаллического состояния в другое называют *полиморфным (аллотропическим) превращением*. При неизменном внешнем давлении полиморфное превращение в металле протекает в изотермических условиях, т.е. при постоянной температуре. Аллотропические модификации металлов обозначают буквами греческого алфавита в порядке их появления при возрастании температуры: α , β , γ , δ и т.д. Например, температура полиморфного превращения циркония Zr составляет 863 °С. Соответственно, при $T < 863$ °С цирконий имеет решетку ГПУ и обозначается символом α -Zr, а при $T > 863$ °С – решетку ОЦК и обозначается символом β -Zr. В результате полиморфного превращения образуются новые кристаллы, имеющие другую решетку, другие размер и форму. Поэтому полиморфное превращение называют иногда *перекристаллизацией*. Изменение в строении кристаллической решетки сопровождается скачкообразным изменением объема, теплоемкости, теплопроводности, электропроводности, а также магнитных, механических и химических свойств. Металлы (или аллотропические модификации металлов) с одинаковой по типу кристаллической решеткой называют *изоморфными*⁴⁾.

Периоды кристаллических решеток ОЦК, ГЦК и ГПУ (значения параметров a и c) составляют у разных металлов от 0,25 до 0,65 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Среди наиболее технически важных металлов с решеткой ОЦК следует отметить Cr, K, Mo, Nb, Ra, Ta, V, W, α -Fe, β -Hf, β -Th, β -Ti, β -Zr, γ -U, ε -Pu. Кристаллическая решетка ОЦК характерна для высокотемпературных аллотропических модификаций металлов.

Среди металлов с решеткой ГЦК можно выделить Ag, Al, Au, Cu, Ni, Pb, Pt, γ -Fe, α -Th. Важное значение в технике имеют метал-

³⁾ **Полиморфизм** (греч.) – многоформие.

⁴⁾ **Изоморфный** (греч.) – равноформный.

лы с кристаллической решеткой типа ГПУ: Mg, Os, Re, Zn, α -Be, α -Hf, α -Ti, α -Zr. Кристаллическая решетка ГПУ характерна для низкотемпературных « α -модификаций» металлов. При определении координационного числа в реальных атомно-кристаллических структурах типа ГПУ следует иметь в виду, что отношение периодов c/a у некоторых металлов (цинк Zn, кадмий Cd, бериллий Be) значительно отличается от «идеального» значения 1,633.

Контрольные вопросы

1. Что называют элементарной ячейкой кристалла? Сколько параметров необходимо для ее описания?
2. Что называют периодами кристаллической решетки?
3. Перечислите наиболее распространенные среди металлов типы кристаллических решеток. Изобразите соответствующие элементарные ячейки.
4. Сопоставьте основные характеристики металлических кристаллов, имеющих решетки ОЦК, ГЦК, ГПУ.
5. Изложите основные правила кристаллографического индирования узлов, направлений и плоскостей. Приведите примеры соответствующих символов.
6. Какие направления и плоскости в кристаллах называют однотипными (кристаллографически эквивалентными)?
7. Каким образом обозначают множества однотипных направлений и плоскостей?
8. Изобразите строение поликристаллического металла.
9. Что называют зерном металла?
10. Что называют текстурой металла?
11. В чем заключается полиморфизм металлов? Как обозначают полиморфные модификации металлов?
12. Какие металлы называют изоморфными?

Глава 2

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ПЛАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

§ 2.1. Агрегатные состояния вещества

Любое вещество, в том числе металл, может находиться в одном из трех агрегатных состояний – твердом, жидком или газообразном. Реализация того или иного состояния зависит от температуры и внешнего давления. При переходе из одного агрегатного состояния в другое свойства вещества резко меняются.

Когда вещество находится в газообразном состоянии, его частицы (атомы, ионы или молекулы) слабо взаимодействуют между собой и равномерно заполняют весь предоставленный им объем. Средняя кинетическая энергия частиц газа значительно превышает среднюю потенциальную энергию их взаимодействия $E_K \gg E_P$, поэтому ни о каком порядке во взаимном расположении частиц газа говорить не приходится. Иными словами, для газа характерно отсутствие собственной формы и собственного объема. В том случае, когда газ ионизирован, его называют *плазмой*. Плазма отличается от обычного газа, прежде всего, электрическим взаимодействием частиц (ионов и электронов). Хотя между плазмой и газом нельзя провести четкой границы, плазму часто называют четвертым состоянием вещества.

Жидкости и твердые тела, для которых характерно сильное взаимодействие частиц, представляют собой разновидности *конденсированного* состояния вещества. Отличительной чертой жидкости от газа является некоторая упорядоченность во взаимном расположении частиц. Эту упорядоченность называют *ближним порядком*, так как она распространяется на очень небольшие расстояния, сравнимые с расстоянием между частицами. Качественным условием жидкого состояния является энергетическое соотношение $E_K \approx E_P$. В первом приближении жидкость можно представить себе как множество микрообъемов, внутри каждого из которых имеет место упорядоченное расположение частиц. Эти упорядоченные микрообразования недолговечны: они то образуются как результат взаимодействия частиц между собой, то исчезают как

следствие интенсивного теплового движения частиц. Поэтому жидкость имеет собственный объем, но не имеет собственной формы. Вполне очевидно, что ближний порядок в жидкости не делает ее анизотропной.

Твердые тела имеют собственный объем и собственную форму: для них справедливо соотношение $E_p \gg E_k$. Различают две разновидности твердых тел – *кристаллические* и *аморфные*. В кристаллических телах наблюдается правильное чередование частиц на значительных расстояниях, т.е. имеется *дальний порядок*. Такое устойчивое, геометрически правильное и периодичное в трех измерениях расположение частиц образует кристаллическую решетку, характерную для истинно твердого тела. Аморфные тела являются метастабильной (т.е. псевдостабильной) разновидностью твердых тел. Они не обладают кристаллическим строением и представляют собой сильно загустевшие жидкости.

§ 2.2. Энергетические условия превращений

При фиксированных значениях внешнего давления P и абсолютной температуры T энергетическое состояние любой физико-химической системы⁵⁾ характеризуют *свободной энергией Гиббса*: $G = H - TS$, где H и S – энтальпия и энтропия системы соответственно. Энтальпия характеризует *полную энергию (теплосодержание)* системы и определяется суммой $U + PV$, где U и V – внутренняя энергия и объем системы. Произведение $T \times S$ характеризует так называемую *связанную энергию*, необходимую для существования системы. Таким образом, по физическому смыслу свободная энергия Гиббса – это тепло, которое в данных условиях ($T, P = \text{const}$) может быть выделено из системы и превращено в работу. Если система предоставлена самой себе (т.е. находится в неизменных внешних условиях), в ней могут протекать только те процессы и превращения, которые приводят эту систему в более устойчивое состояние с меньшим запасом свободной энергии.

⁵⁾ **Физико-химической** называют систему, в которой возможно перераспределение энергии и вещества.

В частности, самопроизвольный переход системы из состояния A в состояние B возможен лишь в том случае, когда $\Delta G = G_B - G_A < 0$. В конечном итоге система должна достигнуть наиболее устойчивого состояния с минимальной энергией Гиббса. Такое состояние системы называют *равновесным*.

Переход металла из жидкого состояния в кристаллическое (при охлаждении) называют *кристаллизацией*, обратный переход (при нагреве) – *плавлением*. Объемный эффект этих превращений составляет 2–6 %. Иначе говоря, объем металла при плавлении или кристаллизации почти не меняется.

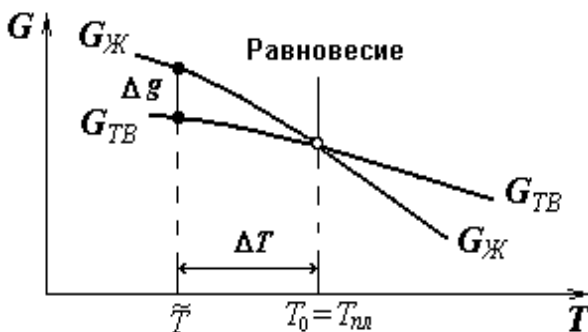


Рис. 2.1. Температурная зависимость свободной энергии для жидкого и кристаллического металла

В принципе, при любых значениях P и T каждому агрегатному состоянию металла отвечает некоторая свободная энергия G . Характер изменения свободной энергии жидкого и твердого кристаллического металла при изменении температуры показан на рис. 2.1. Видно, что выше температуры T_0 меньшим запасом свободной энергии обладает жидкий металл ($G_{Ж} < G_{ТВ}$), ниже – кристаллический металл ($G_{ТВ} < G_{Ж}$). Следовательно, выше температуры T_0 металл должен находиться в жидком состоянии, а ниже – в кристаллическом. Температуру T_0 называют *равновесной температурой плавления и кристаллизации* металла.

Равенство энергий $G_{\text{ТВ}} = G_{\text{Ж}}$ при $T = T_0$ (см. рис. 2.1) означает, что жидкое состояние металла термодинамически равноправно его кристаллическому состоянию. При температуре T_0 расплав металла и металлические кристаллы будут находиться в *термодинамическом равновесии*. Это означает, что они могут сосуществовать одновременно и притом бесконечно долго, не превращаясь друг в друга. Следовательно, при температуре T_0 процесс кристаллизации (как и процесс плавления) происходить, строго говоря, не может.

Для начала кристаллизации необходимо охладить жидкий металл (расплав) до некоторой температуры \tilde{T} , которая меньше равновесной температуры T_0 . Только в этом случае в системе возникает энергетический стимул превращения (см. рис. 2.1), который определяется разностью свободных энергий металла, находящегося в менее устойчивом (жидком) и более устойчивом (кристаллическом) состояниях: $\Delta g(\tilde{T}) = G_{\text{Ж}}(\tilde{T}) - G_{\text{ТВ}}(\tilde{T})$. Иначе говоря, кристаллизация начнется лишь при некотором *переохлаждении* расплава ниже равновесной температуры T_0 . Разность $\Delta T = T_0 - \tilde{T}$ между равновесной и фактической температурами кристаллизации называют *степенью переохлаждения расплава*.

Степень переохлаждения жидкого металла ΔT не является постоянной величиной. Она зависит, в частности, от скорости, с которой охлаждают расплав. Поэтому кристаллизация одного и того же металла может протекать при разных температурах \tilde{T} . В отличие от процесса формирования и роста кристаллов (кристаллизации) плавление – это процесс разрушения кристаллической решетки, который не требует времени на перераспределение атомов. Поэтому, независимо от скорости нагрева, металлический кристалл начинает плавиться сразу, как только его температура превысит температуру T_0 . Иначе говоря, возможная *степень перегрева* при плавлении чистого металла пренебрежимо мала. Поэтому важнейшая физическая характеристика металла – *температура плавления* $T_{\text{пл}}$ фактически равна температуре T_0 (см. рис. 2.1).

Процесс затвердевания (точнее, кристаллизации) металла можно изобразить в координатах «температура–время». На рис. 2.2 показаны термические *кривые охлаждения*, которые соответствуют разным скоростям отвода тепла от затвердевающей жидкости.

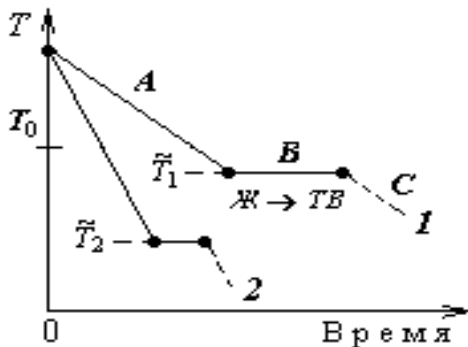


Рис. 2.2. Кривые охлаждения металла:
 1 – медленное охлаждение; 2 – быстрое охлаждение

Кривые охлаждения получают экспериментальным путем, регистрируя температуру металла через определенные промежутки времени. При медленном отводе тепла (кривая охлаждения 1) степень переохлаждения расплава невелика, и кристаллизация протекает при температуре \tilde{T}_1 , которая близка к равновесной температуре T_0 . При быстром отводе тепла (кривая охлаждения 2) степень переохлаждения возрастает, и процесс кристаллизации реализуется при температуре \tilde{T}_2 , которая значительно меньше температуры T_0 . Охлаждая расплав с очень большими скоростями (порядка миллиона градусов в секунду), можно добиться такой степени переохлаждения, что кристаллизация не начнется даже при достижении комнатной температуры. В последнем случае реализуется аморфное состояние металла – состояние загустевшей сильно переохлажденной жидкости. Степень переохлаждения жидкого металла, которая может быть достигнута до начала его кристаллизации, зависит не только от условий охлаждения, но и от чистоты расплава: чем чище металл, тем более он склонен к переохлаждению.

Участки типа *A* на рис. 2.2 соответствуют охлаждению расплава до начала кристаллизации, участки типа *C* – охлаждению твердого металла после завершения кристаллизации. При температурах кристаллизации на термических кривых возникают горизонтальные площадки – участки типа *B*, которые показывают, что процесс кристаллизации сопровождается *выделением* тепла. Действительно, внутренняя энергия расплава больше, чем внутренняя энергия кристалла, поскольку в жидкости далеко не все атомы занимают оптимальные «энергетические» положения. Выделяющееся из металла «избыточное» тепло $Q = H_{\text{ж}} - H_{\text{тв}}$ компенсирует тепло, отводимое в окружающее пространство. Поэтому при постоянном внешнем давлении кристаллизация металла происходит в *изотермических условиях*, т.е. при постоянной температуре \tilde{T} (см. рис. 2.2).

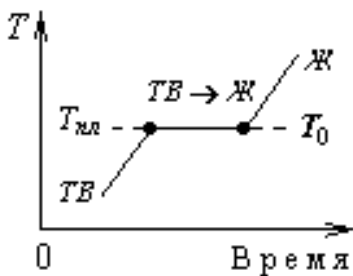


Рис. 2.3. Кривая нагрева металла

Если металлу, первоначально находящемуся в кристаллическом состоянии, сообщать каждую секунду определенное количество тепла, изменение температуры металла со временем будет таким, как показано на рис. 2.3. Плавление металла тоже происходит в изотермических условиях, но сопровождается *поглощением* тепла в количестве $Q = H_{\text{ж}} - H_{\text{тв}}$.

Иначе говоря, металл при плавлении поглощает ровно столько тепла, сколько выделяет в процессе кристаллизации. Это поглощаемое тепло расходуется на разрушение кристаллической решетки.

§ 2.3. Механизмы кристаллизации

Еще в 1878 г. Д.К. Черновым было показано, что процесс кристаллизации металлического вещества включает два элементарных процесса:

- образование устойчивых кристаллических зародышей – *центров кристаллизации*;
- рост центров кристаллизации путем присоединения атомов из расплава.

Жидкий металл (расплав), как и всякую жидкость, можно рассматривать как вещество, состоящее из микроскопических кластеров – микрообъемов с упорядоченным расположением атомов. Иначе говоря, в жидком металле имеется ближний порядок, т.е. *тенденция* к геометрически правильному расположению частиц. С понижением температуры степень этого порядка возрастает. При температурах, близких к температуре T_0 (см. рис. 2.1), в расплаве возможно образование кластеров, где атомы упакованы точно таким образом, как и в металлическом кристалле. Такие кластеры называют *гетерофазными флуктуациями*. Именно они при определенных условиях становятся зародышами будущих кристаллов.

На первый взгляд кажется, что центром кристаллизации может являться сколь угодно малая совокупность атомов, например одна кристаллическая ячейка. Однако это не так. Рассмотрим конкретную физико-химическую систему – металл, затвердевающий при температуре \tilde{T} (см. рис. 2.1). Как и прежде, будем предполагать, что изменение объема металла в ходе кристаллизации пренебрежимо мало. С одной стороны, при образовании кристалла свободная энергия системы должна уменьшиться на величину $\Delta G_V = V\Delta g$, где V – объем затвердевшего металла (т.е. образовавшегося кристалла); Δg – разность удельных⁶⁾ свободных энергий металла в жидком и твердом состояниях, т.е. $G_{\text{ж}} - G_{\text{тв}}$. С другой стороны, поверхность кристалла является в нашей системе двухмерным дефектом (см. гл. 3). Чтобы образовать такой дефект, нужно совершить над системой определенную работу. В этой связи свободная энергия системы должна возрасти на величину $\Delta G_S = S\gamma$, где S – площадь поверхности кристалла (точнее, площадь поверхности раздела «кристалл–расплав»); γ – энергия, приходящаяся на единицу этой площади (*поверхностное натяжение*). Итоговое изменение свободной энергии выразится алгебраической суммой

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S = -V\Delta g + S\gamma.$$

⁶⁾ **Удельная энергия** – энергия в расчете на единицу объема вещества.

Для определенности, если в расплаве образуется кристалл кубической формы,

$$\Delta G = -a^3 \Delta g + 6a^2 \gamma, \quad (2.1)$$

где a – длина ребра куба. Таким образом, $\Delta G = f(a)$, т.е. полное изменение свободной энергии зависит от размера образовавшегося кристалла.

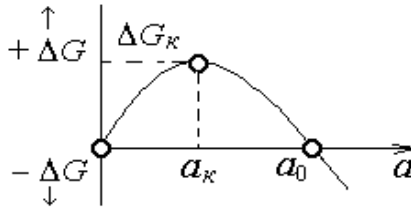


Рис. 2.4. Изменение свободной энергии системы в зависимости от размера кристаллических зародышей

Полученная зависимость (2.1) представлена на рис. 2.4. Физический смысл этой зависимости состоит в следующем. Чем меньше кристалл, тем больше для него значение S/V , характеризующее отношение площади поверхности к объему. Поэтому при малых размерах кристалла энергетический «проигрыш» ΔG_S превышает энергетический «выигрыш» ΔG_V . Следовательно, если в расплаве возникает кристаллический зародыш размером меньше критической величины a_k (см. рис. 2.4), он оказывается термодинамически нестабильным и растворяется в расплаве. Действительно, рост такого зародыша невозможен, поскольку он сопровождался бы увеличением свободной энергии. Таким образом, центром кристаллизации может служить только такой зародыш, размер которого превышает критическое значение a_k . Зародыш критического размера (т.е. минимальный зародыш, который способен к росту) называют *критическим зародышем*. Чтобы оценить размер критического зародыша, можно использовать условие $d(\Delta G)/da = 0$ и выражение (2.1). В результате, получаем, что

$$a_k = 4\gamma / \Delta g. \quad (2.2)$$

При увеличении степени переохлаждения ΔT (т.е. при уменьшении температуры) поверхностное натяжение γ практически не изменяется, а энергетический стимул превращения Δg непрерывно растет (см. рис. 2.1), поэтому, согласно (2.2), критический размер зародыша уменьшается. Для оценки изменения свободной энергии при образовании критического зародыша используем выражения (2.1) и (2.2). Нетрудно убедиться, что $\Delta G_K = S\gamma/3$. Это означает, что для образования зародыша размером a_K требуется дополнительная энергетическая флуктуация на величину ΔG_K , которая составляет треть от поверхностной энергии ΔG_S . Эта дополнительная энергия необходима для того, чтобы возникшая в расплаве критическая гетерофазная флуктуация «оформилась» в виде самостоятельной подсистемы, т.е. отделилась от расплава путем образования соответствующей границы. Таким образом, можно резюмировать: критический зародыш кристалла образуется на тех участках расплава, где гетерофазная флуктуация размером a_K обладает повышенной энергией в результате энергетической флуктуации на величину не меньше, чем ΔG_K .

Рассмотренный выше механизм предполагает самопроизвольное (*гомогенное*) образование центров кристаллизации. Этот механизм реализуется в металлах очень высокой чистоты и требует значительного переохлаждения расплава. В расплавах технических металлов всегда присутствуют посторонние включения – оксиды, нитриды, карбиды и др. Если такие включения и зародыши кристаллического металла имеют сходное атомное строение (однотипные кристаллические решетки, периоды которых отличаются не более чем на 10 %), поверхностное натяжение на границе «включение–зародыш» будет меньше, чем на границе «зародыш–расплав». В таком случае центры кристаллизации будут образовываться на имеющихся включениях. Наличие готовых поверхностей уменьшает энергетические затраты на образование кристаллических зародышей (за счет уменьшения составляющей ΔG_S), поэтому затвердевание будет происходить при меньших переохлаждениях расплава.

Зарождение центров кристаллизации на уже готовых поверхностях (т.е. на инородных подложках) называют *гетерогенным*.

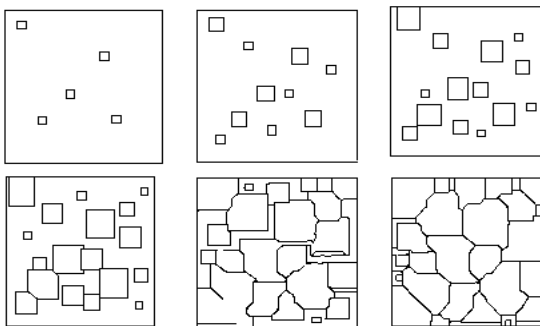


Рис. 2.5. Схема кристаллизации металла

Рост металлических кристаллов заключается в том, что к их устойчивым зародышам присоединяются все новые атомы из переохлажденного расплава: при этом свободная энергия системы уменьшается. Сначала кристаллы растут свободно, сохраняя правильную геометрическую форму (рис. 2.5). Однако на определенной стадии затвердевания рост отдельно взятого кристалла становится затруднен вследствие роста его соседей. Далее кристаллы начинают мешать нормальному росту друг друга: рост отдельных кристаллов становится возможным лишь по тем направлениям, где эти кристаллы непосредственно контактируют с расплавом.

В результате, по окончании кристаллизации металл состоит из множества кристаллов, которые отличаются друг от друга размером, внешней формой и ориентацией в пространстве (см. рис. 1.14). Напомним, что такие кристаллы называют кристаллитами или зернами.

§ 2.4. Параметры кристаллизации

Количественными характеристиками процесса кристаллизации являются *скорость зарождения центров кристаллизации* $CЗ$ (количество центров, возникающих в единичном объеме расплава в единицу времени) и *скорость роста кристаллов* $СР$ (увеличение линейных размеров кристалла в единицу времени). Зависимости этих характеристик от степени переохлаждения расплава ΔT — так называемые *кривые Таммана* — показаны схематично на рис. 2.6.

При равновесной температуре T_0 (степень переохлаждения равна нулю) кристаллизация не происходит, поэтому $CЗ=0$ и $СР=0$. При увеличении степени переохлаждения (т.е. при уменьшении температуры) проявляются две противоположные тенденции. С одной стороны, возникает и постоянно увеличивается термодинамический стимул превращения Δg (см. рис. 2.1). Данный фактор благоприятствует кристаллизации, способствуя образованию и росту кристаллов. С другой стороны, по мере уменьшения температуры уменьшается диффузионная подвижность⁷⁾ атомов в расплаве. Этот второй фактор снижает способность системы к превращению, затрудняя как образование, так и рост кристаллов. При очень больших переохлаждениях (низких температурах) диффузионная подвижность атомов столь мала, что даже значительный выигрыш в свободной энергии Δg оказывается недостаточным для формирования кристаллической структуры, поэтому $CЗ=0$ и $СР=0$. В последнем случае реализуется аморфное состояние металла. В результате совместного влияния двух рассмотренных выше противоположно действующих факторов каждая из кривых Таммана проходит через максимум (см. рис. 2.6).

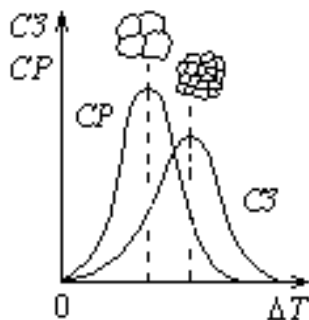


Рис. 2.6. Кривые Таммана

Скорость зарождения устойчивых зародышей и линейная скорость их роста характеризуют скорость протекания кристаллизации в целом. Экспериментально среднюю скорость кристаллизации определяют как величину, обратную времени, которое затрачено на превращение. Аналогично кривым Таммана, с увеличением переохлаждения средняя скорость изотермической кристаллизации сначала растет (пока доминирует «позитивный» термодинамический фактор), достигает максимума, а затем уменьшается до нуля (когда доминирует «негативный» диффузионный фактор).

⁷⁾ Диффузией называют процесс перераспределения вещества в результате тепловой миграции атомов.

Для металлов технической чистоты⁸⁾ степень переохлаждения, соответствующая максимальной скорости кристаллизации, составляет обычно от 10 до 30 °С.

Строение металла после затвердевания зависит от того, как соотносятся между собой величины S_3 и CP . Если скорость зарождения центров кристаллизации относительно мала, а скорость роста кристаллов достаточно велика, в структуре металла будут доминировать крупные зерна. В частности, крупнозернистая структура формируется, если кристаллизация проходит при небольшой степени переохлаждения (см. рис. 2.6). С увеличением скорости образования зародышей и уменьшением скорости их роста (например, при увеличении степени переохлаждения) средний размер зерен в затвердевшем металле уменьшается: зерен становится больше, но они имеют меньший размер.

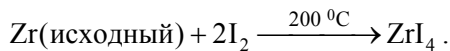
В целях получения мелкого зерна в расплавы металлов иногда вводят специальные тугоплавкие включения – *модификаторы*. Эти включения обеспечивают готовые поверхности, облегчающие зарождение металлических кристаллов. Такой способ получения металла с мелким зерном называют *модифицированием*.

§ 2.5. Иодидное рафинирование металлов

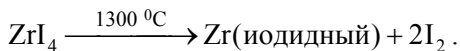
В предыдущих параграфах мы обсудили основные закономерности кристаллизации металлов из расплавов. Однако образование металлических кристаллов возможно и в некоторых других случаях. Например, для очищения тугоплавких металлов от примесей широко используют метод *иодидного рафинирования*, разработанный в 1925 г. голландскими учеными ван Аркелем и де Буром.

Рассмотрим принцип получения высокочистого (так называемого *иодидного*) циркония, нашедшего широкое применение в атомной отрасли. В соответствии со схемой на рис. 2.7, образцы исходного (т.е. загрязненного примесями) металла 1 помещают в реакционный сосуд – термостойкую колбу 2, заполненную газообразным иодом I_2 . При нагреве колбы происходит химическая реакция

⁸⁾ Чистота «технических» металлов составляет 99,0–99,9 % (по массе).



Образовавшееся летучее соединение – тетраидрид циркония ZrI_4 достигает более нагретой, чем колба, вольфрамовой нити 3, где диссоциирует по реакции



В результате на раскаленной вольфрамовой проволоке, как на подложке, образуются и растут хорошо очищенные от примесей кристаллы, показанные на рис. 2.8.

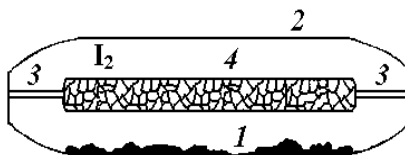


Рис. 2.7. Упрощенная схема установки для иодидного рафинирования металлов: 1 – исходный (неочищенный) металл; 2 – термостойкая нагреваемая колба; 3 – нагреваемая подложка для осаждения очищенного металла; 4 – кристаллы рафинированного (очищенного) металла



Рис. 2.8. Внешний вид кристаллов иодидного циркония

Контрольные вопросы

1. Как изменяется строение металла при изменении его агрегатного состояния?
2. Напишите и проанализируйте выражение для свободной энергии Гиббса.
3. Какое состояние физико-химической системы называют равновесным?
4. Сформулируйте энергетическое условие перехода системы из состояния A в состояние B при фиксированных значениях внешнего давления и температуры.
5. Прокомментируйте температурные зависимости на рис. 2.1.
6. Возможно ли изменение агрегатного состояния металла при температуре T_0 (см. рис. 2.1)?
7. Что называют степенью переохлаждения расплава?
8. Прокомментируйте зависимости на рис. 2.2 и 2.3. Почему на кривых охлаждения и нагрева металла возникают горизонтальные участки?
9. Дайте определение понятию «критический зародыш».
10. Опишите механизмы гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов.
11. Почему зерна металла после кристаллизации имеют разный размер и не имеют правильной внешней формы?
12. Назовите основные количественные характеристики процесса кристаллизации.
13. Почему кривые Таммана на рис. 2.6 проходят через максимум?
14. Изобразите зависимость скорости кристаллизации металла от степени переохлаждения расплава.
15. Как зависит средний размер зерен металла от степени переохлаждения расплава?
16. В чем цель и суть «модифицирования» металлов?
17. Объясните принцип иодидного рафинирования металлов.

Глава 3

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Реальный кристалл отличается от идеального наличием разного рода несовершенств – *дефектов*. В принципе, дефектом является любое нарушение порядка расположения атомов в кристаллической решетке. Дефекты не только влияют на свойства материалов, но часто определяют эти свойства в конкретных условиях эксплуатации. По геометрическим признакам дефекты кристаллического строения подразделяют на *точечные* (нульмерные), *линейные* (одномерные), *поверхностные* (двухмерные) и *объемные* (трехмерные). Точечные дефекты – это такие нарушения атомного строения кристалла, размеры которых во всех трех измерениях сопоставимы с размерами атома. Точечными дефектами являются вакансии, межузельные атомы, примесные атомы, а также их комплексы. Линейные дефекты малы (имеют атомные размеры) в двух измерениях, но их протяженность в третьем измерении может достигать размера кристалла. К линейным дефектам относят длинные цепочки точечных дефектов и дислокации. Поверхностные дефекты малы только в одном измерении. Примером поверхностных дефектов могут служить внешние поверхности кристалла, а также границы зерен в поликристаллических материалах. К объемным дефектам, имеющим значительную протяженность во всех трех измерениях, относят макроскопические инородные включения, трещины и поры.

§ 3.1. Точечные дефекты

Точечные дефекты (рис. 3.1) разделяют на *собственные* (*структурные*) и *примесные*. Собственными дефектами являются вакансии и межузельные атомы, а примесными – атомы посторонних химических элементов (примесей), которые всегда присутствуют даже в самом чистом металле. В качестве примесей могут выступать как металлы, так и неметаллы. *Вакансиями* называют «пустые» (т.е. незанятые атомами) узлы кристаллической решетки, *межузельными атомами* – собственные атомы, располагающиеся вне узлов решетки.

Атомы примесей могут занимать узлы решетки (замещать атомы основного сорта) или располагаться в междоузлиях (пустотах) кристалла. В первом случае говорят о примесях *замещения*, во втором – о примесях *внедрения*.

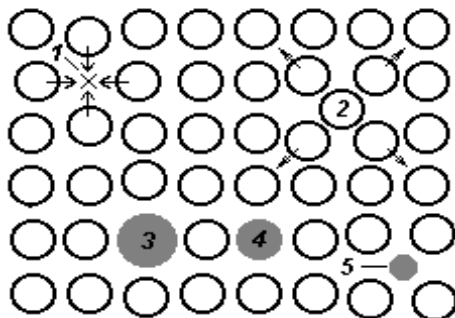


Рис. 3.1. Двухмерная модель кристалла с точечными дефектами: 1 – вакансия; 2 – межузельный атом; 3 и 4 – примесные атомы замещения; 5 – примесный атом внедрения

В решетках ОЦК, ГЦК и ГПУ различают два вида междоузлий: *октаэдрические* и *тетраэдрические*. В решетке ГЦК наибольшие пустоты находятся в центре куба и посередине его ребер (рис. 3.2,*а*). Каждая из этих пустот окружена шестью атомами, образующими октаэдр (поэтому такие пустоты и называют октаэдрическими). Более мелкие пустоты показаны на рис. 3.2,*б*. Они называются тетраэдрическими, так как их окружают четыре атома, которые образуют тетраэдр. В каждую из октаэдрических пустот можно вписать сферу радиусом $0,41R_A$, а в каждую из тетраэдрических пустот – сферу радиусом $0,225R_A$, где R_A – атомный радиус металла. Пустоты в решетке ОЦК показаны на рис. 3.3. В решетке этого типа тетраэдрические пустоты крупнее октаэдрических. Радиусы тетраэдрических и октаэдрических пустот составляют соответственно $0,291R_A$ и $0,154R_A$. Пустоты в идеальной решетке ГПУ показаны на рис. 3.4. Размеры окта- и тетраэдрических пустот в этой решетке равны размерам одноименных пустот в решетке ГЦК. Это указывает на определенную родственность атомно-кристаллических структур ГЦК и ГПУ.

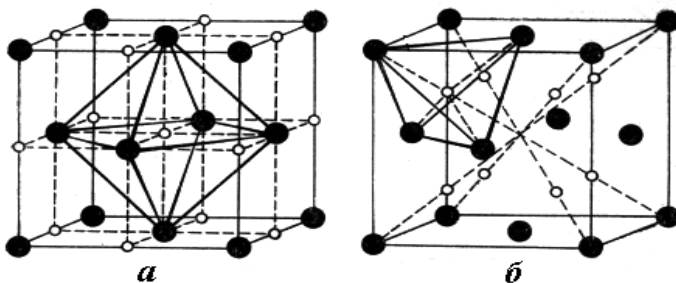


Рис. 3.2. Решетка ГЦК: светлыми кружками обозначены центры a – октаэдрических; b – тетраэдрических пустот

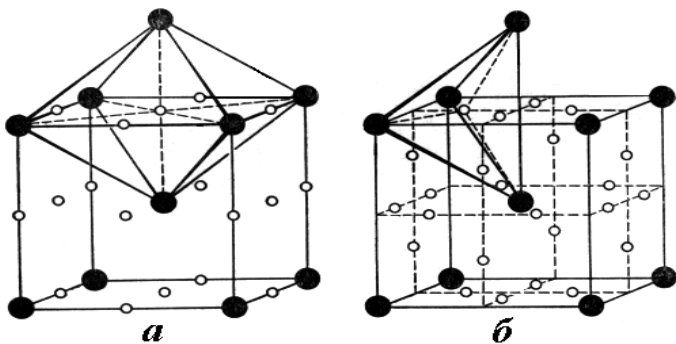


Рис. 3.3. Решетка ОЦК: светлыми кружками обозначены центры a – октаэдрических; b – тетраэдрических пустот

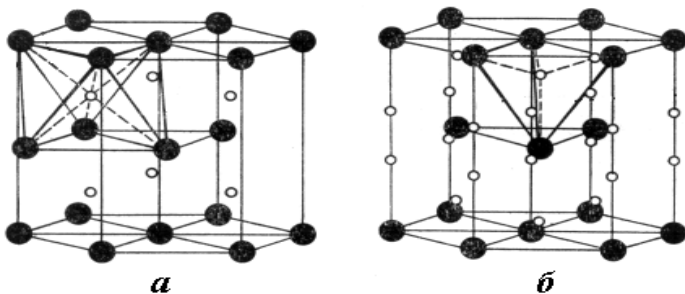


Рис. 3.4. Решетка ГПУ: светлыми кружками обозначены центры a – октаэдрических; b – тетраэдрических пустот

Точечные дефекты искажают (деформируют) решетку кристалла. Это выражается в том, что атомы, расположенные вблизи дефекта, смещаются из тех позиций, которые они занимали до его появления. Перестройка атомов вокруг дефекта – *атомная релаксация* – происходит таким образом, чтобы минимизировать внутреннюю энергию кристалла. Заметные смещения возникают обычно в первых трех атомных слоях, окружающих дефект, который является центром искажений. Иначе говоря, заметно релаксируют лишь атомы первых трех *координационных сфер*. Атомы ближайшего слоя (т.е. первой координационной сферы) смещаются по направлению к вакансии и в направлении от межузельного атома (см. рис. 3.1). При этом искажения, вносимые межузельными атомами, значительно больше искажений, вносимых вакансиями, но и они составляют не более 10 % от межатомного расстояния. При удалении от дефекта искажения в решетке убывают немонотонно. Так, например, атомы второй координационной сферы смещаются уже не по направлению к вакансии, а от нее. Сильно искаженную область решетки вокруг дефекта, которая распространяется на несколько атомных слоев (координационных сфер), называют *ядром дефекта*. Поскольку вакансия стремится «стянуть» решетку на себя, ее рассматривают в кристалле как центр всестороннего (*гидростатического*) растяжения. Иначе говоря, вакансия в кристалле – точечный источник растягивающих напряжений. В этом смысле межузельный атом является центром всестороннего сжатия.

Вакансии и межузельные атомы необязательно образуются одновременно и в равных количествах. Существуют два основных механизма образования собственных точечных дефектов – *механизм Френкеля* и *механизм Шоттки*. В первом случае (механизм Френкеля) предполагается, что атом, покидая свой узел, уходит в междоузлие, в результате чего образуется пара дефектов – вакансия и межузельный атом (рис. 3.5). Такую пару дефектов, потерявших «родственную» связь (т.е. переставших «чувствовать» друг друга в решетке), называют *парой Френкеля*. Механизм Френкеля требует значительных энергетических затрат. Это затраты, во-первых, на разрыв связей со «старыми соседями» атома в решетке и, во-вторых, на расталкивание его «новых соседей», т.е. на искажение решетки.

Механизм Френкеля доминирует, в частности, если металл подвергается мощному радиационному воздействию. В этом случае нейтроны или другие частицы высокой энергии просто выбивают атомы из узлов, в результате чего и образуются пары Френкеля – вакансии и межузельные атомы в равных количествах.

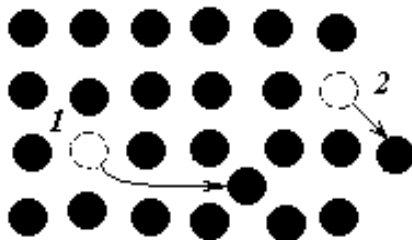


Рис. 3.5. Схемы образования точечных дефектов:
1 – по Френкелю; 2 – по Шоттки

Второй механизм (механизм Шоттки) требует значительно меньших энергетических затрат. Суть этого механизма состоит в следующем. Число межатомных связей у атома на поверхности кристалла меньше, чем у атома в объеме. Строго говоря, поверхность кристалла сама является двухмерным дефектом. Поэтому «поверхностному» атому легче «оторваться» от своих «старых соседей» и далее либо испариться в пространство, либо образовать новые связи, перейдя в адсорбционный слой (см. рис. 3.5). Образовавшаяся на поверхности вакансия, обмениваясь местами с соседними атомами, может продвигаться вглубь кристалла. Кристалл при этом как бы растворяет пустоту. Помимо внешней поверхности кристалла *источниками* вакансий по Шоттки могут служить несплошности в объеме кристалла (например, трещины или поры, которые можно рассматривать как большие скопления вакансий). Принципиальное отличие механизма Шоттки от механизма Френкеля заключается в образовании одних лишь так называемых *тепловых* вакансий без образования межузельных атомов.

Чтобы понять причину образования собственных точечных дефектов, нужно иметь в виду, что идеальный порядок в кристалле возможен лишь при абсолютном нуле (т.е. при температуре 0 К), когда «заморожено» всякое тепловое движение атомов. При повышении температуры атомы начинают совершать тепловые колебания вблизи узлов кристаллической решетки. Эти колебания, в частности, рассеивают электроны проводимости, в результате чего увеличивается электрическое сопротивление (уменьшается электропроводность) металлов. В предельном случае (вблизи температуры плавления) тепловые колебания атомов становятся настолько интенсивными, что происходит разрушение кристалла.

Соседствующие атомы в кристалле колеблются не строго согласованно, поэтому даже при сравнительно невысокой температуре может оказаться, что кто-либо из них случайно получит от «соседей» энергию, достаточную для разрыва межатомных связей и образования дефекта. Другими словами, в кристалле время от времени случаются энергетические (тепловые) флуктуации, достаточные для образования элементарных очагов беспорядка – вакансий и межузельных атомов.

Рассмотрим следующую термодинамическую задачу. Допустим, что металлический кристалл содержит N_0 узлов, причем все узлы заняты атомами. Чтобы атом покинул свой узел и образовал тепловую вакансию, он должен получить от соседей флуктуационным путем некоторое дополнительное количество кинетической энергии E_v^f , которую можно назвать *энергией образования вакансии*. Согласно статистическим принципам Больцмана, вероятность энергетической (тепловой) флуктуации на величину \mathcal{E} равна $\exp(-\mathcal{E}/kT)$. Следовательно, произведение

$$n_v = N_0 \exp(-E_v^f / kT)$$

определит для абсолютной температуры T количество атомов n_v с энергией E_v^f , т.е. наиболее вероятное для данной температуры число вакантных узлов. Тогда относительная концентрация тепловых вакансий будет равна

$$c_v = n_v / N_0 = \exp(-E_v^f / kT). \quad (3.1)$$

Выражение (3.1) определяет концентрацию вакансий, которая отвечает равновесному состоянию кристалла. Это означает, что именно в том случае, когда концентрация вакансий в кристалле равна c_v , свободная энергия кристалла минимальна. Таким образом, существование определенного количества вакантных узлов является для кристалла «жизненной» необходимостью. Как видно из выражения (3.1), равновесная концентрация вакансий увеличивается с увеличением температуры. Если говорить о числах, величина E_v^f в металлических материалах составляет примерно 1 эВ ($1,6 \times 10^{-19}$ Дж), а равновесная концентрация вакантных узлов в кристалле даже при температурах, близких к температуре плавления, не превышает 1 %.

Энергия образования вакансии E_v^f имеет смысл работы, которую нужно совершить над кристаллом для образования вакантного узла. Эта работа увеличивает внутреннюю энергию кристалла на величину $\Delta U_v = U_v - U_0 \approx E_v^f$, где U_0 и U_v – внутренняя энергия кристалла до и после образования вакансии. Следовательно, величина E_v^f характеризует энергию взаимодействия вакантного узла с кристаллом, т.е. *потенциальную* энергию вакансии. Если рассуждать более строго, баланс энергии в кристалле при образовании вакансии по Шоттки следует записать в виде $E_v^f = \Delta U_v + P\Delta V_v = \Delta H_v^f$. Слагаемое $P\Delta V_v$ определяет работу по изменению объема кристалла на величину ΔV_v из-за образования вакансии при постоянном внешнем давлении P . Величину ΔH_v^f называют *энтальпией образования вакансии*. Поскольку значение $P\Delta V_v$ для металлов мало, им обычно пренебрегают, полагая, что $E_v^f = \Delta H_v^f$.

Все сказанное выше о тепловых вакансиях справедливо и для межузельных атомов. Важно только отметить, что межузельные атомы вызывают более значительные искажения кристаллической решетки. Поэтому энергия образования межузельных атомов больше, чем энергия образования вакансий и составляет примерно 3 эВ. В результате, при одной и той же температуре равновесная

концентрация межузельных атомов в металле настолько меньше равновесной концентрации тепловых вакансий, что ей обычно пренебрегают. Таким образом, главными точечными структурными дефектами в металлах являются именно тепловые вакансии, т.е. вакансии, образующиеся по механизму Шоттки.

Среди причин, которые могут привести к появлению избыточных (неравновесных) дефектов, можно выделить радиационное или механическое воздействие на материал, а также фазовые превращения. Повышенную (по сравнению с равновесной) концентрацию вакансий можно получить и в том случае, если быстро охладить металл, зафиксировав тем самым более «высокотемпературное» значение c_v . В случае, когда концентрация собственных точечных дефектов в материале по каким-либо причинам превышает равновесную, структурные неоднородности, которые служили источниками дефектов, могут действовать как *стоки*, т.е. места, куда мигрируют (стекают) дефекты, и где эти дефекты исчезают. В таких случаях возникает термодинамическая движущая сила, которая стремится уменьшить концентрацию точечных дефектов до равновесной величины, соответствующей данной температуре. Процесс исчезновения дефектов из пересыщенного ими кристалла называют *отжигом дефектов*. Отжиг избыточных точечных дефектов может осуществляться либо путем их перемещения к стокам (*аннигиляция точечных дефектов на стоках*), либо посредством взаимного уничтожения при встрече вакансий с межузельными атомами (*взаимная рекомбинация точечных дефектов*).

Точечные дефекты могут существовать не только сами по себе. Они могут взаимодействовать между собой, образуя различные конфигурации – *комплексы*. Устойчивость таких комплексов зависит от того, насколько образование той или иной конфигурации понижает внутреннюю энергию кристалла по сравнению с образованием одиночных дефектов. Например, вакансия может частично компенсировать сжимающие напряжения вокруг примесного атома внедрения. Поэтому, если указанные дефекты окажутся рядом, между ними возможно взаимное упругое притяжение, приводящее к образованию комплекса «вакансия – атом внедрения».

Концентрация точечных дефектов определяет многие важные свойства металлических веществ – электропроводность, способность к пластической деформации, диффузионные свойства и др. Например, чем больше концентрация точечных дефектов в металле, тем выше его электрическое сопротивление и ниже пластичность. Это легко объяснить: создаваемые дефектами искажения решетки рассеивают электроны проводимости и препятствуют перемещению дислокаций (см. § 4.4). Точечные дефекты несут главную ответственность за протекание в металлах и сплавах всевозможных диффузионных процессов. Основным механизмом диффузии в металлических материалах заключается в том, что атомы обмениваются местами с одиночными вакансиями – *моновакансиями*. Такой механизм называют *моновакансионным*. Следовательно, чем выше в металле концентрация и подвижность вакансий, тем интенсивнее протекают в нем диффузионные процессы.

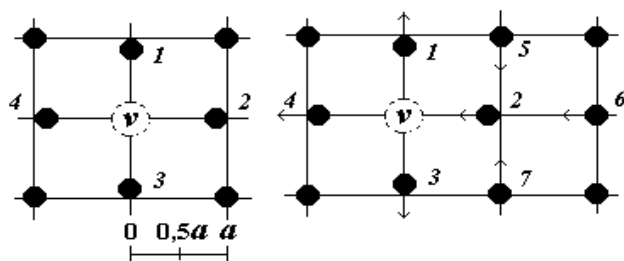
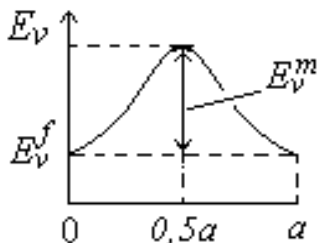


Рис. 3.6. Схема процесса миграции вакансии в кристалле

Рис. 3.7. Изменение потенциальной энергии вакансии при движении в кристалле



Рассмотрим схему перемещения моновакансии по кристаллической решетке металла (рис. 3.6). Любой из атомов 1–4 первой координационной сферы вакансии (например, атом 2) может совершить диффузионный скачок и занять ее место. Это эквивалентно скачку вакансии на место соответствующего атома.

Потенциальная энергия вакансии E_v зависит от положения ее центра тяжести. Во всех положениях, которые отвечают узлам решетки, энергия вакансии минимальна и равна E_v^f (рис. 3.7). Таким образом, внутренняя энергия кристалла до и после вакансионного скачка одинакова. Это не означает, что для перемещения вакансии не требуется энергетических затрат. Вполне понятно, что во время вакансионного скачка искажения решетки больше, чем до его начала или после его завершения. Искажение решетки максимально, когда положение перескакивающего атома (или центра тяжести вакансии) отвечает координате $0,5a$. При этом энергия взаимодействия вакансии с кристаллом принимает максимальное значение $E_v^f + E_v^m$ (см. рис. 3.7). Составляющая E_v^m характеризует энергетические затраты на вакансионный скачок и называется *энергией миграции вакансии*. Как и в случае образования вакансий, эти затраты покрываются за счет случайных энергетических флуктуаций. Иными словами, вакансионный скачок происходит, если один из ближайших к вакансии атомов получает от своих соседей дополнительную кинетическую энергию, достаточную для преодоления потенциального энергетического барьера «высотой» E_v^m . По своей величине энергия миграции вакансии E_v^m близка к энергии образования вакансии E_v^f и составляет ~ 1 эВ. Таким образом, энергетические флуктуации в кристалле «расходятся» не только на образование дефектов, но и на их перемещение по решетке. Случайные «блуждания» собственных атомов по кристаллической решетке называют *самодиффузией*. При моновакансионном механизме энергия активации самодиффузии равна сумме энергий $E_v^f + E_v^m$. При обмене местами вакансии и межузельного атома происходит комбинация дефектов – их взаимное уничтожение.

К настоящему времени подавляющая часть информации о точечных дефектах получена косвенным путем: либо в результате измерения таких свойств и характеристик материалов как электрическое сопротивление, термоэлектродвижущая сила, внутреннее трение, периоды кристаллической решетки, либо по результатам вычислительных экспериментов, проведенных путем компьютерного моделирования.

§ 3.2. Дислокации

Важнейшими линейными дефектами в металлических кристаллах являются *дислокации*.

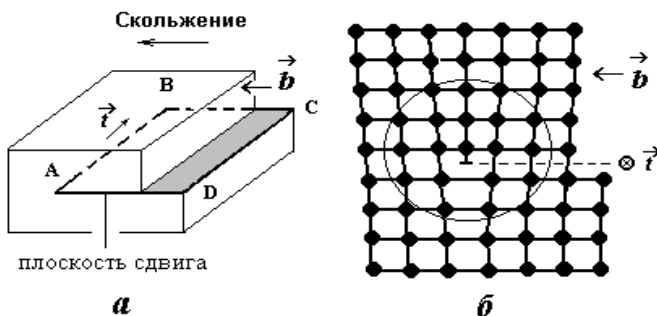


Рис. 3.8. Краевая дислокация в кристалле

Наиболее простой и наглядный способ введения дислокаций в кристалл – сдвиг. Мысленно сдвинем верхнюю часть кристалла относительно нижней влево на одно межатомное расстояние (рис. 3.8,а) и зафиксируем положение, когда этот сдвиг охватывает лишь некоторую плоскость $ABCD$. В результате такого неполного сдвига n атомных плоскостей, расположенных выше плоскости $ABCD$, окажутся против $n-1$ атомных плоскостей, расположенных ниже плоскости $ABCD$ (рис. 3.8,б). Одна атомная плоскость в верхней половине уже не будет иметь продолжения в нижней половине кристалла. Такую неполную атомную плоскость называют *экстраплоскостью*. Очевидно, что вдоль края экстраплоскости внутри кристалла возникает область с несовершенной решеткой. Нарушение атомного порядка у края экстраплоскости называют *краевой дислокацией*.

Как видно из рис. 3.8, наиболее искаженная область решетки – *ядро дислокации* – оказывается заключенной как бы внутри трубы, осью которой является нижняя кромка экстраплоскости – *линия краевой дислокации AB*. Если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, краевую дислокацию условно считают положительной и обозначают символом \perp , а если в нижней – то отрицательной и обозначают символом \otimes . Знак дислокаций важен при анализе их взаимодействия. Дислокации одинакового знака отталкиваются, разного – притягиваются. Сближение краевых дислокаций разного знака приводит к их взаимному уничтожению. Важно заметить, что дислокационные линии не могут обрываться внутри кристалла: они выходят на поверхность, заканчиваются на других дислокациях или образуют замкнутые дислокационные петли.

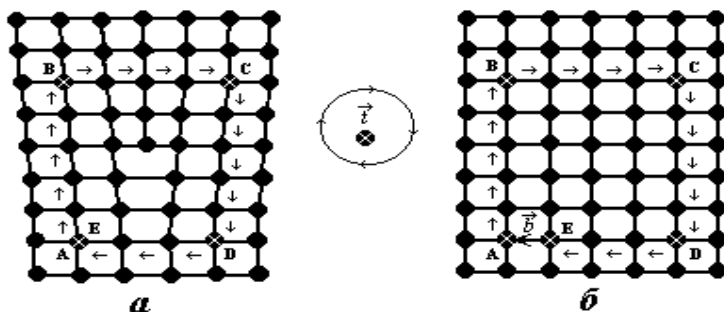


Рис. 3.9. Контур и вектор Бюргера для краевой дислокации

Сравним кристалл, содержащий краевую дислокацию, с идеальным кристаллом. Для этого построим *контур Бюргера* – замкнутый контур, условно выделенный в реальном кристалле путем последовательного обхода дефекта от атома к атому (например, контур $A-B-C-D-E$ на рис. 3.9,а). Если построить аналогичный контур в идеальном кристалле, то он окажется разомкнутым (рис. 3.9,б). Вектор \vec{b} , который нужно провести, чтобы замкнуть контур в идеальной решетке (от точки E к точке A), называют *действительным вектором Бюргера*. Вектор Бюргера показывает величину и направление сдвига, необходимого для образования дислокации в кристалле, поэтому его называют также *вектором сдвига*.

В соответствии с величиной вектора Бюргерса дислокации делят на *единичные* (сдвиг равен одному межатомному расстоянию) и *многократные* (дислокации большой мощности, в которых сдвиг равен нескольким межатомным расстояниям). Легко видеть (см. рис. 3.8), что линия краевой дислокации перпендикулярна вектору Бюргерса: $\vec{b} \perp \vec{t}$, где \vec{t} – единичный вектор в направлении дислокационной линии AB . Уместно отметить, что впервые модель краевой дислокации была предложена в 1934 г. Тейлором (Taylor).

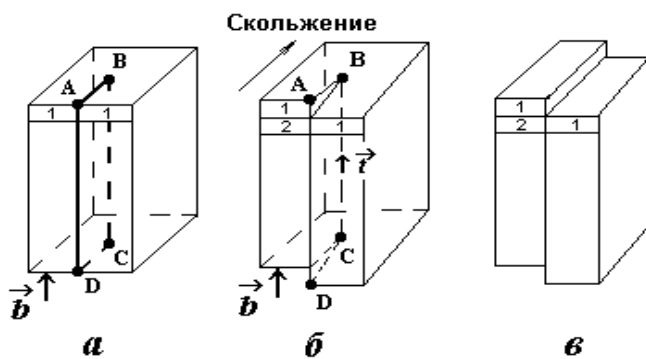


Рис. 3.10. Винтовая дислокация в кристалле

Сделаем в кристалле надрез по плоскости $ABCD$ и произведем неполный сдвиг левой части кристалла вверх на один период решетки (рис. 3.10,а). Образовавшаяся ступенька не проходит через всю ширину кристалла, оканчиваясь в точке B (рис. 3.10,б). У переднего края кристалла (вблизи точки A) сдвиг будет равен одному периоду решетки. Поэтому верхняя атомная плоскость справа от точки A сливается в единое целое со второй сверху плоскостью слева от точки A . Величина смещения правой части по отношению к левой уменьшается по направлению от точки A к точке B . Если до деформации (сдвига) кристалл состоял из параллельных горизонтальных атомных слоев, то после несквозного сдвига по плоскости $ABCD$ он превратился в одну атомную плоскость, «закрученную» в виде винта вокруг оси BC . Такую ось называют *линией винтовой дислокации*, а сам дефект – *винтовой дислокацией*.

Как видно из рис. 3.10, в случае винтовой дислокации вектор Бюргерса (сдвига) параллелен линии дислокации: $\vec{b} \parallel \vec{t}$. Если винтовая дислокация образована движением по часовой стрелке, ее называют правой, а если против часовой стрелки, то левой. Помимо краевой и винтовой дислокаций различают также *смешанные* дислокации, у которых вектор сдвига и линия дислокации могут быть ориентированы друг относительно друга под произвольным углом.



Рис. 3.11. Атмосферы Коттрелла на краевой дислокации

Как и всякие дефекты, дислокации искажают (деформируют) кристаллическую решетку, поэтому вокруг них в кристалле возникают поля упругих напряжений. Поля от разных дефектов могут перекрываться, в результате чего дефекты способны «чувствовать» друг друга, т.е. взаимодействовать между собой. Такое взаимодействие называют *деформационным*: оно проявляется так, чтобы минимизировать внутреннюю энергию кристалла. Например, имеющаяся в кристалле экстраплоскость действует подобно клину (см. рис. 3.8). Поэтому над линией краевой дислокации возникает область гидростатического сжатия решетки (область сгущения атомов), а под этой линией – область гидростатического растяжения (рис. 3.11). Следовательно, межузельные атомы, создающие вокруг себя преимущественно сжимающие напряжения, будут стремиться расположиться под экстраплоскостью: в этом случае суммарная энергия искажений в кристалле уменьшится. Вакансии, наоборот, будут притягиваться к области гидростатического сжатия. Искажения решетки от межузельных атомов больше, чем от

вакансий, поэтому упругое взаимодействие краевых дислокаций с вакансиями слабее. Как будет показано далее, взаимодействие краевой дислокации со структурными точечными дефектами может привести к ее перемещению путем «переползания». Краевые дислокации взаимодействуют и с примесными дефектами. Если размер примесного атома замещения больше, чем у основного металла, примесь взаимодействует с краевой дислокацией аналогично межзельному атому, в противном случае – аналогично вакансии. Вне зависимости от своего размера примесные атомы внедрения создают вокруг себя сжимающие напряжения и потому притягиваются растянутой областью под экстралпоскостью, образуя так называемые *атмосферы Коттрелла* (см. рис. 3.11). Поля упругих напряжений вокруг винтовых дислокаций таковы, что дислокации этого вида не взаимодействуют ни с точечными дефектами, ни с краевыми дислокациями, но могут взаимодействовать между собой.

Дислокации образуются, как правило, в процессе фазовых превращений или на стадии пластической деформации металла. Основной характеристикой дислокационной структуры материала является *плотность дислокаций*, под которой понимают суммарную длину дислокаций в 1 см^3 материала: $\rho = \sum l/V$. Таким образом, размерность плотности дислокаций (см^{-2}) обратна размерности площади. Экспериментально плотность дислокаций определяют путем подсчета числа дислокаций, приходящихся на единицу площади металлографического шлифа. В наиболее совершенных (специально приготовленных) монокристаллах плотность дислокаций составляет 10^3 – 10^4 см^{-2} , в сильно деформированных металлах она достигает 10^{12} см^{-2} . В технических металлах и сплавах плотность дислокаций обычно не ниже, чем 10^6 – 10^8 см^{-2} . Большинство методов наблюдения и изучения дислокаций основано на регистрации создаваемых ими искажений, в результате которых изменяется склонность поверхности кристалла к химическому травлению (*металлографические методы*), условия дифракции рентгеновских лучей (*рентгеновские методы*) и электронов (*электронная микроскопия*).

Исключительная важность дислокаций как дефектов кристаллического строения обусловлена тем, что их перемещение вызывает пластическую деформацию кристаллов (см. § 4.4). Иначе говоря,

пластическая деформация в кристаллах происходит преимущественно по дислокационному механизму. Если кристалл содержит много подвижных дислокаций, то он будет обладать хорошими пластическими свойствами. Дислокации влияют не только на физико-механические свойства металлов (пластичность, прочность, электропроводность и т.д.), но часто играют важную роль в процессах, связанных с протеканием фазовых превращений.

Контрольные вопросы

1. Что называют дефектом кристаллического строения?
2. По каким признакам проводят классификацию дефектов?
3. Приведите примеры точечных дефектов и опишите возможные механизмы их образования.
4. Докажите, что существование собственных точечных дефектов является для кристалла «жизненной» необходимостью.
5. Опишите характер искажений (деформаций), вносимых в кристалл собственными и примесными точечными дефектами.
6. Приведите примеры взаимодействия точечных дефектов между собой. В чем причина их взаимодействия?
7. Что называют самодиффузией?
8. Объясните, какие дефекты называют краевыми и винтовыми дислокациями.
9. Как ориентирован вектор Бюргерса относительно линий краевой и винтовой дислокации?
10. Опишите характер искажений, вносимых в кристалл краевой дислокацией.
11. Проанализируйте возможные варианты взаимодействия краевой дислокации с точечными дефектами.
12. Что представляют собой атмосферы Коттрелла?
13. Укажите примерную плотность дислокаций в металлических материалах.
14. Перечислите основные методы исследования точечных дефектов и дислокаций.

УПРУГАЯ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

§ 4.1. Деформация твердых тел

Деформацией называют изменение размеров и формы твердого тела под действием механических сил – *нагрузок*. Рассмотрим кристалл как совокупность параллельных атомных плоскостей (рис. 4.1). Любую механическую силу \vec{F} , приложенную к этому кристаллу, можно разложить на две составляющие – нормальную \vec{F}_n и касательную \vec{F}_τ . Механические напряжения $\vec{\sigma} = \vec{F}_n / S$ и $\vec{\tau} = \vec{F}_\tau / S$, которые возникают в сечении S под действием составляющих \vec{F}_n и \vec{F}_τ , называют, соответственно, *нормальными* и *касательными*.

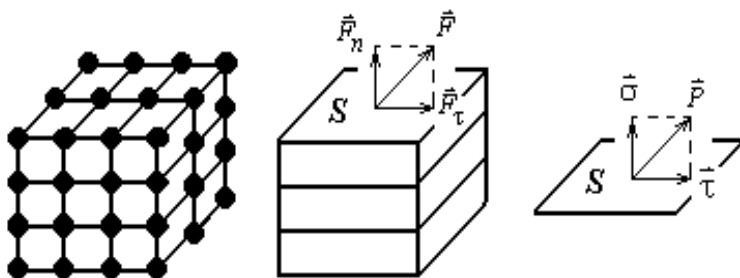


Рис. 4.1. Механические силы и напряжения

Нормальные напряжения σ (*сигма*) вызывают в кристалле деформацию растяжения или сжатия, касательные напряжения τ (*тау*) приводят к сдвигу. В самом деле, напряжения σ стремятся отдалить (или сблизить) параллельные атомные слои, а напряжения τ – сдвинуть эти слои относительно друг друга. В системе СИ единицей измерения механических напряжений является *паскаль* – Па ($\text{Н}/\text{м}^2$).

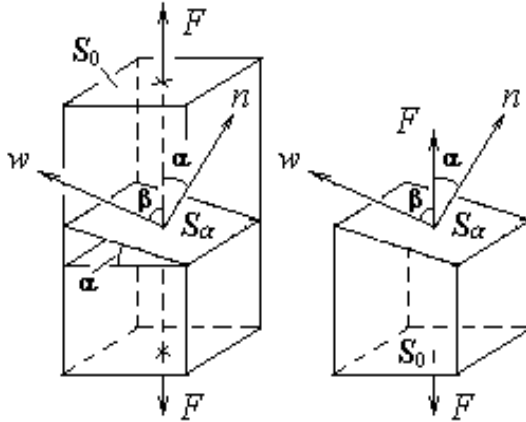


Рис. 4.2. К определению напряжений в кристалле

Рассмотрим кристалл, находящийся под действием осевых растягивающих сил F (рис. 4.2). Определим механические напряжения в сечении S_α с нормалью n , которое наклонено относительно поперечного сечения S_0 на угол α . Площади упомянутых сечений связаны соотношением $S_\alpha = S_0 / \cos \alpha$. Под действием нагрузки F в сечении S_α возникает полное напряжение P , которое может быть разложено на нормальное напряжение σ и касательное напряжение τ :

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{F}{S_\alpha} = \sqrt{(\sigma)^2 + (\tau)^2} = \frac{F \cos \alpha}{S_0}, \\
 \sigma &= \frac{F_n}{S_\alpha} = \frac{F \cos \alpha}{S_\alpha} = \frac{F \cos^2 \alpha}{S_0}, \\
 \tau &= \frac{F_\tau}{S_\alpha} = \frac{F \sin \alpha}{S_\alpha} = \frac{F \sin \alpha \cos \alpha}{S_0} = \frac{F \sin 2\alpha}{2S_0}.
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Кроме того, следует отметить, что касательное напряжение τ_w , действующее в сечении S_α вдоль направления w (напряжение τ , приведенное к направлению w), будет равно

$$\tau_w = \frac{F \cos \beta}{S_\alpha} = \frac{F \cos \alpha \cos \beta}{S_0}. \quad (4.2)$$

Выражения (4.1) и (4.2) позволяют сделать ряд важных выводов. Во-первых, касательное напряжение в наклонных сечениях кристалла прямо пропорционально осевой растягивающей нагрузке F . Во-вторых, согласно выражению (4.1), максимальные касательные напряжения $\tau_{\max} = F / 2S_0$ возникают в тех сечениях кристалла, которые ориентированы относительно силы F под углом $\alpha = 45^\circ$ (см. рис. 4.2).

Деформация кристаллического тела бывает *упругой* и *пластической*. Упругой называют такую деформацию, которая полностью исчезает после снятия нагрузки, т.е. является *обратимой*. При упругом деформировании в кристалле происходит изменение межатомных расстояний: атомы смещаются из узлов решетки, нарушая равновесное состояние кристалла. Упругие искажения решетки таковы, что при растяжении среднее расстояние между атомами увеличивается, при сжатии – уменьшается. После прекращения действия нагрузки смещенные атомы возвращаются в исходные равновесные позиции, поэтому форма и размеры кристалла полностью восстанавливаются. Упругие смещения атомов в кристаллах составляют доли межатомных расстояний, поэтому упругая деформация твердых тел невелика. При пластической деформации одна часть кристалла смещается *сдвигом* по отношению к другим его частям, причем такая деформация является *необратимой* и сохраняется после снятия нагрузки. В результате пластической деформации кристалл может существенно изменить размеры и форму. Появлению пластической (остаточной) деформации всегда предшествует некоторая упругая (обратимая) деформация. Чем больше обратимые деформации, которые можно вызвать в материале, тем выше *упругость* этого материала. Способность материала претерпевать большие необратимые деформации говорит о его высокой *пластичности*.

§ 4.2. Упругая деформация металлов

Главная закономерность упругой деформации – ее *линейная* связь с нагрузкой. Эта закономерность установлена в 1676 г. и называется *законом Гука*.

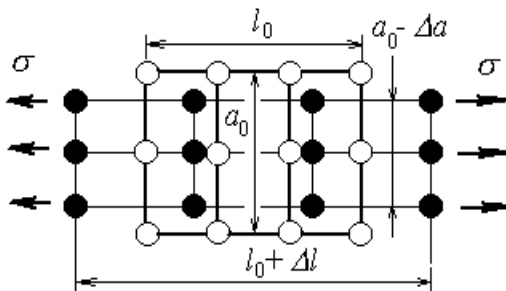


Рис. 4.3. Упругое растяжение кристалла: белые и черные кружки – позиции атомов до и после приложения нагрузки

При упругом растяжении металлического образца (рис. 4.3) закон Гука выражается соотношением $\sigma = E\varepsilon$, где σ – нормальное растягивающее напряжение, $\varepsilon = \Delta l / l_0$ – относительное удлинение образца. Коэффициент пропорциональности E называют *модулем нормальной упругости* или *модулем Юнга*. Вполне очевидно, что увеличение продольных размеров образца на величину Δl сопровождается уменьшением его поперечных размеров на величину Δa (см. рис. 4.3). Следовательно, при упругом растяжении в образце возникает не только продольная деформация $\varepsilon = \Delta l / l_0$, но также поперечная деформация $\hat{\varepsilon} = \Delta a / a_0$. Экспериментально установлено, что в пределах применимости закона Гука поперечная деформация образца пропорциональна продольной: $\hat{\varepsilon} = \mu\varepsilon$. Безразмерный коэффициент пропорциональности μ называется *коэффициентом Пуассона*. Значение этого коэффициента составляет для разных материалов от нуля (пробка) до 0,5 (каучук). Для металлов и металлических сплавов коэффициент Пуассона находится в пределах от 0,2 до 0,4.

Закон Гука справедлив и в случае упругого сдвига (рис. 4.4): $\tau = G\gamma$, где τ – касательное (сдвигающее) напряжение, $\gamma \approx u/a$ – угол сдвига. Коэффициент пропорциональности G называют *модулем касательной упругости* или *модулем сдвига*. Модуль сдвига связан с модулем Юнга и коэффициентом Пуассона соотношением $G = E/2(1 + \mu)$. Для металлических материалов $E \approx 3G$.

Модули упругости характеризуют *жесткость* материала – его способность сопротивляться упругим деформациям при растяжении (модуль Юнга) или сдвиге (модуль сдвига). Эта способность определяется силой взаимодействия между атомами, следовательно модули упругости являются *физическими* характеристиками материала. Наименее жестким

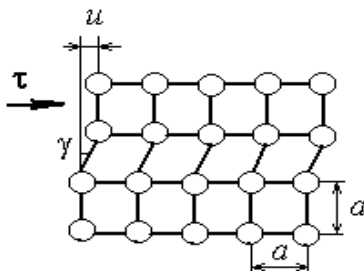


Рис. 4.4. Упругий сдвиг в кристалле

техническим материалом является резина, для которой $E = 7$ МПа, а наиболее жестким – алмаз, для которого $E = 1,2 \times 10^6$ МПа. Следует помнить, что технические металлы и сплавы – вещества поликристаллические и псевдоизотропные, поэтому им отвечают вполне конкретные значения характеристик упругости μ , E , G . Для анизотропных образцов (например, монокристаллов или текстурированных материалов) следует определять эти значения для каждого характерного направления.

§ 4.3. Теоретическая прочность металлов

Прочностью называют способность материала сопротивляться необратимым (пластическим) деформациям и разрушению. Чем больше усилия, необходимые для того, чтобы вызвать пластическую деформацию и разрушение материала, тем он прочнее.

До того как появилось понятие «дислокация», процесс пластической деформации кристаллов рассматривали как жесткий сдвиг параллельных атомных плоскостей (рис. 4.5).

Иначе говоря, предполагали, что все атомы одного слоя смещаются одновременно (синхронно) относительно атомов другого слоя (см. рис. 4.5). Необходимые для такого сдвига касательные напряжения были рассчитаны в 1926 г. Я.И. Френкелем:

$$\tau_{\text{ТЕОР}} = \frac{G}{2\pi} \left(\frac{a}{b} \right),$$

где a – межатомное расстояние в направлении сдвига, b – межплоскостное расстояние. Принимая, что $a = b$, получаем значение $\tau_{\text{ТЕОР}} \approx G/5$. Величину $\tau_{\text{ТЕОР}}$ и называют *теоретической прочностью материала при сдвиге*. Однако, как показывает практика, для начала пластического течения в реальных металлах и сплавах достаточны напряжения в сотни и даже тысячи раз меньшие, чем $\tau_{\text{ТЕОР}}$. Данное противоречие и послужило в свое время (1930–50-е гг.) стимулом к развитию теории дислокаций.

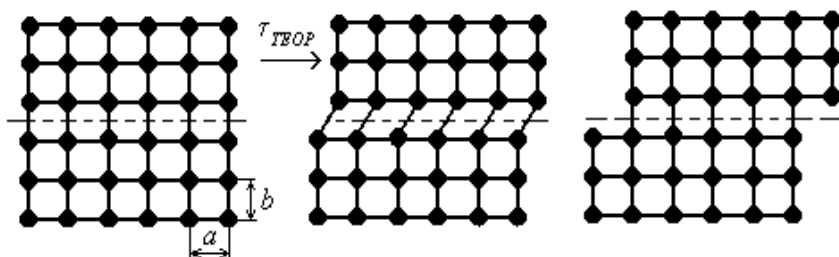


Рис. 4.5. Сдвиг в идеальном (бездефектном) кристалле

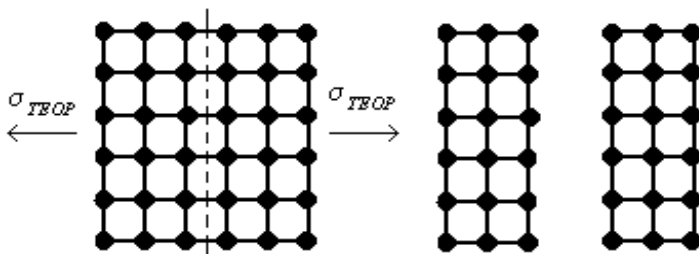


Рис. 4.6. Разрыв идеального (бездефектного) кристалла

По аналогии с величиной $\tau_{\text{ТЕОР}}$ определяют и так называемую *теоретическую прочность материала при отрыве*: $\sigma_{\text{ТЕОР}} \approx E/5$. Величина $\sigma_{\text{ТЕОР}}$ характеризует растягивающие напряжения, необходимые для разъединения кристалла по плоскости, которая перпендикулярна приложенной нагрузке (рис. 4.6). Понятие «теоретическая прочность при отрыве» составляет основу теории хрупкого разрушения твердых тел и, соответственно, базу для проведения современных инженерных оценок.

§ 4.4. Пластическая деформация монокристаллов

Согласно современным представлениям, пластическая деформация металлических материалов тесно связана с перемещением дислокаций. Различают два вида движения дислокаций – *скольжение* и *переползание*. Краевая дислокация способна перемещаться в кристалле и скольжением, и переползанием. При скольжении она движется под действием касательных напряжений τ параллельно вектору Бюргерса \vec{b} в плоскости, определяемой взаимно перпендикулярными векторами \vec{b} и \vec{t} (см. рис. 3.8 и 4.7,а). Данная плоскость является единственной, называется *плоскостью скольжения* и в процессе скольжения меняться не может.

Как видно из рис. 4.7,б, для перемещения краевой дислокации из положения *A* в положение *B* достаточно разрыва только *одной* атомной плоскости 3 (черные кружки). После разрыва нижняя часть этой плоскости объединяется с «бывшей» экстраплоскостью 4, образуя целую атомную плоскость 4 (белые кружки), а верхняя часть превращается в новую экстраплоскость 3 (белые кружки). Аналогично смещаются атомы во всех плоскостях, параллельных плоскости рисунка. Так происходит постепенное перемещение дислокации в кристалле. Перемещение дислокации через весь кристалл приводит к необратимому смещению верхней части кристалла на одно межатомное расстояние. В результате, на левой поверхности кристалла образуется ступенька (рис. 4.7,в), которая и говорит о прошедшем элементарном акте пластической деформации. Если в плоскости скольжения имеются другие дислокации, высота ступеньки будет увеличиваться пропорционально количеству этих

дефектов, выходящих на поверхность кристалла. Таким образом, большие пластические деформации в кристалле возможны в том случае, когда в скольжении участвует большое количество дислокаций.

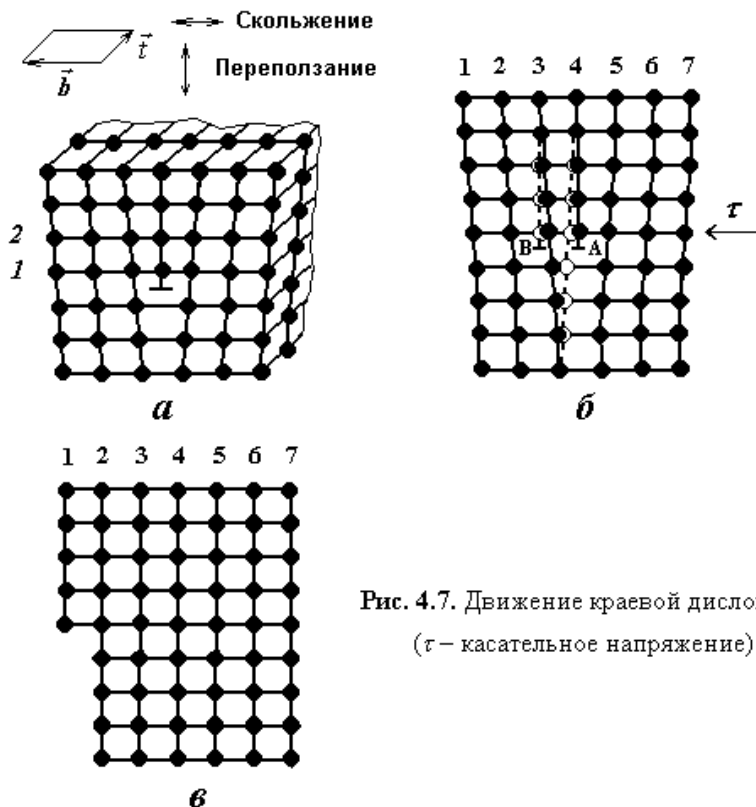


Рис. 4.7. Движение краевой дислокации (τ – касательное напряжение)

Скольжение дислокаций не требует диффузионного перемещения атомов, поэтому пластическая деформация может происходить, в принципе, при сколь угодно низких температурах. Единственное условие заключается в том, чтобы касательное напряжение, действующее в плоскости скольжения, превысило определенный (т.е. «критический») уровень $\tau_{кр}$.

Понятно, что «дислокационный» механизм пластической деформации требует гораздо меньших усилий, чем механизм «жесткого сдвига» атомных плоскостей (см. рис. 4.5), поэтому $\tau_{кр} \ll \tau_{теор}$. Это объясняет, почему прочность реальных кристаллов существенно меньше теоретической.

Переползание – второй вид движения краевой дислокации, когда она перемещается перпендикулярно плоскости скольжения. Это означает «прораствание» или «растворение» экстраплоскости (см. рис. 4.7,а). Перемещение дислокации из плоскости 1 в вышестоящую плоскость 2 произойдет, например, если цепочка атомов отделится от экстраплоскости и уйдет вглубь кристалла. Наоборот, для прораствания экстраплоскости в кристалл требуется подход и присоединение к ней цепочки межузельных атомов. Таким образом, переползание дислокаций однозначно связано с перемещением в кристалле собственных точечных дефектов – вакансий и межузельных атомов.

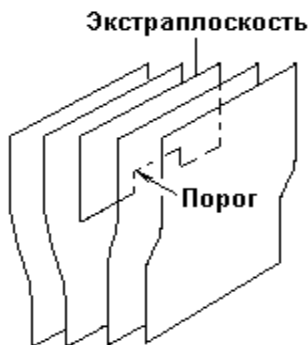


Рис. 4.8. Пороги на экстраплоскости

Иначе говоря, переползание – диффузионный процесс, который требует термической активации и реализуется поэтому лишь при достаточно высоких температурах. Естественно, что подход (или отход) точечных дефектов к дислокации (или от нее) осуществляется не одновременно по всей ее длине. «Реальная» дислокация переползает в новую плоскость по частям, с образованием так называемых *порогов* (рис. 4.8). Само по себе переползание дислокаций к пластической деформации не приводит, но может значительно облегчить деформацию при повышенных температурах. Например, если скользящая краевая дислокация встречает препятствие, она может переползти в другую плоскость и продолжить свое участие в деформационных процессах.

Винтовая дислокация перемещается *только скольжением*, которое происходит перпендикулярно вектору Бюргерса (см. рис. 3.10,б). Когда скользящая винтовая дислокация достигает задней грани кристалла, на верхней его грани образуется ступенька (см. рис. 3.10,в), обозначающая факт пластической деформации. В силу цилиндрической симметрии плоскостью скольжения для винтовой дислокации может служить любая плоскость, проходящая через линию дислокации (вектор \vec{t}). Следовательно, винтовая дислокация может переходить без переноса массы из одной плоскости скольжения в другую. Например,

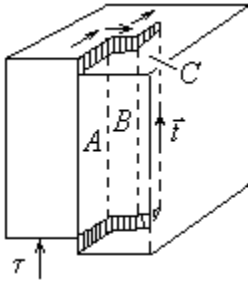


Рис. 4.9. Поперечное скольжение винтовой дислокации

Такого скольжения винтовой дислокации называют *поперечным*.

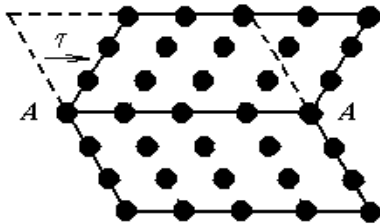


Рис. 4.10. Схема двойникования

Плоскость симметрии (зеркального отражения решетки) при таком сдвиге называют *плоскостью двойникования*. Реализуемый механизм пластической деформации (скольжение или двойникование) зависит от типа кристаллической решетки. Металлы, имеющие решетку ОЦК или ГЦК, деформируются преимущественно путем скольжения дислокаций, а металлы с ГПУ решеткой – как скольжением, так и двойникованием.

По разным плоскостям и вдоль разных направлений монокристалл имеет разное атомное строение. В этой связи прочность монокристаллов резко анизотропна. Иначе говоря, усилия, необходимые для того, чтобы обеспечить скольжение дислокации, напрямую зависят от того, в какой плоскости и в каком направлении эта дислокация перемещается.

Для кристаллической решетки любого типа можно выделить ряд плоскостей и направлений, вдоль которых скольжение дислокаций и, следовательно, пластическая деформация происходят особенно легко. Эти плоскости и направления зависят исключительно от геометрии решетки и, как правило, наиболее плотно упакованы атомами. Сочетания преимущественных плоскостей и направлений скольжения образуют так называемые *системы скольжения*, по которым реально и происходит пластическая деформация кристаллов. Когда касательное напряжение в системе скольжения Y превышает определенное для этой системы «критическое» значение $\tau_{\text{кр}}^Y$, система активизируется и «включается» в процесс пластической деформации. Пусть, например, в кристалле имеется единственная система скольжения Z , сочетающая плоскость S_α и направление w (см. рис. 4.2). Пластическая деформация такого кристалла начнется, когда при определенном усилии F касательное напряжение τ_w превысит пороговый уровень $\tau_{\text{кр}}^Z$.

В реальных кристаллах могут действовать одна или сразу несколько систем скольжения, причем на разных стадиях деформации это могут быть разные системы. Чем больше в кристалле плоскостей и направлений легкого скольжения, тем легче и полнее проходит его пластическая деформация. В решетке ГЦК скольжение происходит по плоскостям $\{111\}$ в направлениях $\langle 110 \rangle$; в решетке ОЦК – по плоскостям $\{110\}$, $\{112\}$, $\{123\}$ в направлениях $\langle 111 \rangle$. В решетке ГПУ скольжение зависит от отношения c/a и происходит по базисным плоскостям $\{0001\}$, призматическим плоскостям $\{10\bar{1}0\}$ или пирамидальным плоскостям $\{10\bar{1}1\}$. В целом, металлы, имеющие решетки ГЦК и ОЦК, более пластичны и менее прочны, чем металлы с решеткой ГПУ.

В результате сдвига по строго определенным плоскостям на поверхности деформированного кристалла легко обнаруживаются *линии скольжения*, которые называют также *линиями Людерса–Чернова* (рис. 4.11). Линия скольжения – это характерный след от пересечения плоскости скольжения с поверхностью кристалла. Обычно эти линии ориентированы относительно нагрузки под углом $\sim 45^\circ$, поскольку именно в таких сечениях, согласно выражению (4.1), возникают максимальные касательные напряжения. Группы близко расположенных параллельных линий скольжения образуют *полосы скольжения*. Чем больше в кристалле действующих систем скольжения, тем сложнее возникающий поверхностный «узор».

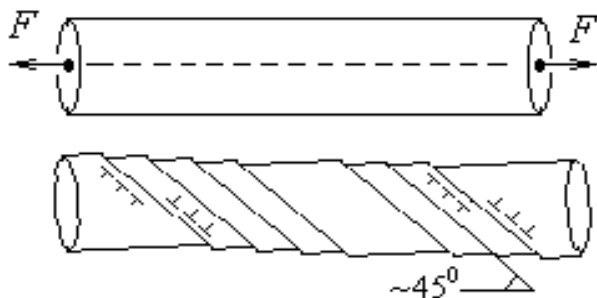


Рис. 4.11. Следы скольжения на поверхности деформированного кристалла

§ 4.5. Пластическая деформация поликристаллов

На развитие пластической деформации в поликристаллическом материале (поликристалле) оказывают влияние два дополнительных фактора – разная ориентация зерен в пространстве (рис. 4.12) и взаимодействие между зернами (наличие межзеренных границ). Формоизменение поликристалла происходит в результате согласованного формоизменения отдельных кристаллитов. В этой связи присутствие даже относительно небольшого количества неблагоприятно ориентированных (т.е. малоспособных к деформации) зерен существенно затрудняет деформацию поликристалла в целом.

Проще говоря, границы зерен действуют как барьеры, которые препятствуют перемещению дислокаций и «распространению» пластической деформации от зерна к зерну. Поэтому мелкозернистый металл прочнее крупнозернистого.

В силу различной кристаллографической ориентации зерен пластическая деформация не может начинаться одновременно и протекать одинаково во всем объеме поликристалла. Первыми начинают деформироваться те зерна, у которых плоскости скольжения изначально ориентированы относительно действующих сил под углом $\sim 45^\circ$. Остальные зерна, в которых системы скольжения ориентированы менее благоприятно, вынуждены подстраиваться под действующую нагрузку, согласовывая свое поведение с окружающими «соседями». Постепенно переориентируясь, эти зерна тоже «включаются» в процесс пластической деформации.

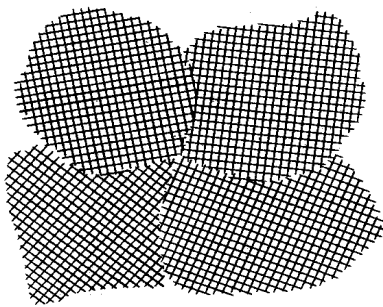


Рис. 4.12. Структура поликристалла

Таким образом, в ходе пластической деформации изменяется не только внешняя форма зерен, но также их кристаллографическая ориентация относительно нагрузки. Индивидуальные зерна вытягиваются в направлении действующих сил (рис. 4.13) и поворачиваются так, чтобы направление их пластического течения согласовывалось с направлением деформации образца. В конечном итоге, деформированные зерна приобретают вполне определенную кристаллографическую ориентировку – в материале возникает *кристаллографическая текстура*. Склонность поликристалла к образованию текстуры зависит от типа кристаллической решетки: чем меньше разброс исходной ориентации зерен, тем легче добиться желаемой текстуры. Поэтому формирование кристаллографической текстуры в металлах, имеющих решетку ГПУ, проходит при меньших деформациях, чем в металлах с решетками ОЦК или ГЦК.

Внешним проявлением деформации в поликристалле является образование характерной волокнистой структуры – *металлографи-*

ческой текстуры (см. рис. 4.13,б). Обычно кристаллографическую текстуру и металлографическую текстуру объединяют общим термином – *текстура деформации*. Понятно, что образование любой текстуры приводит к анизотропии свойств изначально квазиизотропного материала.

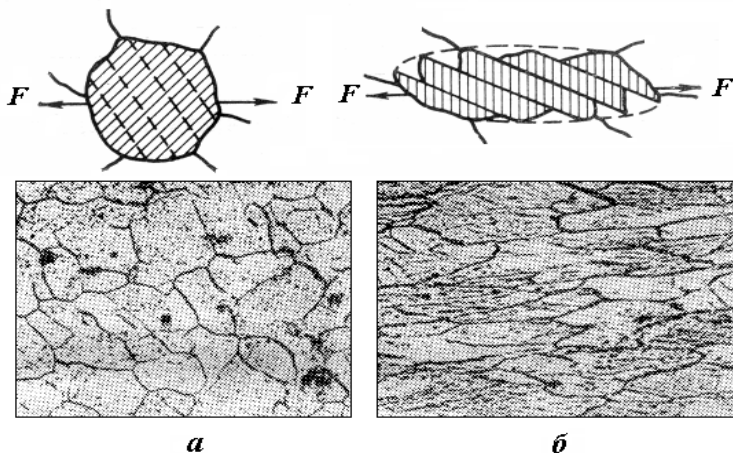


Рис. 4.13. Форма зерен поликристаллического металла:
а – до деформации; *б* – после деформации

Как показывают рентгеноструктурные исследования, даже после значительной пластической деформации металлические образцы сохраняют свое кристаллическое строение (решетку). Тем не менее, в кристаллах возникает большое количество дефектов, которые серьезно влияют на физико-механические свойства материала: увеличивают его прочность и электросопротивление, уменьшают пластичность и плотность, изменяют магнитные, диффузионные и коррозионные свойства.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается деформация твердых тел?
2. Чем отличается пластическая деформация от упругой?
3. Что называют упругостью и пластичностью металла?
4. Сформулируйте закон Гука при растяжении и сдвиге.
5. Что показывает коэффициент Пуассона?
6. Что называют жесткостью металла?
7. Чем определяется величина модулей упругости?
8. Что называют прочностью металла?
9. Опишите механизм пластической деформации «идеального» (т.е. бездефектного) металлического монокристалла.
10. Что называют теоретической прочностью металла?
11. Почему прочность «реального» металла существенно меньше теоретической?
12. Объясните, каким образом происходит пластическая деформация «реальных» металлических кристаллов.
13. Что означает термин «система скольжения»?
14. Почему на поверхности кристаллов возникают линии Людерса–Чернова?
15. В чем заключаются особенности пластической деформации поликристаллического металла?
16. Почему мелкозернистый металл прочнее крупнозернистого?
17. Почему пластическая деформация поликристаллического металла приводит к возникновению текстуры?

Глава 5

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

§ 5.1. Механические характеристики металлов

Когда говорят о *механических* свойствах металла или сплава, обычно имеют в виду его *прочность* и *пластичность*. Качественный конструкционный материал должен обладать *оптимальным* сочетанием этих свойств. Чтобы оценить механические свойства металла, т.е. определить его механические характеристики, проводят ряд специальных испытаний. Наиболее распространено испытание стандартных цилиндрических образцов на очень медленное (*статическое*) растяжение в осевом направлении. Для этого образец помещают в захваты испытательной машины (рис. 5.1, *а*). Взаимное перемещение захватов обеспечивает осевую деформацию (удлинение) образца с постоянной скоростью, а специальные устройства регистрируют усилия F , растягивающие образец в каждый момент испытания.

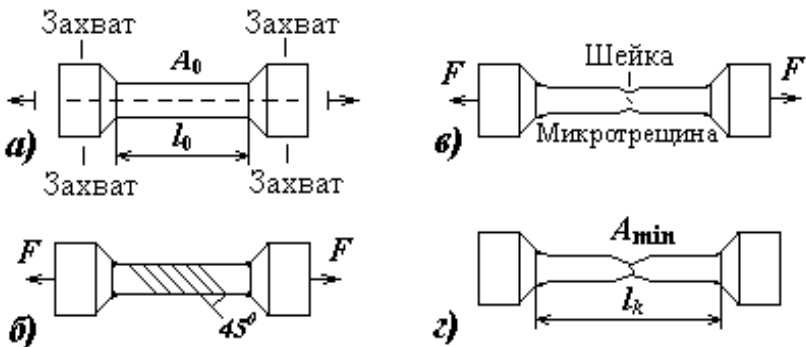


Рис. 5.1. Форма образца на разных стадиях испытания:
а) до испытания; *б*) на стадии пластической деформации;
в) при образовании шейки; *г*) после разрыва

По результатам испытания получают так называемую *условную диаграмму растяжения* (рис. 5.2), которая показывает взаимосвязь относительного удлинения образца $\varepsilon = \Delta l / l_0$ и нормального напряжения $\sigma = F / A_0$. Условной диаграмма называется потому, что растягивающая сила F и соответствующее этой силе удлинение Δl отнесены к исходным параметрам образца (A_0 и l_0 – площадь поперечного сечения и длина образца до испытания).

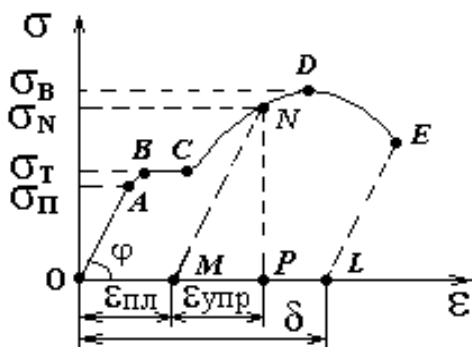


Рис. 5.2. Условная диаграмма растяжения

При малых нагрузках (участок OA на рис. 5.2) выполняется закон Гука: образец деформируется упруго, и в нем не возникает остаточных деформаций. Для большей наглядности участок *упругости* OA показан на рис. 5.2 с отступлением от масштаба, поскольку действительные упругие деформации очень малы. Угол наклона φ участка OA к оси абсцисс соответствует значению модуля Юнга: $E = \text{tg} \varphi$. Максимальное напряжение $\sigma_{п}$, вплоть до которого выполняется закон Гука, называют *пределом пропорциональности*.

Участок диаграммы BC называют *участком общей текучести*. На этом участке происходит рост удлинения образца без заметного увеличения нагрузки. Напряжение $\sigma_{т}$, при котором на диаграмме возникает почти горизонтальная *площадка текучести*, называют *физическим пределом текучести*. На данной стадии испытания полированная поверхность образца становится матовой из-за обра-

зующейся сетки линий Людерса–Чернова. Эти линии наклонены к оси образца под углом примерно 45° (рис. 5.1,б) и свидетельствуют о том, что в металле протекает процесс пластической деформации (см. гл. 4).

По завершении стадии общей текучести металл снова сопротивляется растяжению. Участок диаграммы CD называют *участком упрочнения*. При напряжении, приблизительно равном σ_B , в образце намечается место будущего разрыва. Примерно посередине образца образуется локальное утонение – *шейка*, а в соответствующем сечении возникает разрушающий дефект – микроскопическая трещина (рис. 5.1,в). После образования шейки удлинение образца проходит при все меньших нагрузках, и металл как бы разупрочняется⁹⁾. Таким образом, напряжение σ_B – это максимальное условное напряжение, которое способен выдержать испытуемый образец (материал). Это напряжение называют *пределом прочности* или *временным сопротивлением*.

Удлинение образца на заключительной стадии испытания (участок диаграммы DE) происходит, главным образом, за счет все большего утонения шейки. Поэтому участок DE называют *участком местной текучести*. Одновременно происходит развитие разрушающего дефекта – рост разрушающей трещины. Полное разрушение металла (разрыв образца) происходит в точке E .

Пределы текучести и прочности (σ_T , σ_B) являются основными характеристиками прочности металла. Пластичность металла оценивают следующим образом: доводят образец до разрушения, восстанавливают его части, определяют фактическую длину образца l_K и площадь поперечного сечения в наиболее тонком месте A_{\min} (см. рис. 5.1,г). В качестве характеристик пластичности используют *относительное остаточное удлинение* $\delta = (l_K - l_0) / l_0$ и *относительное остаточное уменьшение площади поперечного сечения* $\psi = (A_0 - A_{\min}) / A_0$.

⁹⁾ Далее будет показано, что это не так.

Механические характеристики σ_T , σ_B , δ , ψ дают возможность *сравнительной* оценки механических свойств разных металлических материалов.

Рассмотрим ситуацию, когда образец в процессе испытания не доведен до разрушения, но «растянут» настолько, что в нем возникает напряжение σ_N , превышающее предел текучести σ_T (см. рис. 5.2). Экспериментально установлено, что при *разгрузке* такого образца выполняется закон Гука: линия MM будет параллельна начальному участку OA . Как видно из рис. 5.2, полная деформация образца $\varepsilon_{\text{полн}}$ при напряжении σ_N выражается отрезком OP и включает две составляющие. Первая из них – упругая деформация $\varepsilon_{\text{упр}}$ – соответствует отрезку MP , вторая составляющая – пластическая деформация $\varepsilon_{\text{пл}}$ – отрезку OM . При уменьшении нагрузки уменьшается только упругая составляющая $\varepsilon_{\text{упр}}$, которая полностью исчезает в точке M при $\sigma = 0$. Пластическая составляющая $\varepsilon_{\text{пл}}$ остается неизменной. Если провести повторное испытание того же самого образца, диаграмма растяжения изобразится прямой MN и далее, приблизительно, кривой NDE . Принципиально, что отрезок MN длиннее отрезка OA . Это означает, что после первого испытания металл стал прочнее, т.е. приобрел способность воспринимать без пластического течения более высокие нагрузки. Упрочнение металла в результате пластической деформации называют *наклепом* или *нагартовкой*.

После пластической деформации увеличивается не только прочность металла, но и его упругость, так как повышается предел пропорциональности $\sigma_{\text{п}}$. Одновременно уменьшается пластичность металла. Действительно, при отсутствии наклепа пластическое (остаточное) удлинение образца на момент разрыва характеризуется отрезком OL (см. рис. 5.2), а после наклепа – уже меньшим отрезком ML . Для справки, после деформации на 50–70 % предел прочности металлических материалов σ_B увеличивается обычно в 1,5–2 раза, предел текучести σ_T возрастает в 5–8 раз, а относительное остаточное удлинение δ уменьшается в 10–20 раз.

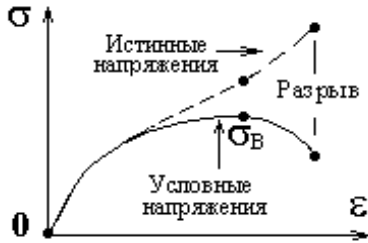


Рис. 5.4. Напряжения в образце

На любой диаграмме растяжения можно выделить два участка: слева и справа от критической точки K (см. рис. 5.3). В первом приближении эта критическая точка характеризует момент появления разрушающего дефекта. Площадь A_3 под кривой деформации слева от точки K пропорциональна работе, необходимой для *зарождения* разрушающего дефекта. Площадь A_p справа от точки K пропорциональна работе, необходимой для *распространения* разрушающей трещины на все сечение образца. После достижения критической нагрузки σ_B возможны два сценария поведения материала. Если распространение трещины требует значительных энергетических затрат ($A_p \gg 0$), разрушение называют *вязким*. Если же в точке K происходит срыв кривой, так что $A_p \approx 0$, разрушение называют *хрупким*.

§ 5.2. Деформационное упрочнение металлов

Как отмечалось в § 4.3, для пластической деформации идеального кристалла необходим синхронный сдвиг соседних атомных плоскостей (см. рис. 4.5). Такой сдвиг требует огромных усилий, поэтому идеальный кристалл обладает очень высокой прочностью. Обычные (т.е. технические) монокристаллы и зерна в составе поликристаллов содержат подвижные несовершенства – дислокации, которые облегчают деформацию и объясняют сравнительно «низкую» прочность реальных металлов.

Теория дислокаций достигла полного признания, когда удалось получить практически бездислокационные кристаллы – так называемые «усы»¹⁰⁾. Оказалось, что прочность «усов» действительно близка к теоретической (рис. 5.5).

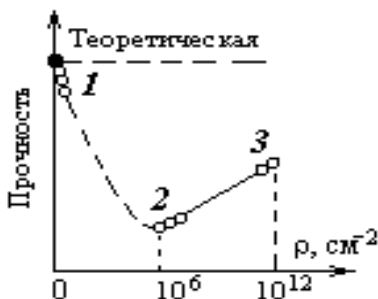


Рис. 5.5. Прочность металла в зависимости от плотности дислокаций: 1 – совершенные кристаллы («усы»); 2 – технические поликристаллы; 3 – поликристаллы после пластической деформации

После кристаллизации плотность дислокаций в металле составляет 10^6 – 10^8 см⁻². Этого количества явно недостаточно, чтобы обеспечить значительные пластические деформации, которые наблюдают на практике. Более того, как следует из рис. 4.7, элементарный акт пластической деформации требует выхода дислокации на поверхность кристалла, что прекращает ее существование. Поэтому количество дислокаций в металле после деформации должно было бы уменьшиться. Однако, металлографические исследования показывают, что плотность дислокаций в пластически деформированных металлах, наоборот, возрастает, достигая 10^{11} – 10^{12} см⁻² (см. рис. 5.5). Возможный механизм «размножения» дислокаций в процессе пластической деформации был предложен в 1950 г. Франком (Frank) и Ридом (Read). Согласно Франку и Риду, под действием касательных напряжений краевая дислокация A – B в кристалле способна генерировать дислокационные петли, как это показано на рис. 5.6.

¹⁰⁾ Такие кристаллы длиной в несколько мм имеют диаметр порядка 1 мкм.

Следует отметить, что наличие дислокационных «источников Франка–Рида» в металлах доказано экспериментально, а их производительность, в принципе, не ограничена.

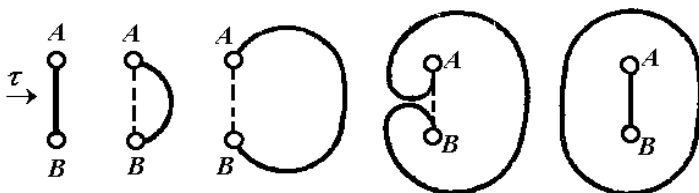


Рис. 5.6. Последовательность действия дислокационного «источника Франка–Рида»

Итак, на начальной стадии пластической деформации количество дислокаций в монокристалле (или в зерне поликристалла) сравнительно невелико, поэтому они слабо взаимодействуют между собой, свободно перемещаются и легко достигают поверхности кристалла или межзеренной границы. В этом случае деформация проходит при почти постоянной нагрузке (участок *BC* на рис. 5.2). По мере развития деформации плотность дислокаций возрастает, поля упругих напряжений от них перекрываются, и дефекты начинают активно взаимодействовать между собой. Это взаимодействие затрудняет перемещение дислокаций, поэтому для продолжения деформации требуются все более значительные усилия, что означает постепенное упрочнение металла (см. участок *CD* на рис. 5.2 и рис. 5.5). Таким образом, основной причиной деформационного упрочнения (наклепа) является «упругое» взаимодействие дислокаций, которое затрудняет их перемещение по кристаллической решетке металла.

Способность металла упрочняться по мере развития пластической деформации зависит от типа его решетки, а точнее говоря, от количества возможных систем скольжения. Если в решетке действует одновременно несколько систем скольжения, дислокации скользят по пересекающимся плоскостям и направлениям¹¹⁾, блокируя друг друга. Чем больше «перепутываются» дислокации, тем сильнее упрочняется металл. Иначе говоря, чем больше в ре-

¹¹⁾ Такое скольжение называют **множественным**.

шетке систем скольжения, тем больше склонность металла к наклепу. Поэтому деформационное упрочнение металлов, имеющих решетки ГЦК и ОЦК, больше, чем упрочнение металлов, имеющих решетку ГПУ.

Упругие искажения решетки, образование примесных атмосфер Коттрелла, разного рода включения и любые другие факторы, уменьшающие мобильность дислокаций в кристаллах, увеличивают прочность металла. Действительно, пластичность монокристалла (или зерна в составе поликристалла) определяется количеством дислокаций, которые способны достичь его поверхности. Если скользящая дислокация встречает непреодолимое препятствие, она фактически изымается из процесса пластической деформации. Следовательно, способность металла к пластической деформации зависит и от *количества*, и от *подвижности* дислокаций. Чем больше в материале «ловушек» и «стопоров» для дислокаций, тем выше его прочность и ниже пластичность. Регулируя количество и качество барьеров, препятствующих движению дислокаций, можно влиять на прочностные и пластические характеристики материала. Основными методами такого «регулирования» являются легирование с целью создание соответствующего сплава (см. гл. 6) и термическая обработка (см. гл. 8).

§ 5.3. Физические основы разрушения металлов

Разрушением называют разделение металла (образца или изделия) на части в результате распространения имеющихся в нем трещин. Разрушающие трещины возникают на стадии изготовления изделий или появляются в процессе их эксплуатации. Дефекты первого вида называют *технологическими*, второго рода – *эксплуатационными*. Для справки, даже в таких ответственных изделиях как оболочки тепловыделяющих элементов атомных реакторов размер технологических трещин достигает 50 мкм (при изначальной толщине изделий 600–900 мкм).

Образование трещин происходит на участках образца с наибольшей концентрацией механических напряжений и является механизмом уменьшения внутренней энергии металла в случае, когда затруднено развитие (или исчерпана возможность) пластической деформации. Например, блокировка краевых дислокаций препятст-

вием или их взаимная блокировка (рис. 5.7) приводят к тому, что данные участки металла становятся неспособными к пластическому деформированию. В результате образуются скопления дислокаций, приводящие к локальной концентрации напряжений. Когда эти напряжения достигают определенного уровня, металлу, чтобы уменьшить внутреннюю энергию, выгодно допустить слияние дефектов и образование трещины.

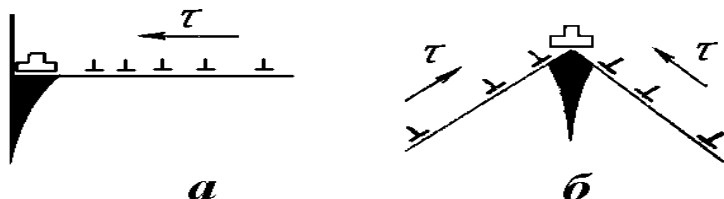


Рис. 5.7. Образование трещины в результате слияния дислокаций

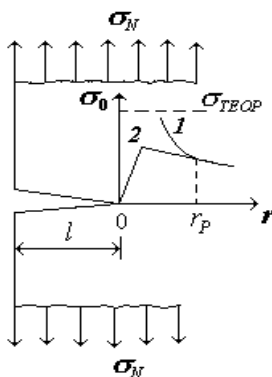


Рис. 5.8. Распределение напряжений в плоскости острой трещины:

1 – низкопластичный металл; 2 – высокопластичный металл

Трещина в металле является *концентратором напряжений*. Это означает, что реальные растягивающие напряжения σ_0 у ее вершины (рис. 5.8) могут быть значительно больше, чем «номинальная» нагрузка σ_N . Для справки, чем острее и длиннее трещина, тем больше отношение σ_0/σ_N .

Величина «реальных» напряжений σ_0 у вершины трещины зависит во многом от поведения металла. Здесь возможны две принципиально различные ситуации. Предположим сначала, что разрушаемый металл малопластичен, т.е. не способен к значительной пластической деформации. В этом случае доминирует упругая деформация, и в плоскости острой трещины возникают растягивающие напряжения $\sigma_0 \sim \sigma_N \sqrt{l/r}$, где l – длина трещины, r – расстояние от ее вершины. Указанные напряжения неограниченно возрастают при $r \rightarrow 0$ и, следовательно, могут достичь уровня теоретической прочности $\sigma_{\text{ТЕОР}}$. Тогда произойдет разрыв межатомных связей, и начнется процесс распространения трещины в направлении оси r (см. рис. 5.8). Указанный процесс протекает лавинообразно, так как по мере роста трещина становится все более мощным концентратором напряжений. Рассмотренная выше схема характеризует наиболее опасное с инженерной точки зрения *хрупкое разрушение* металла. Для хрупкого разрушения характерна внезапность, неуправляемость и очень высокая (сопоставимая со скоростью звука) скорость распространения трещины. Такое разрушение называют *катастрофическим* (рис. 5.9).

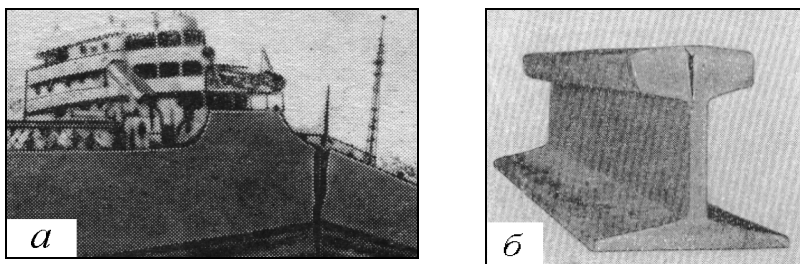


Рис. 5.9. Примеры хрупкого разрушения: а) корпус танкера; б) рельс

Альтернативная ситуация реализуется при разрушении высокопластичного металла. В последнем процесс пластической деформации «разгружает» материал в области разрушающей трещины, поэтому реальные растягивающие напряжения σ_0 не достигают уровня теоретической прочности $\sigma_{\text{ТЕОР}}$ (см. рис. 5.8).

Иначе говоря, пластическая деформация обеспечивает возможность *релаксации напряжений* и этим препятствует хрупкому разрушению образца. Такая трещина называется *вязкой* и самопроизвольно распространяться не может.

Чтобы понять механизм *вязкого разрушения*, нужно иметь в виду, что пластическая деформация сопровождается образованием большого количества дислокаций и вакансий. Эти дефекты приводят к локальному упрочнению (локальному наклепу) металла. Поэтому, чтобы поддерживать процесс разрушения, необходимо постоянно увеличивать растягивающее напряжение σ_N . Однако по мере увеличения «номинальной» нагрузки будет увеличиваться и количество дефектов в области трещины. В конце концов, вакансии и дислокации начнут образовывать скопления, в результате чего в зоне пластического течения материала $r < r_p$ (см. рис. 5.8) возникнут вакансионные поры и микроскопические трещины. Поглощая эти микроскопические несплошности, главная (*магистральная*) трещина будет медленно продвигаться в металле. Таким образом, процесс вязкого разрушения оказывается весьма энергоемким. Вязкому разрушению уделяют обычно меньше внимания, чем хрупкому, что связано с его меньшей опасностью – относительно малой скоростью распространения разрушающего дефекта.

В разных условиях характер разрушения одного и того же металла может быть разным. Чем ниже температура и выше скорость деформирования металла, тем труднее и менее полно проходит его пластическая деформация. Следовательно, тем более вероятно хрупкое разрушение образца. Иначе говоря, металлы, вязкие при сравнительно высоких температурах, могут при низких температурах разрушаться хрупко. Это явление получило название *хладоломкости*. Таким образом, категории хрупкого и вязкого разрушения довольно условны. В действительности всякое разрушение в той или иной степени сопровождается пластической деформацией. Поэтому правильнее говорить о *преимущественно* хрупком или вязком характере разрушения, принимая в качестве критерия суммарную энергоемкость процесса распространения разрушающей трещины.

В поликристаллическом материале трещина может распространяться по телу зерна или вдоль его границ. По этому признаку

различают *транскристаллитное (внутризеренное)* разрушение и *интеркристаллитное (межзеренное)* разрушение. Если в структуре металла присутствуют инородные хрупкие включения, появляются дополнительные возможности образования трещин в результате разрушения самих включений или границ раздела между включениями и «матрицей». Способность материала сопротивляться распространению острых трещин называют *вязкостью разрушения* или *трещиностойкостью*. Как правило, измельчение зерна повышает трещиностойкость металлов, поскольку при более мелком зерне развивающаяся трещина чаще меняет свое направление.

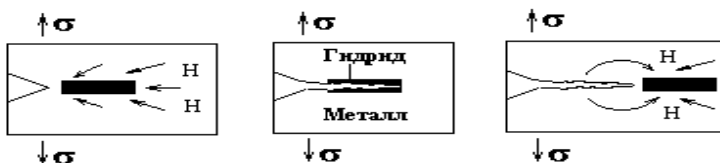


Рис. 5.10. Схема замедленного гидридного растрескивания

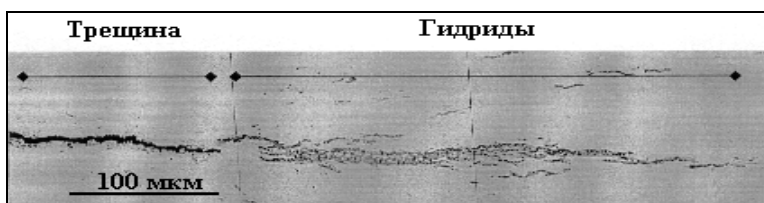


Рис. 5.11. Гидриды у вершины трещины в наводороженном цирконии

Важная особенность процессов разрушения – их локальность. Это означает, что характер разрушения определяется не свойствами материала в целом, а свойствами сравнительно небольших объемов материала, расположенных непосредственно у вершины разрушающей трещины. В зависимости от поведения этих объемов трещина может оказаться «хрупкой» или «вязкой». Наглядной иллюстрацией сказанному является специфический механизм разрушения наводороженных металлов и сплавов – *замедленное гидридное растрескивание*. Суть этого механизма заключается в следующем.

Атомы водорода, располагаясь в пустотах кристаллической решетки металла, являются источниками сжимающих напряжений. Чтобы уменьшить суммарное искажение решетки, водород пере-

распределяется и аккумулируется в растянутой области у вершины трещины. Когда концентрация водорода достигает предела растворимости, в зоне дефекта образуется новое вещество – гидрид (рис. 5.10 и 5.11). Иначе говоря, в плоскости трещины происходит постепенное превращение вязкого металла в хрупкий металлический гидрид. Это означает постепенное уменьшение трещиностойкости материала. В конце концов, трещина совершает скачок через охрупченную гидридами область и останавливается в вязком металле. Далее цикл повторяется снова и снова, что приводит к медленному разрушению изделия. Замедленное гидридное растрескивание является одним из наиболее опасных механизмов разрушения циркониевых элементов активных зон водоохлаждаемых ядерных энергетических установок.

Контрольные вопросы

1. Как получают условные диаграммы растяжения (рис. 5.2)?
2. Что называют пределом пропорциональности и пределом прочности металла?
3. Что называют физическим и условным пределом текучести металла?
4. Назовите основные характеристики прочности и пластичности металлического материала.
5. Что такое «наклеп»? Какова причина этого явления? Прокомментируйте зависимость на рис. 5.5.
6. Как влияет наклеп на упругость и пластичность металла?
7. Означает ли удлинение образца при уменьшающейся нагрузке (участок $D-E$, см. рис. 5.2) разупрочнение металла?
8. Каким образом можно повлиять на прочность и пластичность металла?
9. Прокомментируйте схемы образования трещин на рис. 5.7.
10. Что называют вязкостью разрушения металла?
11. Укажите критерии и опишите механизмы вязкого и хрупкого разрушения металлических веществ.
12. Прокомментируйте схему разрушения на рис. 5.10.

Глава 6

СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

§ 6.1. Понятие о металлическом сплаве

Металлический сплав в твердом состоянии представляет собой сложное кристаллическое вещество, состоящее из нескольких более простых веществ и обладающее металлическими свойствами. Исходные вещества, образующие сплав, называют *компонентами* сплава. Чаще всего это металлы, реже – неметаллы (углерод, азот, кислород и др.). По количеству компонентов различают сплавы двухкомпонентные (бинарные), трехкомпонентные (тройные) и многокомпонентные. Химический состав сплава выражают, указывая процентное или долевое содержание его компонентов. Например, обозначение $Zr-1\%Nb$ говорит о том, что данный бинарный сплав состоит на 99 % из циркония и на 1 % из ниобия. Иначе говоря, относительные доли компонентов (циркония и ниобия) в этом сплаве составляют 0,99 и 0,01 соответственно. Если это не оговаривают особо, проценты (доли) полагают *массовыми*. Легко показать, что для n -компонентного сплава справедливы соотношения:

$$X_i \{\text{мас}\} = \frac{X_i \{\text{ат}\} M_i \{\text{ат}\}}{\sum_{i=1}^n (X_i \{\text{ат}\} M_i \{\text{ат}\})};$$

$$X_i \{\text{ат}\} = \frac{X_i \{\text{мас}\}}{M_i \{\text{ат}\} \sum_{i=1}^n (X_i \{\text{мас}\} / M_i \{\text{ат}\})},$$

где $X_i \{\text{мас}\}$ и $X_i \{\text{ат}\}$ – массовая и атомная доля компонента, $M_i \{\text{ат}\}$ – атомная масса компонента. Кроме того,

$$\sum_{i=1}^n X_i \{\text{ат}\} = 1, \quad \sum_{i=1}^n X_i \{\text{мас}\} = 1.$$

Иногда количественное содержание компонентов или примесей сплава указывают, используя специальные единицы – ppm

(«parts per million»). В этом случае выражение «содержание водорода в сплаве составляет 50 ppm» означает, что в одном килограмме данного сплава содержится 50 мг водорода.

Металлические сплавы могут быть одно-, двух-, трех- или многофазными. В общем случае, *фазой* называют часть физико-химической системы, однородную по своему строению, химическому составу и свойствам. Соответственно, разные фазы в сплаве отличаются химическим составом, агрегатным состоянием или типом кристаллической решетки. При этом одна фаза всегда отделена от другой поверхностью раздела – *межфазной поверхностью*. В качестве фаз в сплавах выступают жидкие и твердые растворы, а также разные химические соединения.

Некоторые фазы сплавов могут иметь поликристаллическое строение, т.е. состоять из множества отдельных кристаллитов (зерен). Понятно, что поверхности, разделяющие зерна одной фазы (фактически, кристаллы одного вещества), не являются межфазными поверхностями. Поэтому, например, сплав на рис. 6.1 следует считать однофазным.

Чтобы полностью описать *структуру* (т.е. «устройство») сплава, нужно определить все его структурные составляющие, дать характеристику каждой из них и указать характер их взаимного расположения. *Структурная составляющая* – это самостоятельный (имеющий характерные особенности) обособленный элемент структуры сплава, различимый при увеличениях в 100–300 раз¹²⁾. Часто понятие «структурная составляющая» тождественно понятию «фаза». Однако иногда это не так. Например, в некоторых сплавах можно наблюдать так называемую *эвтектику* – специфическую структурную составляющую, состоящую из нескольких фаз (см. § 7.3).

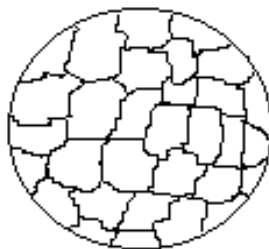


Рис. 6.1. Строение однофазного сплава – поликристаллического твердого раствора

¹²⁾ Т.е. при увеличениях обычного светового микроскопа.

В качестве примера на рис. 6.2 приведена фотография структуры сплава $Zr-1\%Nb$. На этой фотографии легко различить две структурные составляющие – кристаллы двух типов – A и B . Основной сплав являются кристаллы типа A – зерна твердого раствора ниобия в α -цирконии. Эти кристаллы имеют решетку ГПУ (как у α -циркония) и относительно большие размеры (5–10 мкм). Разный «цвет» кристаллов типа A на рис. 6.2 объясняется их разной кристаллографической ориентацией в пространстве, обуславливающей разную отражательную способность атомных плоскостей. Кристаллические включения типа B – зерна твердого раствора циркония в ниобии – имеют решетку ОЦК (как у ниобия), относительно малый размер и располагаются преимущественно внутри кристаллов типа A . Каждая структурная составляющая в данном случае выступает в качестве самостоятельной фазы.

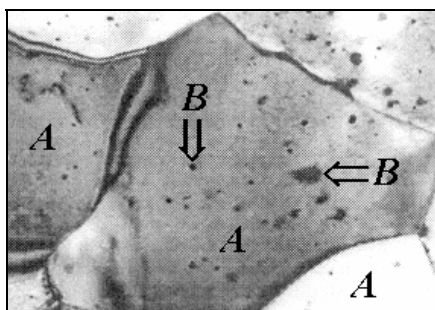


Рис. 6.2. Структура сплава $Zr-1\%Nb$:

A – зерна основной фазы (основная структурная составляющая);
 B – включения второй фазы (вторая структурная составляющая)

В основе любого способа приготовления металлических сплавов лежат процессы диффузионного взаимодействия исходных веществ («сплавления» компонентов), приводящие к образованию новых более сложных веществ – фаз, которые, в свою очередь, определяют макроскопическое строение итогового вещества – сплава. Проще говоря, формирование сплава происходит по схеме «исходные компоненты \rightarrow фазы \rightarrow сплав».

Самый простой и распространенный способ получения сплава заключается в совместном плавлении компонентов с последующей кристаллизацией общего расплава. Обычно такой расплав представляет собой однофазную систему – статистически однородный по составу жидкий раствор. После затвердевания сплава количество и характер фаз в его структуре зависит от того, как взаимодействуют между собой отдельные компоненты. Если компоненты сплава способны растворяться друг в друге (что происходит в подавляющем большинстве случаев), образуются фазы, называемые *твердыми растворами*. Если компоненты сплава вступают между собой в сильные химические взаимодействия (реакции), в сплаве формируются более сложные фазы – *химические соединения*. При постоянном внешнем давлении структура сплава может меняться в зависимости от температуры.

§ 6.2. Твердые растворы

Твердыми растворами называют такие фазы, в которых один из компонентов сплава сохраняет свою кристаллическую решетку, тогда как атомы другого компонента (или других компонентов) располагаются в этой решетке. Компонент, который сохраняет решетку, называется *растворителем*. Атомы растворенных компонентов могут либо замещать атомы растворителя в некоторых узлах решетки (рис. 6.3,а), либо располагаться в ее пустотах – междоузлиях (рис. 6.3,б). В первом случае фазу называют твердым раствором *замещения*, во втором – твердым раствором *внедрения*.

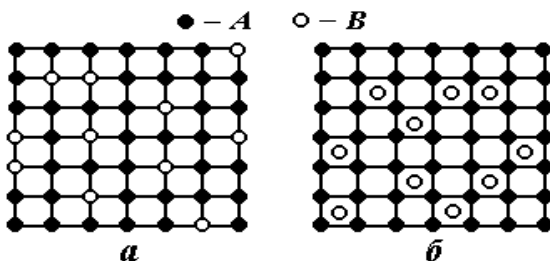


Рис. 6.3. Двухмерная схема твердых растворов замещения (а) и внедрения (б): ● – атомы растворителя; ○ – атомы растворенного компонента

Твердый раствор любого типа представляет собой принципиально новое вещество – самостоятельную фазу. Химический анализ такого вещества показывает наличие нескольких элементов – растворителя и растворенных компонентов, анализ под микроскопом обнаруживает однородные зерна (см. рис. 6.1), неотличимые визуально (т.е. по внешнему виду) от зерен чистого металла (см. рис. 1.14), а рентгеновский анализ выявляет единственный тип кристаллической решетки (тот же, что и у металла-растворителя).

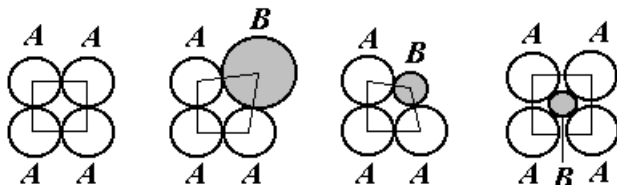


Рис. 6.4. Изменение размеров элементарной ячейки при образовании твердых растворов

Растворяемый компонент и растворитель имеют разное электронное строение и разные атомные размеры. Поэтому при образовании твердого раствора кристаллическая решетка растворителя искажается, и ее периоды изменяются (рис. 6.4). В твердых растворах замещения периоды решетки изменяются в зависимости от отношения r_A / r_B , где r_A и r_B – атомные радиусы металла-растворителя и растворяемого компонента соответственно. Если $r_B < r_A$, размеры элементарной ячейки уменьшаются, в противном случае – увеличиваются. При образовании твердого раствора внедрения периоды решетки всегда возрастают. Дело в том, что объем атома всегда больше объема междоузлий (см. § 3.1), поэтому внедренный атом фактически распирает элементарную ячейку растворителя изнутри. Из-за вносимых искажений периоды решетки твердого раствора непостоянны: в разных точках раствора они имеют неодинаковые значения. Поэтому, когда говорят о периодах кристаллической решетки твердого раствора, имеют в виду некие *средние* значения, полученные при рассмотрении достаточно больших объемов материала.

С позиций возникающих внутренних напряжений атомы растворенных компонентов аналогичны собственным точечным де-

фектам растворителя. Например, если размер замещающего атома относительно мал ($r_B < r_A$), он будет «действовать» аналогично вакансии. Такой «дефект» является центром всестороннего растяжения, т.е. создает в решетке преимущественно растягивающие напряжения. Наоборот, замещающий атом большого размера ($r_B > r_A$), а также любой внедренный атом – это центры всестороннего сжатия. Последнее легко представить себе, мысленно поместив в полость податливой упругой матрицы жесткое включение с размером большим, чем полость: вокруг такого включения в матрице появится область всестороннего сжатия.

Способность к взаимному растворению для разных веществ различна. В большинстве случаев она уменьшается с понижением температуры. По степени взаимной растворимости компонентов твердые растворы замещения делят на *ограниченные* и *неограниченные*. При неограниченной взаимной растворимости любое количество атомов в решетке растворителя может быть замещено атомами растворенного компонента. В последнем случае говорят об образовании *непрерывного ряда* твердых растворов. Необходимыми (но не всегда достаточными) условиями неограниченной взаимной растворимости металлов являются

- однотипность (т.е. изоморфность) кристаллических решеток;
- небольшое различие в атомных радиусах (согласно *правилу Юм-Розери*, не более 15 %);
- близость химических свойств (электронного строения) металлов.

Если, например, у двух металлов, имеющих один тип решетки, сильно различаются атомные радиусы, то образование между ними твердого раствора будет сопровождаться сильным искажением решетки растворителя. Когда суммарная энергия искажений достигнет определенной величины (при достижении определенной концентрации растворяемого компонента), кристаллическая решетка раствора потеряет устойчивость – наступит предел растворимости.

Твердые растворы внедрения образуются при растворении в металлах элементов с малым атомным радиусом. В большинстве случаев это неметаллы – углерод, азот, кислород и др. Поскольку

число пустот в кристаллической решетке растворителя конечно, твердые растворы внедрения могут быть только ограниченными.

Следует заметить, что атомы растворенного компонента располагаются в решетке растворителя лишь *статистически* равномерно. Это отнюдь не означает их строгой упорядоченности в относительно малых объемах раствора (см. рис. 6.3). При определенных условиях такое не вполне упорядоченное расположение может оказаться для системы термодинамически невыгодным. Это может быть связано с накоплением значительной энергии несогласованных упругих искажений, создаваемых отдельными атомами. Тогда в растворе начнут протекать процессы диффузионного переноса атомов из менее выгодных позиций в более выгодные, что приведет в итоге к частичному либо полному упорядочению атомов растворенного вещества. Твердые растворы, в которых атомы растворенного компонента занимают строго определенные позиции в решетке растворителя, формируя тем самым собственную подрешетку, называют *упорядоченными* твердыми растворами или *сверхструктурами*. При упорядочении изменяются свойства раствора и периоды кристаллической решетки, однако тип решетки остается прежним. Упорядоченные твердые растворы являются промежуточным звеном между твердыми растворами и химическими соединениями.

Твердые растворы являются основными фазами в структуре большинства металлических сплавов. Важно иметь в виду, что в отличие от простой механической смеси в твердом растворе имеет место сильное термодинамическое взаимодействие между компонентами. Поэтому свойства твердого раствора могут существенно отличаться от свойств образующих его веществ, а также весьма нетривиально меняться в зависимости от концентрации компонентов (см. § 7.6).

§ 6.3. Химические соединения

Более сложные фазы – *химические соединения* – образуются в том случае, когда компоненты сплава резко различаются между собой по электронному строению, атомным размерам, типу и параметрам кристаллических решеток. Химические соединения обладают рядом характерных свойств.

1. Кристаллическая решетка химического соединения *всегда* отличается по типу от решеток исходных компонентов. Атомы каждого компонента в решетке химического соединения располагаются упорядоченно – находятся в строго определенных позициях, образуя тем самым собственную подрешетку.

2. Химические соединения образуются лишь при вполне определенном количественном соотношении компонентов. Иными словами, состав соединения, образованного, например, элементами *A* и *B*, выражается стехиометрической формулой типа A_mB_n .

3. Химическое соединение имеет вполне конкретную температуру плавления (диссоциации).

4. Физические и механические свойства химического соединения всегда резко отличаются от свойств образующих его компонентов.

На практике состав химических соединений в сплавах часто испытывает более или менее значительные отклонения от стехиометрического состава A_mB_n . Дело в том, что как и чистые металлы разные химические соединения хотя и в разной степени, но способны к образованию твердых растворов. Это происходит, например, когда атомы сорта *A* дополнительно замещают в решетке химического соединения A_mB_n часть атомов сорта *B* (или наоборот). С формальной точки зрения образование твердых растворов на основе химических соединений происходит и тогда, когда отдельные позиции в решетке, где должны были бы находиться атомы одного из компонентов, оказываются по какой-то причине незанятыми, т.е. «пустыми». В последнем случае говорят об образовании твердых растворов *вычитания*.

Устойчивость кристаллической решетки химического соединения при дефиците или избытке того или иного компонента, т.е. при образовании соответствующего твердого раствора, определяет концентрационные рамки существования этого соединения – область его *гомогенности*. При этом стехиометрическая формула соединения уже не отвечает действительному соотношению компонентов. Химические соединения как фазы в структуре сплава играют важную роль, улучшая или ухудшая его свойства. Среди наиболее практически важных типов химических соединений необходимо выделить, по меньшей мере, два – *интерметаллические* соединения и *фазы внедрения*.

Интерметаллическими соединениями (или просто *интерметаллидами*) называют химические соединения одних металлов с другими металлами. Если интерметаллиды имеют стехиометрический состав типа AB_2 , их называют *фазами Лавеса*. Интерметаллические соединения имеют сложные кристаллические решетки и часто играют роль упрочняющих фаз в жаропрочных сплавах, в том числе в циркониевых сплавах атомной энергетики.

Фазами внедрения называют химические соединения, образованные *переходными* металлами¹³⁾ (Fe, Cr, Ti, Zr, Nb и др.) с неметаллами (H, N, C, O и др.), если справедливо соотношение $R_X / R_M \leq 0,59$, где R_M и R_X – атомные радиусы металла и неметалла соответственно. К данной группе химических соединений относят вещества типа карбидов, нитридов, боридов, гидридов и оксидов, в которых атомы металла образуют простую решетку (ОЦК, ГЦК или ГПУ), тогда как атомы неметалла располагаются в ее пустотах. Фазы внедрения обладают металлическими свойствами – высокой электропроводностью, уменьшающейся с повышением температуры, и металлическим блеском. Им, как и любому другому химическому соединению, можно приписать вполне определенную химическую формулу M_mX_n (M – металл, X – неметалл). Следует, однако, учитывать, что формальные химические формулы характеризуют лишь стехиометрический состав фаз внедрения, т.е. максимально возможное содержание в них неметалла. На самом

¹³⁾ **Переходными** называют химические элементы, имеющие незавершенные внутренние электронные оболочки.

деле фазы внедрения почти всегда имеют переменный состав, несколько отличающийся от стехиометрического в сторону избытка металлического компонента. Например, равновесные гидриды, образующиеся в циркониевых изделиях водоохлаждаемых атомных реакторов, имеют решетку ГЦК и химический состав ZrH_{2-x} . Следовательно, фазы внедрения представляют собой твердые растворы на основе химических соединений M_mX_n , а точнее говоря – твердые растворы вычитания. Принципиально, что в отличие от твердых растворов внедрения фазы внедрения образуются при значительно более высоких концентрациях неметалла X и обладают *собственной* кристаллической решеткой, которая отлична от решетки металла M . Именно поэтому фазы внедрения относят к разряду химических соединений.

Контрольные вопросы

1. Что такое «металлический сплав»?
2. Как выражают химический состав сплава?
3. Что называют фазой и структурной составляющей сплава?
4. Объясните значение термина «структура сплава».
5. От чего зависит количество и характер фаз в сплаве?
6. Какие фазы в сплавах называют твердыми растворами?
7. Изобразите схематично строение твердых растворов внедрения и замещения.
8. Как изменится период кристаллической решетки металла при образовании твердого раствора?
9. Укажите необходимые условия неограниченной взаимной растворимости металлов.
10. Опишите структуру сплава $Zr-1\%Nb$ (рис. 6.2).
11. Что такое «сверхструктура»?
12. Какие фазы в сплавах называют химическими соединениями?
13. Укажите характерные свойства фаз – химических соединений.
14. Какие соединения называют интерметаллидами, фазами Лавеса и фазами внедрения?
15. Объясните, чем твердые растворы внедрения отличаются от фаз внедрения.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В зависимости от состава, температуры и внешнего давления металлический сплав может иметь в структуре разное число фаз. При изменении внешних условий (например, температуры) в сплаве могут совершаться фазовые превращения, в результате которых в нем будут появляться новые или исчезать старые фазы. Чтобы полностью описать *структурно-фазовое* состояние сплава, нужно определить все его фазы, дать характеристику каждой из них и указать характер их взаимного расположения. Структурно-фазовое состояние определяет физические, механические и коррозионные свойства сплава. Умение предвидеть эволюцию структуры конкретного сплава в конкретных условиях эксплуатации позволяет прогнозировать поведение и работоспособность изделий, осуществлять оптимальный выбор имеющихся и разработку новых конструкционных материалов.

От понятия «сплав» перейдем к понятию «*система сплавов*». Под термином «система сплавов» понимают всю совокупность сплавов, которые могут быть образованы из данных компонентов. Если, например, говорят «система Zr–Nb», имеют в виду все возможные сплавы, состоящие из циркония и ниобия.

Наиболее устойчивое состояние сплава – его равновесное состояние. В равновесном состоянии сплав обладает минимальной свободной энергией, имеет одинаковую температуру и одинаковое строение по всему объему. Чтобы понять, как изменяется равновесное состояние сплавов в зависимости от их химического состава и температуры (внешнее давление обычно полагают постоянным), используют специальные диаграммы, которые называют *диаграммами состояния*. Для построения таких диаграмм применяют методы металлографического, рентгеноструктурного и термического анализа. В последнем случае из заданных компонентов приготавливают серию сплавов разного состава и для каждого из них строят кривую охлаждения (см. § 2.2). По остановкам и перегибам на полученных кривых определяют температуры имевших место фазовых превращений. Важно отметить, что охлаждение образцов в процессе термического анализа должно быть достаточно медлен-

ным, чтобы в сплавах успевали протекать диффузионные процессы, необходимые для формирования равновесной структуры.

Любая диаграмма состояния показывает, прежде всего, число и характер равновесных фаз в конкретном сплаве при конкретной температуре. По виду диаграммы состояния можно судить о наличии в данной системе определенных фаз и фазовых превращений. Это дает способ классификации металлических систем. Например, по фазовому признаку различают системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов, системы с ограниченными твердыми растворами на основе компонентов и системы с промежуточными фазами. По типу наиболее важных фазовых превращений различают системы эвтектические (эвтектоидные), перитектические (перитектоидные) и т.д.

Любую сложную диаграмму состояния можно рассматривать как комбинацию из нескольких более простых диаграмм. В настоящей главе будут проанализированы наиболее важные и распространенные «фрагменты» диаграмм состояния бинарных металлических систем.

§ 7.1. Система с неограниченной растворимостью компонентов

Диаграмма состояния системы $A-B$ с неограниченной взаимной растворимостью компонентов¹⁴⁾ в жидком и твердом состояниях показана на рис. 7.1. Несмотря на кажущуюся простоту, такой вид диаграмм встречается у многих металлических систем.

Рассматриваемая диаграмма образована двумя фазовыми кривыми. Верхнюю кривую, содержащую точки $1-2-a-4-6$, называют *кривой ликвидуса*¹⁵⁾. Эта кривая показывает, как изменяется температура начала кристаллизации сплавов в зависимости от их химического состава (т.е. от содержания компонента B).

¹⁴⁾ В качестве компонентов будем рассматривать металлы A и B .

¹⁵⁾ **Ликвидус** (лат.) – жидкий, **солидус** (лат.) – твердый.

Температуру, при которой начинается кристаллизация сплава, называют *температурой ликвидуса*. Выше кривой ликвидуса все сплавы однофазны и находятся в состоянии жидких растворов.

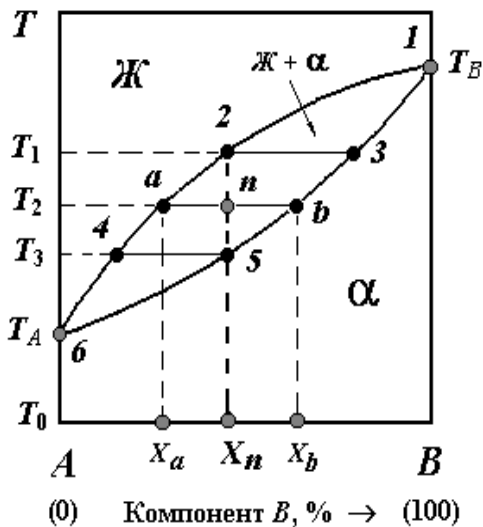


Рис. 7.1. Диаграмма состояния системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов

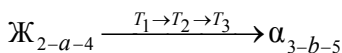
Нижнюю фазовую кривую на рис. 7.1, содержащую точки $1-3-b-5-6$, называют *кривой солидуса*. Эта кривая изображает концентрационное изменение температуры *окончания* кристаллизации сплавов. Температуру, при которой заканчивается кристаллизация сплава, называют *температурой солидуса*. Ниже кривой солидуса все сплавы тоже однофазны, но находятся в кристаллическом состоянии. В интервале между кривыми ликвидуса и солидуса любой сплав системы $A-B$ состоит из смеси двух фаз – жидкого раствора Ж и кристаллов твердого раствора α . Можно отметить, что компоненты A и B не испытывают полиморфных превращений, имеют кристаллическую решетку одного типа и образуют твердые растворы замещения. Такое заключение непосредственно вытекает из вида диаграммы и условий неограниченной взаимной растворимости металлов в твердом состоянии (см. § 6.2).

Как видно из рис. 7.1, кривые солидуса и ликвидуса сходятся в точках b и l , которые отвечают температурам плавления компонентов (T_A и T_B). В отличие от чистых металлов, затвердевающих и плавящихся в изотермических условиях, кристаллизация и плавление сплавов происходит в некотором *интервале* температур. Поэтому, когда говорят о температуре плавления сплава, имеют в виду температуру, при которой в его структуре при нагреве появляются первые следы жидкой фазы, т.е. температуру солидуса.

Фазовые кривые на диаграмме состояния дают информацию не только о числе и характере равновесных фаз в данном сплаве при данной температуре, но также информацию об их химическом составе и относительном количестве (доле) в структуре. Рассмотрим сплав X_n (см. рис. 7.1), состоящий при температуре T_2 из двух равновесных фаз – жидкости Ж и кристаллов твердого раствора α . Если провести горизонтальную линию, отвечающую заданной температуре T_2 , точки пересечения этой горизонтали с кривыми солидуса (точка b) и ликвидуса (точка a) укажут составы сосуществующих фаз: X_b для α -фазы, X_a для жидкости. Существует общее правило: горизонтальный отрезок, проведенный в двухфазной области диаграммы состояния, определяет для данной температуры составы равновесных фаз и называется *конодой*. Условимся далее называть это правило «правилом конод». Для чистых компонентов A и B коноды вырождаются в точки b и l .

Относительные количества равновесных фаз в структуре двухфазного сплава можно определить, применяя так называемое «правило рычага» (или «правило отрезков»). Согласно этому правилу, массовая доля α -фазы в сплаве X_n при температуре T_2 (см. рис. 7.1) определяется отношением отрезков an / ab , а жидкой фазы – отношением отрезков nb / ab . Гипотетическую точку n называют *фигуративной* (т.е. показательной) точкой сплава X_n при температуре T_2 . Таким образом, доля фазы, расположенной, например, слева от фигуративной точки двухфазного сплава, определяется отношением правого плеча коноды к ее полной длине.

Рассмотрим процесс кристаллизации сплава X_n (см. рис. 7.1). При $T > T_1$ (т.е. выше кривой ликвидуса) этот сплав однофазен и представляет собой однородный жидкий раствор. При температуре ликвидуса T_1 жидкость становится насыщенной более тугоплавким компонентом B . При дальнейшем понижении температуры начинается процесс кристаллизации: из жидкой фазы Ж выделяются кристаллы твердой фазы α , богатые компонентом B . Согласно «правилу конод», химический состав затвердевающей жидкости будет изменяться по кривой ликвидуса, а состав выделяющихся α -кристаллов – по кривой солидуса. По мере охлаждения сплава состав жидкой фазы будет все больше отличаться от исходного состава X_n , а состав α -фазы, наоборот, будет к нему приближаться. При этом количество жидкости будет все время уменьшаться, а количество твердой α -фазы за счет этого расти. При температуре T_3 , которая является для сплава X_n температурой солидуса, последние следы жидкости исчезнут, α -кристаллы примут состав точки 5 (что соответствует исходному составу X_n), кристаллизация сплава завершится. Рассмотренный выше процесс можно выразить схемой



или, опуская промежуточную стадию, схемой $\text{Ж}_{2-4} \xrightarrow{T_1 \rightarrow T_3} \alpha_{3-5}$, где T_1 и T_3 – температуры ликвидуса и солидуса, а индексы 2, 4 и 3, 5 показывают начальные и конечные пункты изменения составов жидкости и α -кристаллов. При охлаждении сплава X_n от температуры солидуса T_3 до «комнатной» температуры T_0 фазовых превращений не происходит: в этом интервале имеет место простое охлаждение α -фазы. После медленного охлаждения до температуры T_0 в структуре сплава X_n будут видны зерна поликристаллического твердого раствора – фазы α (см. рис. 6.1).

§ 7.2. Система с бинадальной кривой

Часто на кривых солидуса и ликвидуса диаграмм состояния систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов имеется экстремальная точка – характерный минимум (например, точка l на рис. 7.2). В такой точке кривые солидуса и ликвидуса касаются друг друга. Это означает, что соответствующий сплав X кристаллизуется и плавится подобно чистым металлам.

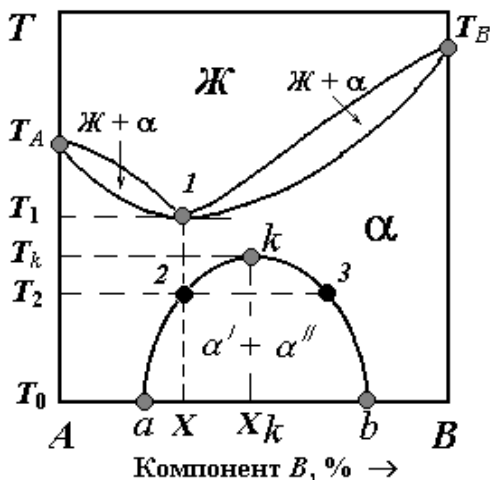


Рис. 7.2. Диаграмма состояния системы с бинадальной кривой и экстремальной точкой на кривых солидуса и ликвидуса

Неограниченная взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии характерна для металлических систем при достаточно высоких (предплавильных) температурах. При низких температурах происходит разрыв неограниченной растворимости с образованием, в частности, *купола расслоения* (см. рис. 7.2). Точку k , соответствующую вершине этого купола, называют *критической точкой*, а температуру T_k , ниже которой нарушается полная взаимная растворимость компонентов, – *критической температурой*.

Ограниченная взаимная растворимость компонентов A и B при $T < T_k$ изображается фазовой кривой $a-k-b$ (см. рис. 7.2), которую называют *бинодальной кривой* или *кривой расслоения*. Левая ветвь этой кривой (участок $a-k$) показывает температурное изменение предельной (т.е. максимально возможной) растворимости компонента B в компоненте A . Соответственно, правая ветвь бинодальной кривой (участок $k-b$) показывает предельную растворимость компонента A в компоненте B .

Как видно из рис. 7.2, выше бинодальной кривой, но ниже кривой солидуса, все сплавы системы $A-B$ находятся в однофазном состоянии, представляя собой твердые растворы замещения α . Ниже бинодальной кривой (в двухфазной области $\alpha' + \alpha''$) сплавы состоят из смеси фаз α' и α'' . Фаза α' – это α -раствор на основе компонента A , насыщенный компонентом B . Соответственно, фаза α'' – это α -раствор на основе компонента B , насыщенный компонентом A . Твердые растворы α' и α'' имеют одинаковый тип кристаллической решетки и отличаются друг от друга только химическим составом.

Проследим эволюцию структурно-фазового состояния при медленном охлаждении сплава X (см. рис. 7.2). При $T > T_1$ этот сплав находится в жидком состоянии. При температуре T_1 , которая является для него одновременно температурой ликвидуса и солидуса, жидкая фаза, не изменяя своего состава, изотермически закристаллизуется и превратится в твердый раствор α . В температурном интервале $T_1 \rightarrow T_2$ структура сплава не изменяется, так как в нем не происходит фазовых превращений. При температуре T_2 кристаллы α -фазы становятся насыщенными относительно компонента B и получают, таким образом, статус фазы α' . Формально, уже при температуре T_2 сплав X переходит в двухфазное состояние (доля фазы α' в его структуре равна единице, доля фазы α'' равна нулю). Твердый раствор α' не может содержать компонента B больше, чем это допускает предел растворимости компонента B в компоненте A . Поэтому при дальнейшем охлаждении химический состав α' -фазы изменяется, следуя участку бинодальной кривой $2-a$. При этом избыточное количество компонента B будет вынуждено выделяться из «материнской» фазы α' в виде кристаллов новой твердой

фазы α'' . Согласно «правилу конод», состав выделяющихся кристаллов определяется участком бинодальной кривой 3–b, что выражается схемой $\alpha'_{2-a} \xrightarrow{T_2 \rightarrow T_0} \alpha''_{3-b}$. После медленного охлаждения до температуры T_0 сплав X представляет собой смесь фазы α' (состава точки a) и фазы α'' (состава точки b). Согласно «правилу рычага», количества этих фаз в сплаве будут равны Xb/ab (доля кристаллов α'_a) и aX/ab (доля кристаллов α''_b). С помощью микроскопа в структуре сплава X можно будет различить две составляющие – кристаллы твердого раствора α' (основа сплава) и включения кристаллов твердого раствора α'' .

Рассмотрим особенности сплава X_k (см. рис. 7.2). Если охладить этот сплав из однофазной области α до некоторой температуры $T < T_k$, произойдет диффузионно-контролируемый распад (расслоение) α -раствора на двухфазную смесь $\alpha' + \alpha''$. В данном случае кристаллы обеих фаз α' и α'' появляются одновременно, поэтому они абсолютно равноправны. Это означает, что при дальнейшем охлаждении сплава из кристаллов типа α' могут выделяться новые кристаллы типа α'' , а из кристаллов типа α'' – новые кристаллы типа α' . Сказанное можно проиллюстрировать схемой $\alpha'_{k-a} \xleftarrow{T_k \rightarrow T_0} \alpha''_{k-b}$. В принципе, при «комнатной» температуре T_0 в сплаве X_k будут различимы четыре структурные составляющие – сравнительно большие кристаллы твердых растворов α' и α'' , которые содержат внутри себя некоторое количество мелких кристаллов α'' и α' . При этом относительные количества *всех* образовавшихся кристаллов α'_a и α''_b будут равны соответственно $X_k b / ab$ и $a X_k / ab$.

Общей чертой для сплавов, расположенных на рис. 7.2 между точками a и b , является то, что при охлаждении ниже уровня бинодальной кривой в каждом из них из одного твердого раствора выделяются кристаллы другого твердого раствора.

Процесс образования кристаллов новой фазы в твердом состоянии называют *вторичной кристаллизацией*, а образующиеся при этом кристаллиты – *вторичными кристаллами*.

§ 7.3. Система с эвтектическим равновесием

Эвтектическая диаграмма состояния системы сплавов $A-B$ с граничными твердыми растворами α и β показана на рис. 7.3. Свое название эта диаграмма получила из-за наличия в системе *эвтектического* фазового равновесия



которое наблюдается при *эвтектической температуре* T_e в сплавах, расположенных между точками a и b .

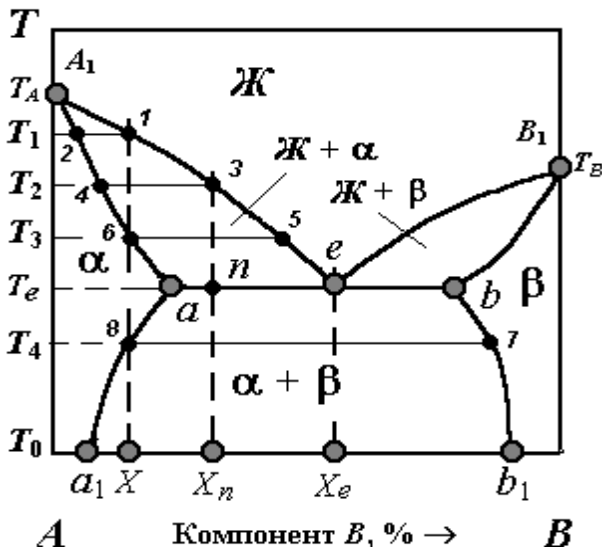


Рис. 7.3. Система сплавов с эвтектическим равновесием и граничными твердыми растворами

Согласно схеме (7.1), при эвтектическом равновесии сосуществуют сразу три фазы – жидкость состава точки e и два граничных твердых раствора – α_a на основе компонента A (состава точки a) и β_b на основе компонента B (состава точки b).

Следует уточнить: *граничными* называют твердые растворы ограниченной концентрации на основе чистых компонентов. Современные представления о тепловом движении атомов позволяют считать абсолютную взаимную нерастворимость компонентов принципиально невозможной. В этой связи системы с граничными растворами относятся к наиболее распространенным, поскольку образование непрерывной взаимной растворимости требует соблюдения ряда жестких условий (см. § 6.2).

Смесь кристаллов $\alpha_a + \beta_b$, которая образуется в результате изотермической кристаллизации жидкой фазы состава точки e по схеме



называют *эвтектикой*, что в переводе с греческого означает «легкоплавкая». Сплав X_e , отвечающий по составу эвтектической точке e , называют *эвтектическим*, сплавы участков $a-e$ и $b-e$ (не включая граничные точки a, e, b) – соответственно *доэвтектическими* и *заэвтектическими*.

Строго говоря, в силу самого определения равновесного состояния, никаких фазовых превращений типа (7.2) при температуре T_e в сплавах происходить не может. Для протекания направленного эвтектического превращения (или другой аналогичной реакции) необходимо соответствующее (пусть даже ничтожно малое) отклонение от равновесной температуры T_e . В частности, для образования эвтектики требуется некоторое переохлаждение сплава ниже температуры T_e . Однако при анализе фазовых превращений, протекающих в сплавах при очень медленном охлаждении, указанным отклонением можно пренебречь.

Линиями ликвидуса на рис. 7.3 являются кривые A_1-e и B_1-e , линиями солидуса – кривые A_1-a , $a-e-b$, $b-B_1$. Действительно, сплавы участка $a-b$ заканчивают кристаллизацию (и начинают плавиться) при эвтектической температуре T_e . Следовательно, данная температура является для них одновременно и температурой солидуса. Фазовые кривые a_1-a и b_1-b (см. рис. 7.3) называют *кривыми сольвуса*. Эти кривые показывают, как изменяется взаимная предельная растворимость компонентов в температурном интервале $T_e \rightarrow T_0$.

Рассмотрим процессы, протекающие при охлаждении в наиболее показательных сплавах системы X , X_n и X_e . Как видно из рис. 7.3, при $T > T_1$ (выше кривой ликвидуса) сплав X находится в жидком состоянии. Первичная кристаллизация этого сплава протекает по схеме $Ж_{1-5} \xrightarrow{T_1 \rightarrow T_3} \alpha_{2-6}$ и заканчивается при температуре солидуса T_3 . В температурном интервале $T_3 \rightarrow T_4$ фазовых превращений не происходит: изучаемый сплав находится в однофазном состоянии, представляя собой твердый α -раствор исходного состава X . При температуре T_4 фигуративная точка сплава X оказывается на кривой сольвуса a_1-a . Твердый α -раствор становится насыщенным относительно компонента B , поэтому при дальнейшем охлаждении из него выделяются кристаллы другой твердой фазы – граничного раствора β , так что $\alpha_{8-a_1} \xrightarrow{T_4 \rightarrow T_0} \beta_{7-b_1}$. При «комнатной» температуре T_0 сплав X представляет собой смесь кристаллов α_{a_1} и β_{b_1} , относительные количества которых будут равны Xb_1/a_1b_1 и a_1X/a_1b_1 . При этом в структуре сплава можно будет различить две структурные составляющие – *первичные* (т.е. выделившиеся непосредственно из жидкости) α -кристаллы (основа сплава) и *вторичные* β -кристаллы (рис. 7.4). При очень медленном охлаждении вторичные β -кристаллы выделяются в виде равноосных компактных частиц и в наиболее благоприятных для этого местах – по границам зерен «материнской» α -фазы (см. рис. 7.4,а).

При ускоренном охлаждении, когда расстояния, на которые успевает осуществляться диффузия компонентов невелики, вторичные кристаллы выделяются и внутри первичных α -кристаллов, образуя так называемую *видманитеттовую структуру*. Для данной структуры характерны игольчатые или пластинчатые выделения, ориентированные в определенном кристаллографическом направлении (см. рис. 7.4,б).

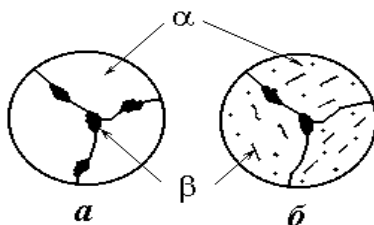


Рис. 7.4. Вторичные кристаллы в структуре металлического сплава:
a – при медленном охлаждении; *б* – при ускоренном охлаждении

Доэвтектический сплав X_n находится в жидком состоянии выше температуры ликвидуса T_2 (см. рис. 7.3) и кристаллизуется по схеме $J_{3-e} \xrightarrow{T_2 \rightarrow T_e} \alpha_{4-a}$. При температуре T_e (до начала эвтектического превращения) изучаемый сплав состоит из кристаллов α_a и жидкости J_e , что показано схематично на рис. 7.5,а. Относительные количества этих равновесных фаз будут равны ne/ae и an/ae . В процессе эвтектического превращения (7.2) жидкая составляющая сплава (фаза J_e) изотермически закристаллизуется в эвтектическую смесь $\alpha_a + \beta_b$. Структура сплава X_n сразу после завершения эвтектического превращения показана на рис. 7.5,б. Светлые включения обозначают здесь первичные кристаллы α_a , светлые и темные полосы (пластинки) – эвтектические кристаллы α_a и β_b соответственно. Относительное количество кристаллов α_a (первичных и входящих в эвтектику) определится отношением nb/ab , а эвтектических кристаллов β_b – отношением an/ab .

Вследствие уменьшения взаимной растворимости компонентов при дальнейшем охлаждении сплава X_n из кристаллов α -фазы (первичных и эвтектических) будут выделяться вторичные кристаллы фазы β , а из эвтектических кристаллов β -фазы – вторичные кристаллы фазы α , так что $\alpha_{a-a_1} \xleftarrow{T_e \rightarrow T_0} \beta_{b-b_1}$.

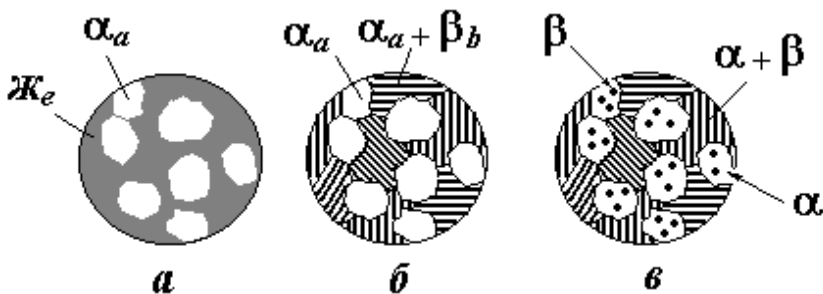


Рис. 7.5. Структура доэвтектического сплава: *a* – при эвтектической температуре до начала реакции (7.2); *б* – при эвтектической температуре после реакции (7.2); *в* – при «комнатной» температуре

Ожидаемое строение сплава X_n при «комнатной» температуре T_0 показано на рис. 7.5, *в*. Сплав состоит из фазы α состава точки a_1 (включая, первичные, эвтектические и вторичные кристаллы) и фазы β состава точки b_1 (включая, эвтектические и вторичные кристаллы). Относительные количества этих фаз будут равны соответственно $X_n b_1 / a_1 b_1$ и $a_1 X_n / a_1 b_1$. В структуре сплава можно будет различить три структурные составляющие – первичные кристаллы α , эвтектику $\alpha + \beta$ и вторичные кристаллы β внутри первичных кристаллов α . Вторичные кристаллы α и β , выделившиеся из эвтектических кристаллов, будут «теряться» (окажутся незаметными) на фоне дисперсной эвтектической смеси, поэтому их не считают самостоятельными структурными составляющими.

Отметим, что сплавы X_a и X_b , отвечающие по химическому составу точкам a и b (см. рис. 7.3), кристаллизуются без образования эвтектики, поскольку в их структуре при температуре T_e отсутствует жидкость эвтектического состава: при $T = T_e$ сплавы X_a и X_b состоят на 100 % из первичных α - и β -кристаллов соответственно.

Характерное отличие эвтектического сплава X_e (см. рис. 7.3) от до- и заэвтектических сплавов является отсутствие в его структуре первичных α - и β -кристаллов. Эвтектическая температура является для сплава X_e одновременно температурой ликвидуса и солидуса, поэтому он сразу кристаллизуется, согласно реакции (7.2), в эвтектическую смесь $\alpha_a + \beta_b$. В момент окончания кристаллизации относительные количества фаз α_a и β_b в структуре этого сплава будут равны соответственно be/ab и ae/ab . При дальнейшем охлаждении сплава X_e в нем протекают процессы вторичной кристаллизации, аналогичные процессам в сплаве X_n . При «комнатной» температуре T_0 в сплаве X_e будет различима только одна структурная составляющая – эвтектика $\alpha + \beta$.

Из рассмотренных выше примеров следует, что эвтектика – это вполне самостоятельный элемент структуры сплава, т.е. самостоятельная структурная составляющая, состоящая из нескольких фаз. Важно подчеркнуть, что эвтектику неправильно называть механической смесью фаз, поскольку эвтектическая смесь образуется не при механическом смешении, а в результате совместной кристаллизации фаз из общего раствора, что предполагает их сложное физико-химическое взаимодействие между собой.

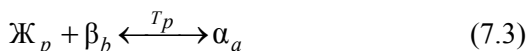
Чаще всего эвтектическая смесь состоит из чередующихся пластинок разных фаз (см. рис. 7.5). Действительно, предположим, что из эвтектической жидкости J_e выделился кристалл твердого раствора α_a на основе компонента A (см. рис. 7.3). По сравнению с эвтектическим составом слой окружающей этот кристалл жидкой фазы будет обогащен компонентом B . В таком случае на кристалле α_a как на готовой подложке наиболее вероятно образование кри-

сталла другой равновесной фазы – твердого раствора β_b на основе компонента B (см. рис. 7.3). В результате и происходит формирование зерен эвтектики, показанных схематично на рис. 7.5,б. При этом дисперсность эвтектики (толщина отдельных пластин и, следовательно, частота их чередования) зависит от скорости охлаждения эвтектической жидкости: чем больше скорость охлаждения, тем более тонкое (дисперсное) строение имеет образующаяся эвтектическая смесь.

Фазовое равновесие (7.1) и фазовое превращение (7.2) требуют обязательного участия жидкой фазы. Однако похожие реакции встречаются и в твердом состоянии. В последнем случае роль жидкости играет некий третий твердый раствор γ . Фазовое равновесие (превращение) эвтектического типа, но между тремя разными твердыми фазами, называют *эвтектоидным*.

§ 7.4. Система с перитектическим равновесием

Перитектическая диаграмма состояния системы сплавов $A-B$ приведена на рис. 7.6. Свое название эта диаграмма получила из-за наличия *перитектического* равновесия



трех фаз – жидкости Ж (состава точки p), граничного раствора α (состава точки a) и граничного раствора β (состава точки b). Равновесие (7.3) наблюдается при *перитектической температуре* T_p в сплавах, расположенных на *перитектической горизонтали* между точками p и b .

Линиями ликвидуса на изучаемой диаграмме являются кривые A_1-p и $p-B_1$, а линиями солидуса – кривые A_1-a , $b-B_1$ и участок перитектической горизонтали $a-b$. Кривые сольвуса $a-a_1$ и $b-b_1$ характеризуют здесь максимально возможную взаимную растворимость компонентов в интервале $T_0 \leq T \leq T_p$.

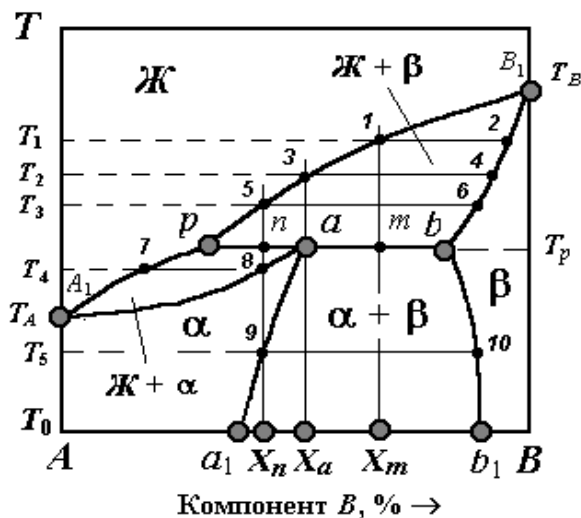
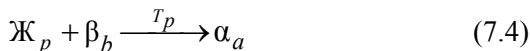


Рис. 7.6. Система сплавов с перитектическим равновесием и граничными твердыми растворами

Рассмотрим процессы, протекающие при медленном охлаждении в наиболее показательных сплавах системы X_a , X_n , X_m (см. рис. 7.6). Выше температуры ликвидуса T_2 сплав X_a находится в жидком состоянии. В интервале $T_2 \rightarrow T_p$ протекает его первичная кристаллизация $Ж_{3-p} \xrightarrow{T_1 \rightarrow T_p} \beta_{4-b}$. При температуре T_p (до начала перитектического превращения) сплав X_a состоит из двух фаз – жидкости $Ж_p$ и первичных кристаллов β_b . Относительные количества этих фаз в сплаве равны соответственно ab/pb и pa/pb . По окончании перитектического превращения



сплав X_a будет состоять на 100 % из кристаллов α -фазы состава точки a .

Таким образом, можно резюмировать:

1) перитектическая реакция (7.4) заключается во взаимодействии исходных фаз (жидкости \mathcal{J}_p и первичных кристаллов β_b), в результате чего образуются новые кристаллы α_a ;

2) при количественном соотношении жидкости \mathcal{J}_p и кристаллов β_b , составляющем ab / pa (см. рис. 7.6), реакция (7.4) завершается без остатка какой-либо из исходных реагирующих фаз.

Поскольку фигуративная точка a сплава X_a принадлежит сольвусу $a - a_1$ (см. рис. 7.6), образовавшиеся перитектические кристаллы α_a будут насыщены компонентом B . Поэтому при дальнейшем охлаждении сплава X_a от перитектической температуры T_p до «комнатной» температуры T_0 протекает процесс вторичной кристаллизации $\alpha_{a-a_1} \xrightarrow{T_p \rightarrow T_0} \beta_{b-b_1}$. В результате, при температуре T_0 сплав X_a состоит из двух фаз – кристаллов твердого раствора α_{a_1} (основа сплава) и вторичных кристаллов β_{b_1} . Обе эти фазы, относительные количества которых равны соответственно $X_a b_1 / a_1 b_1$ и $a_1 X_a / a_1 b_1$, являются одновременно и структурными составляющими. Таким образом, структура сплава X_a аналогична структуре сплава X из системы эвтектического типа (см. рис. 7.3 и 7.4).

Сложнее кристаллизуется сплав химического состава X_n (см. рис. 7.6). При $T > T_3$ этот сплав находится в жидком состоянии. В интервале $T_3 \rightarrow T_p$ проходит его первичная кристаллизация $\mathcal{J}_{s-p} \xrightarrow{T_3 \rightarrow T_p} \beta_{6-b}$. При температуре T_p (до начала перитектической реакции) в структуре сплава X_n сосуществуют жидкость \mathcal{J}_p и первичные кристаллы β_b . Соотношение между количествами этих фаз будет равно nb / pn . Поскольку жидкости \mathcal{J}_p больше ($nb / bp > ab / bp$), а кристаллов β_b меньше ($pn / bp < pa / bp$), чем

в «эталонном» сплаве X_a , перитектическая реакция (7.4) завершится с остатком некоторого количества жидкости $Ж_p$.

Итак, по окончании перитектического превращения сплав X_n состоит из жидкой фазы $Ж_p$ и перитектических кристаллов α_a . Относительные количества этих равновесных фаз будут равны na/ra и pn/ra . При охлаждении сплава от температуры T_p до температуры T_4 оставшаяся («избыточная») жидкость кристаллизуется, согласно схеме $Ж_{p-7} \xrightarrow{T_p \rightarrow T_4} \alpha_{a-8}$. Кристаллизация полностью завершится при температуре T_4 , когда исчезнут последние следы жидкой фазы, а все α -кристаллы (независимо от времени и способа их образования) примут состав точки δ , т.е. исходный состав сплава X_n . В интервале $T_4 \rightarrow T_5$ сплав охлаждается без изменений в структуре. При температуре T_5 α -фаза становится насыщенной компонентом B . При дальнейшем охлаждении в сплаве протекает вторичная кристаллизация $\alpha_{9-a_1} \xrightarrow{T_5 \rightarrow T_0} \beta_{10-b_1}$ и обозначаются две структурные составляющие – кристаллы граничного раствора α (образовавшиеся по перитектической реакции, а также из «избыточной» жидкости) и вторичные кристаллы β , так что строение сплава X_n будет напоминать строение сплава X_a .

Проследим теперь эволюцию структуры при охлаждении сплава X_m (см. рис. 7.6). Этот сплав находится в жидком состоянии при $T > T_1$. В интервале $T_1 \rightarrow T_p$ протекает его первичная кристаллизация $Ж_{1-p} \xrightarrow{T_1 \rightarrow T_p} \beta_{2-b}$. Соотношение количеств равновесных фаз $Ж_p/\beta_b$ при температуре T_p (до начала перитектического превращения) в этом сплаве будет равно mb/pm . Перитектическая реакция (7.4) завершится в данном случае с остатком первичных кристаллов β_b , поскольку их больше ($pm/pb > pa/pb$), а жидкости $Ж_p$ меньше ($mb/pb < ba/pb$), чем в сплаве «эталонного» состава X_a .

После перитектического превращения сплав X_m состоит из перитектических кристаллов α_a и «избыточных» первичных кристаллов β_b . Относительные количества этих фаз равны mb/ab и am/ab . При охлаждении сплава X_m от температуры T_p до температуры T_0 из перитектических α -кристаллов будут выделяться вторичные кристаллы β , а из «избыточных» кристаллов β , наоборот, вторичные кристаллы α , что выражается схемой $\alpha_{a-a_1} \xleftrightarrow{T_p \rightarrow T_0} \beta_{b-b_1}$. Относительные количества всех α_{a_1} и β_{b_1} -кристаллов при температуре T_0 составят $X_m b_1 / a_1 b_1$ и $a_1 X_m / a_1 b_1$. При этом в двухфазном сплаве X_m будут различимы четыре структурные составляющие – «избыточные» первичные кристаллы β (и внутри них вторичные кристаллы α), а также перитектические кристаллы α (и внутри них вторичные кристаллы β).

Отметим, что сплавы X_p и X_b , отвечающие по химическому составу граничным точкам перитектической горизонтали p и b (см. рис. 7.6), кристаллизуются, не испытывая перитектического превращения, поскольку в их структуре при температуре T_p отсутствуют соответственно кристаллы β_b и жидкость $Ж_p$.

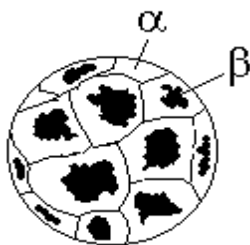


Рис. 7.7. Структура «окружения» в сплаве после перитектического превращения

типа X_m сразу по окончании перитектического превращения показан на рис. 7.7.

Проведенный выше анализ фазовых превращений в сплавах X_a , X_n и X_m показывает, что в них нет такой структурной составляющей, которую можно было бы назвать «перитектикой». Возможный вариант структуры сплавов

Предполагается, что перитектические α -кристаллы зарождаются на поверхностях контакта реагирующих фаз – жидкости и первичных кристаллов β . В ходе перитектической реакции ободки α -фазы растут за счет диффузионного продвижения границы Ж/ α в сторону жидкости и границы β/α в сторону β -фазы, в результате чего образуется так называемая «структура окружения»¹⁶⁾, показанная на рис. 7.7. Как и в случае эвтектической системы, фазовое равновесие (превращение) перитектического типа, но между тремя разными твердыми растворами, называют *перитектоидным*.

§ 7.5. Системы с промежуточными фазами

Промежуточными фазами называют химические соединения (или, что более корректно, твердые растворы на основе химических соединений), которые образуются в интервале концентраций между граничными растворами (рис. 7.8). На диаграммах состояния металлических систем промежуточные фазы всегда отделены одна от другой двухфазными областями.

Следует подчеркнуть, что отсутствие на некоторых диаграммах граничных растворов связано не с тем, что их действительно нет, а с очень узким интервалом концентраций, в котором они существуют. Когда одни компоненты почти не растворяются в других, соответствующие участки кривых солидуса и сольвуса сложно изобразить в нужном масштабе, поэтому ими пренебрегают. Сказанное относится и к часто изображаемым на диаграммах химическим соединениям постоянного стехиометрического состава A_mB_n . И в этом случае правильнее говорить о наличии в системе промежуточной фазы – твердого раствора на основе химического соединения A_mB_n , который, однако, существует в очень узком интервале концентраций, т.е. имеет такую узкую область гомогенности, что ей можно пренебречь.

¹⁶⁾ «Пери-» в переводе с греческого означает «вокруг».

Частный случай, когда промежуточная фаза и граничные твердые растворы имеют очень узкие – практически неразличимые на диаграмме состояния – области гомогенности, показан на рис. 7.8,а. Изображенное здесь химическое соединение A_mB_n кристаллизуется (и плавится) при постоянной температуре T_S .

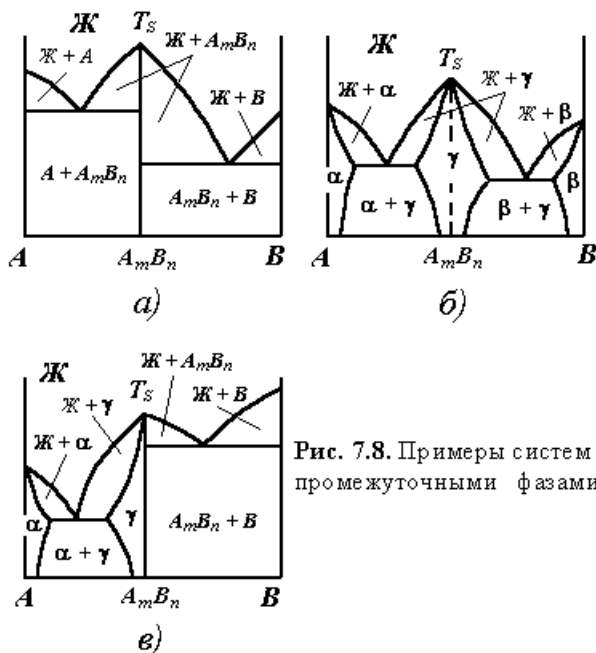


Рис. 7.8. Примеры систем с промежуточными фазами

В системе на рис. 7.8,б имеются широкие области граничных растворов (α и β), а также широкая область гомогенности промежуточной фазы γ на основе химического соединения A_mB_n , стехиометрический состав которого отмечен пунктиром. Сплавы, расположенные в γ -области левее пунктирной линии, представляют собой твердые растворы компонента A , а сплавы, расположенные правее пунктира, – твердые растворы компонента B в соединении A_mB_n . В первом случае атомы сорта A замещают в химическом соединении часть атомов сорта B , во втором случае – наоборот. Таким образом, в пределах γ -области твердые растворы замещения

на основе соединения A_mB_n содержат либо избыток одного из компонентов относительно стехиометрического состава, либо оба компонента в количествах, строго отвечающих составу A_mB_n .

Третий вариант диаграммы состояния (см. рис. 7.8, в) интересен тем, что область γ -растворов располагается здесь только с одной стороны (слева) от стехиометрического состава A_mB_n . Такой вариант характерен для фаз внедрения. Предположим, что компонент A – металл, а компонент B – неметалл. В этом случае промежуточная фаза γ является твердым раствором вычитания компонента A в соединении A_mB_n . В таком растворе имеется избыток атомов металлического компонента A (по сравнению со стехиометрическим составом) за счет образования вакансий в подрешетке неметаллического компонента B . При этом образование растворов компонента B в соединении A_mB_n невозможно в силу самой природы фаз внедрения: все узлы в подрешетке, отвечающей компоненту B , оказываются занятыми уже при достижении стехиометрического состава.

Как видно из рис. 7.8, сплавы участка A – A_mB_n можно получить, используя не только компоненты A и B , но также компонент A и химическое соединение A_mB_n . Аналогично, сплавы участка A_mB_n – B могут быть получены сплавлением не только компонентов A и B , но также соединения A_mB_n и компонента B . Таким образом, каждый из участков A – A_mB_n или A_mB_n – B можно рассматривать в качестве независимой системы, т.е. изображать и анализировать ее с помощью отдельной диаграммы.

§ 7.6. Диаграммы состояния и свойства сплавов

Часто употребляемые термины «физические свойства» и «механические свойства» довольно условны и нуждаются в уточнении. Физическими обычно называют такие свойства материала, при оценке (измерении) которых образец не разрушают и не подвергают необратимой деформации. Физическими свойствами металлических веществ являются, например, упругость (способность испытывать обратимую деформацию) и электропроводность (способность проводить электрический ток). Оценка механических свойств

материала, напротив, связана с пластической деформацией или разрушением образца. К этой категории свойств относят, в частности, прочность, пластичность и трещиностойкость.

Разные физико-механические свойства сплава в большей или меньшей степени, но зависят от числа и характера образующих его фаз. Информацию о фазовом состоянии сплава можно получить путем анализа соответствующей диаграммы. Поэтому между видом диаграммы состояния и физико-механическими свойствами сплавов данной системы существует определенная связь.

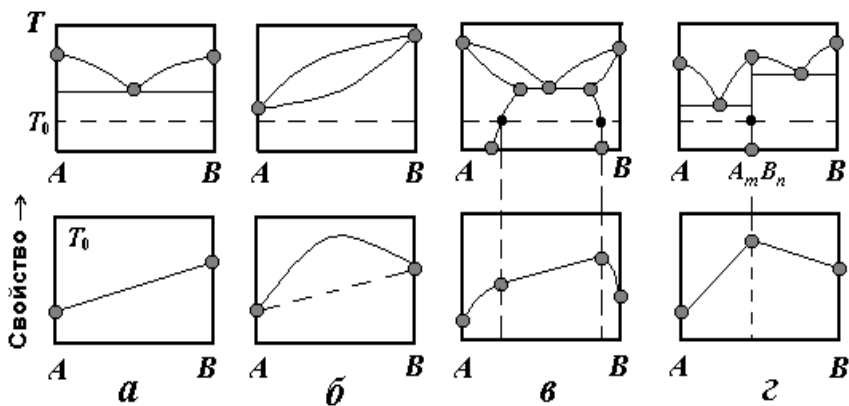


Рис. 7.9. Характер изменения физико-механических свойств сплавов типичных металлических систем

Если, например, сплавы представляют собой двухфазные смеси, их свойства (соответствующие характеристики) изменяются приблизительно по линейному закону (рис. 7.9,а). Действительно, пусть ρ_1 и ρ_2 – электрическое сопротивление фаз 1 и 2. Тогда значение $\rho_{(1+2)}$ для двухфазного сплава будет равно

$$\rho_{(1+2)} = w_1\rho_1 + w_2\rho_2 = \rho_1 + w_2\{\rho_2 - \rho_1\},$$

где w_i – доля i -й фазы в структуре сплава.

Таким образом, физико-механические характеристики сплавов системы $A-B$ на рис. 7.9,*а* будут иметь значения, промежуточные между значениями для компонентов A и B .

Характер изменения свойств сплавов системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов показан на рис. 7.9,*б*. Как известно (см. § 6.2), образование твердого раствора связано с искажением кристаллической решетки растворителя. Возникающие искажения препятствуют, в частности, перемещению дислокаций и рассеивают электроны проводимости. В результате имеют место упрочнение материала и увеличение его электрического сопротивления. Поскольку искажения решетки максимальны в области средних составов, именно в этой области физико-механические характеристики сплава-раствора будут максимально отличаться от характеристик образующих его компонентов. Вариант диаграммы на рис. 7.9,*в* является комбинацией двух предыдущих случаев. В интервалах концентраций, отвечающих однофазным областям (граничным растворам), свойства сплава изменяются по криволинейным зависимостям (аналогично диаграмме на рис. 7.9,*б*), а в двухфазной области – по линейному закону (аналогично диаграмме на рис. 7.9,*а*). Как отмечалось в § 6.3, химическому соединению всегда отвечает резкое изменение свойств (рис. 7.9,*г*).

Важно понимать, что диаграммы состояния не дают полной информации о структуре реального сплава, т.е. о характере взаимного расположения фаз, дисперсности их распределения, размере зерен, форме выделений и т.д. Перечисленные факторы могут в значительной степени влиять и на физические, и на механические свойства металлических веществ. Поэтому рассмотренные выше схемы (см. рис. 7.9) дают лишь сугубо ориентировочную информацию и справедливы, главным образом, для хорошо отожженных (см. § 8.1) крупнозернистых материалов.

Контрольные вопросы

1. Что означает термин «система сплавов»?
2. Что представляют собой диаграммы состояния (ДС)?
3. Какую информацию можно получить, анализируя ДС?
4. Что обозначают линии ликвидуса, солидуса и сольвуса?
Покажите эти линии на рис. 7.1, 7.2, 7.3 и 7.6.
5. Что такое конода?
6. Сформулируйте «правило рычага».
7. Что выражает бинодальная кривая?
8. Какой процесс называют вторичной кристаллизацией?
9. Определите долю вторичных кристаллов в сплаве X (рис. 7.2) при температуре T_0 .
10. Какие растворы называют граничными?
11. Объясните суть эвтектического превращения.
12. Что такое эвтектика?
13. Опишите процесс кристаллизации сплава X_n (рис. 7.3).
14. Объясните суть перитектического превращения.
15. Что понимают под термином «промежуточная фаза»?
16. Дайте характеристику промежуточным фазам на рис. 7.8.
17. Объясните зависимости, показанные на рис. 7.9.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

§ 8.1. Виды термической обработки

Термической обработкой называют процесс теплового воздействия на материал с целью изменения его структуры и свойств в заданном направлении. Термообработку применяют как промежуточную операцию для улучшения обрабатываемости материала или как окончательную операцию с целью придания материалу необходимого комплекса свойств. Режим любой термической обработки можно представить графиком, показывающим изменение температуры во времени. Все виды термической обработки можно разделить на три основные группы.

Группа 1. Отжиги. По разным причинам материал (металл или сплав) может оказаться в термодинамически неустойчивом состоянии с повышенной энергией Гиббса. Примером может служить состояние наклепанного металла или состояние сплава, химический состав которого неоднороден по объему. В принципе, в любой такой неустойчивой системе должны протекать самопроизвольные процессы, приближающие ее к равновесному состоянию с минимальной энергией Гиббса. Эти восстановительные процессы в металлах обычно имеют диффузионную природу и совершаются путем перемещения атомов. Однако у большинства металлических веществ подвижность атомов при комнатной температуре столь мала, что возникшее неустойчивое состояние является метастабильным, т.е. сохраняется весьма продолжительное время. Повышение температуры активизирует диффузионные процессы, облегчая переход материала в более устойчивое (равновесное) состояние.

Термическая операция, которая заключается в нагреве, выдержке и медленном охлаждении материала, называется *отжигом*. Цель отжига заключается в том, чтобы, создав условия для беспрепятственного протекания диффузии, ликвидировать или, по меньшей мере, минимизировать имеющиеся отклонения от равновесного состояния.

Группа 2. Закалка. Любое диффузионное перераспределение компонентов в сплаве требует некоторого времени. Поэтому, охлаждая сплав X_1 (рис. 8.1) от температуры T_1 до температуры T_0 с достаточно высокой скоростью (за очень короткое время), можно резко ограничить или совсем подавить протекание диффузионных процессов и зафиксировать при температуре T_0 состояние, свойственное сплаву X_1 при более высокой температуре T_1 .

Термическую обработку, которая заключается в ускоренном охлаждении материала, называют *закалкой*. Смысл закалки состоит в том, чтобы, лишив материал возможности диффузионного перераспределения компонентов, отдалить его состояние от равновесного. Закалка сплава может проводиться без полиморфного пре-

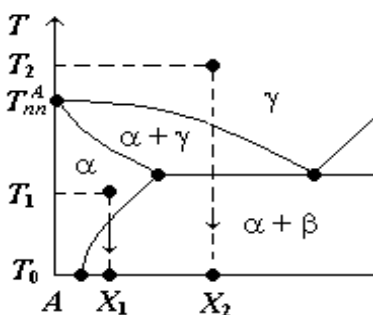


Рис. 8.1. Схема, поясняющая смысл закалки

вращения основного компонента (сплав X_1 на рис. 8.1) или с его полиморфным превращением (сплав X_2 на рис. 8.1, где $T_{пп}^A$ – температура полиморфного превращения компонента A). Первый тип обработки используется, как правило, применительно к сплавам на основе цветных металлов, а второй – применительно к сталям (так называемая *закалка на мартенсит*).

Группа 3. Старение, отпуск. Закаленный сплав находится в метастабильном состоянии и обладает повышенной энергией Гиббса. В подавляющем большинстве случаев при закалке образуется пересыщенный твердый раствор, который стремится уменьшить свободную энергию путем распада. Нагрев метастабильного раствора облегчает его распад.

Термическую обработку, состоящую в нагреве закаленного сплава, называют *старением* или *отпуском*. Следует уточнить: термин «старение» принято применять к сплавам, подвергнутым закалке без полиморфного превращения (к сплавам на основе цветных металлов), а термин «отпуск» – в случае закалки сплавов с полиморфным превращением (чаще всего – это стали).

В любом случае старение (отпуск) – это всегда *вторичная* операция, осуществляемая после закалки, что принципиально отличает ее от отжига. Изменяя температуру и продолжительность старения (отпуска), можно контролировать степень распада пересыщенного раствора, «регулируя» количество и дисперсность выделений, а следовательно, прочностные и пластические характеристики материала.

§ 8.2. Влияние нагрева на строение и свойства деформированных металлов

Примерно 90–95 % энергии, затрачиваемой на пластическое деформирование металла, рассеивается в виде теплоты (металл нагревается). Остальная энергия расходуется на образование деформационных дефектов (вакансий, межузельных атомов и, главным образом, дислокаций), аккумулируется в металле и повышает его свободную энергию. Совокупность любых самопроизвольных процессов, которые приводят наклепанный металл в более равновесное состояние (уменьшают его свободную энергию), но не сопровождаются образованием новых зерен, называют *возвратом*. Выделяют две стадии возврата – *отдых* и *полигонизацию*.

Первая стадия возврата – *отдых* – наблюдается при нагреве наклепанного металла до температуры $\sim 0,2T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – *абсолютная* температура плавления металла. На стадии отдыха происходит, главным образом, снижение концентрации собственных точечных дефектов. Имея достаточную диффузионную подвижность, избыточные вакансии и межузельные атомы «уходят» из кристаллов, поглощаясь краевыми дислокациями, аннигилируя на стоках или рекомбинируя между собой. В результате их концентрация приближается к равновесной, а свободная энергия металла уменьшается.

При нагреве наклепанного металла до $\sim 0,3T_{\text{пл}}$ реализуется вторая стадия возврата – *полигонизация*. На этой стадии происходит фрагментация исходных деформированных зерен с образованием характерной ячеистой структуры.

Дело в том, что при температурах $\sim 0,3T_{пл}$ в металле начинается активное перераспределение дислокаций. Краевые дислокации противоположных знаков при встрече взаимно уничтожают друг друга, а дислокации одного знака выстраиваются в так называемые «стенки» (рис. 8.2). При этом под областью растяжения от одной краевой дислокации оказывается область сжатия от другой дислокации. В итоге, поля упругих напряжений от разных дислокаций компенсируют друг друга, уменьшая общее искажение решетки. Понятно, что образование дислокационных стенок – энергетически выгодный процесс, который должен идти самопроизвольно, а нагрев необходим лишь для того, чтобы активизировать переползание большого числа дислокаций и растворить имеющиеся атмосферы Коттрелла.

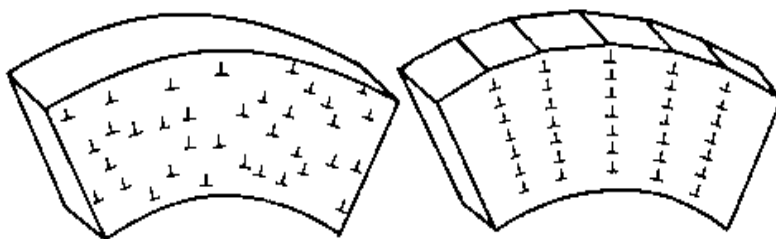


Рис. 8.2. Образование дислокационных стенок при полигонизации

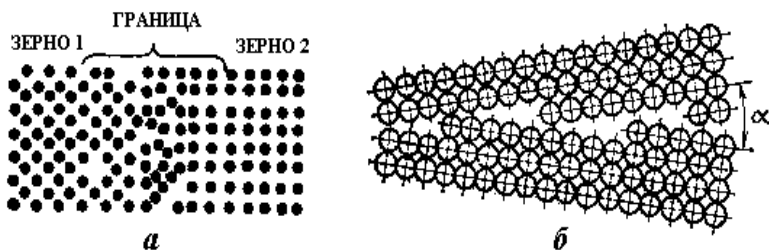


Рис. 8.3. Схема строения высокоугловой (а) и малоугловой (б) границы

Образовавшиеся дислокационные стенки (см. рис. 8.2) как бы разделяют каждое исходное деформированное зерно на фрагменты, называемые *субзернами* или *полигонами*, которые оказываются практически свободными от дислокаций. Эти субзерна разориентированы друг относительно друга на угол не более 1^0 (рис. 8.3), поэтому дислокационные стенки называют иначе *малоугловыми границами*¹⁷⁾ или *субграницами*. Атомы примесей затрудняют перемещение дислокаций и тормозят полигонизацию. Поэтому при одинаковой температуре более чистый металл полигонизируется за более короткое время.

Процессы возврата – отдых и полигонизация – приводят лишь к частичному устранению наклепа – некоторому уменьшению электросопротивления, увеличению плотности, снижению прочностных свойств и увеличению пластичности материала. Для более полного восстановления свойств пластически деформированного металла требуется его нагрев до более высоких температур.

При температурах более $0,3T_{пл}$ в наклепанном металле образуются новые равноосные зерна – проходит процесс *первичной рекристаллизации*. В отличие от субзерен, характерных для полигонизованной структуры, рекристаллизованные зерна – это обычные кристаллиты, окруженные обычными высокоугловыми границами (см. рис. 8.3). Плотность дислокаций в этих кристаллитах составляет 10^6 – 10^8 см⁻², что характерно для недеформированного металла. Первичная рекристаллизация начинается с формирования центров рекристаллизации – участков с неискаженной кристаллической решеткой. Местами преимущественного образования этих центров являются границы и стыки исходных деформированных зерен. Образовавшиеся зерна растут путем быстрой миграции их границ, «поедая» свое деформированное окружение. Термодинамическим стимулом такой миграции является разность в упругой энергии исходных деформированных и новых более совершенных кристаллов из-за разной плотности дислокаций. Движущаяся граница «выметает» на своем пути дефекты решетки деформированной матрицы, увеличивая объем с более совершенной структурой.

¹⁷⁾ В отличие от «высокоугловых» границ между обычными зернами.

Первичная рекристаллизация металла заканчивается, когда исчезают последние следы деформированных зерен.

Температура, при которой начинается рекристаллизация, не является постоянной величиной и уменьшается с увеличением степени наклепа и чистоты металла. Действительно, чем сильнее деформирован металл, тем он менее устойчив, тем больше термодинамический стимул рекристаллизации и меньше необходимая активация процесса. Для сильно деформированных металлов (степень деформации более 70 %) технической чистоты выполняется правило академика А.А. Бочвара:

$$T_{\text{рек}} = \lambda T_{\text{пл}} = 0,4T_{\text{пл}}.$$

Для особо чистых металлов коэффициент пропорциональности λ составляет 0,1–0,3. Ниже приведены ориентировочные значения, характеризующие *температурный порог рекристаллизации* для некоторых технически чистых металлов.

Металл	Fe	Cu	Al	Ni	Mo	W	Pb	Sn
$T_{\text{рек}}, ^\circ\text{C}$	450	270	100	420	890	1200	–30	–70

Первичная рекристаллизация практически полностью устраняет эффект наклепа. В результате образования и роста новых зерен плотность дислокаций в материале уменьшается до «обычного» уровня 10^6 – 10^8 см⁻². При этом из металла выделяется энергия, поглощенная им в процессе пластической деформации. Однако несмотря на то, что энергия Гиббса рекристаллизованного металла сильно понижена, его структура остается нестабильной. Дело в том, что рекристаллизованные зерна имеют разные размеры и сильно искривленные границы. Границы зерен обладают повышенной энергией: их спрямление и укрупнение зерен приводят к уменьшению площади границ (поверхностной энергии) в единице объема металла. В результате происходит рост более крупных зерен за счет более мелких зерен. Этот процесс называют *собирающей рекристаллизацией*. При повышении температуры рост зерен ускоряется и металл становится все более крупнозернистым.

Чтобы обеспечить высокую скорость рекристаллизации и полноту ее протекания, металл нагревают до температур более высоких, чем $T_{\text{рек}}$. Такую термическую обработку называют *рекристаллизационным отжигом*. Итоговый размер зерен в полностью рекристаллизованном металле зависит, главным образом, от степени имевшегося наклепа и температуры отжига. Чем больше степень предварительной пластической деформации и ниже температура, при которой происходит рекристаллизация, тем меньше в итоге средний размер зерна. Иногда для повышения пластичности деформированного материала без значительного снижения его прочности (в целях уменьшения внутренних напряжений и повышения коррозионной стойкости) проводят *дорекристаллизационный отжиг* при температурах ниже, чем $T_{\text{рек}}$. При такой термической обработке в материале протекают лишь процессы возврата.

В зависимости от температуры различают два вида пластической деформации металлов и сплавов – *холодную* и *горячую*. *Холодной* называют деформацию при температурах ниже температуры рекристаллизации материала. Холодная деформация сопровождается упрочнением материала, т.е. его наклепом. Пластическую деформацию называют *горячей*, если ее проводят при температурах выше температуры рекристаллизации. Горячая деформация тоже вызывает наклеп, который, однако, немедленно устраняется рекристаллизацией.

§ 8.3. Комбинированные методы обработки

Часто собственно термическую обработку сочетают с другими способами обработки металлов и сплавов. Термическую обработку, которая в едином технологическом цикле сочетается с пластическим деформированием материала, называют *деформационно-термической* или *термомеханической* обработкой (ТМО). Суть ТМО заключается в следующем: пластическая деформация создает повышенную плотность дефектов, которые влияют на формирование структуры при фазовых превращениях, происходящих во время термического воздействия.

Если, например, проводить нагрев материала (изделия) в активной среде определенного состава, атомы этой среды будут диф-

фундировать в материал, изменяя химический состав и свойства его поверхностного слоя. Такую обработку, сочетающую термическое воздействие с химическим, называют *химико-термической* обработкой (ХТО). В зависимости от агрегатного состояния среды, в которую помещают обрабатываемое изделие, различают ХТО в твердой, жидкой и газовой средах. По характеру изменения химического состава изделия разновидности ХТО разделяют на диффузионное насыщение металлами и неметаллами. Наиболее широко используемые процессы ХТО – поверхностное насыщение сплавов углеродом (*цементация*) и азотом (*азотирование*).

Среди перспективных методов можно отметить разработанную в МИФИ технологию обработки металлических материалов потоками высокотемпературной импульсной плазмы (ВТИП). Суть этой технологии заключается в следующем. Потоки азотной или гелиевой плазмы с температурой более миллиона градусов воздействуют на материал в импульсном режиме. Длительность каждого импульса составляет 15–20 мкс, удельная мощность потока варьирует в пределах 1–5 МВт / см². В результате такого воздействия происходит мгновенный разогрев (вплоть до плавления и кипения) поверхностных слоев материала. Термические напряжения приводят к пластической деформации, поэтому в поверхностном слое глубиной до 100 мкм возникает повышенная плотность дислокаций. Одновременно происходит легирование этого слоя компонентами плазмы. В итоге, на поверхности изделия формируется упрочненный износостойкий слой, обладающий повышенной коррозионной и радиационной стойкостью. Сформировавшись, этот слой препятствует выходу дислокаций на поверхность, что повышает прочностные характеристики изделия в целом. Промышленные испытания показали, что предварительная обработка потоками ВТИП увеличивает ресурс режущего инструмента (метчики, сверла и др.) в 3–4 раза.

Контрольные вопросы

1. Что называют термической обработкой материала?
2. Объясните смысл проведения следующих термических операций – отжига, закалки и старения (отпуска).
3. Что называют возвратом, отдыхом и полигонизацией пластически деформированного металла?
4. Укажите температуры, характерные для отдыха и полигонизации металлов.
5. Какие процессы доминируют в металле на стадиях отдыха и полигонизации?
6. Как и почему изменяются физико-механические свойства металла в процессе возврата?
7. Приводит ли возврат к полному устранению наклепа?
8. В чем состоит процесс первичной рекристаллизации металла?
9. Что является движущей силой первичной рекристаллизации?
10. От каких факторов зависит температура начала рекристаллизации металла?
11. Сформулируйте «правило Бочвара».
12. В чем заключается процесс собирательной рекристаллизации? Что является движущей силой этого процесса?
13. Что отличает «холодную» пластическую деформацию металла от «горячей»?
14. Сформулируйте основные принципы термомеханической и химико-термической обработки материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баррет Ч., Массальский Т. Структура металлов. Ч.1. / Пер. с англ. М.: Metallurgy, 1984.
2. Бернштейн М.Л. Структура деформированных металлов. М.: Metallurgy, 1977.
3. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. М.: Metallurgy, 1979.
4. Венецкий С.И. О редких и рассеянных. Рассказы о металлах. М.: Metallurgy, 1981.
5. Гегузин Я.Е. Очерки о диффузии в кристаллах. М.: Наука, 1970.
6. Годмен А. Иллюстрированный химический словарь / Пер. с англ. М.: Мир, 1988.
7. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Metallurgy, 1986.
8. Гусев А.С. Сопротивление усталости и живучесть конструкций при случайных нагрузках. М.: Машиностроение, 1989.
9. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах / Пер. с англ. М.: Мир, 1966.
10. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1994.
11. Залужный А.Г. Точечные дефекты кристаллического строения металлов и сплавов. М.: МИФИ, 1987.
12. Залужный А.Г. Дислокации в металлах, их движение и упругие свойства. М.: МИФИ, 1990.
13. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Metallurgy, 1978.
14. Иванова В.С. Разрушение металлов. М.: Metallurgy, 1979.
15. Ицкович Г.М. Сопротивление материалов. М.: Высшая школа, 1986.
16. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. М.: Физматгиз, 1963.

17. Конструкционные материалы ядерных реакторов / Н.М. Бескоровайный, Б.А. Калинин, П.А. Платонов, И.И. Чернов. М.: Энергоатомиздат, 1995.
18. Коттрелл А. Строение металлов и сплавов / Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1961.
19. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1984.
20. Лившиц Б.Г. Металлография. М.: Металлургия, 1971.
21. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980.
22. Манасевич А.Д. Физические основы напряженного состояния и прочности металлов. Киев, Машгиз, 1962.
23. Матвиенко Ю.Г. Модели и критерии механики разрушения. М.: Физматлит, 2006.
24. Металловедение / Под ред. Е.В. Эхиной. М.: Металлургия, 1990.
25. Металлургия и металловедение чистых металлов. Вып. 2 / Под ред. В.С. Емельянова и А.И. Евстюхина. М.: Госатомиздат, 1960.
26. Мозберг Р.К. Материаловедение. М.: Высшая школа, 1991.
27. Нечаев В.В. Основы прикладной термодинамики. Фазовые равновесия. М.: МИФИ, 2002.
28. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1983.
29. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. М.: Металлургия, 1990.
30. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986.
31. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / Под ред. Б.А. Калина. М.: Круглый год, 2001.
32. Русаков А.А., Яльцев В.Н. Основы рентгенографии металлов. Ч.1. М.: МИФИ, 1994.

33. Советский энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия, 1988.
34. Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием / Под ред. О.С. Иванова. М.: Госатомиздат, 1961.
35. Фелтам П. Деформация и прочность материалов / Пер. с англ. М.: Metallurgia, 1968.
36. Феодосьев В.И. Сопротивление материалов. М.: Наука, 1979.
37. Физическое металловедение. Вып. 1–3 / Под ред. Р. Кана. Пер. с англ. М.: Мир, 1967–68.
38. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов / Пер. с англ. М.: Мир, 1972.
39. Чалмерс Б. Физическое металловедение / Пер. с англ. М.: Metallurgizdat, 1963.
40. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976.

ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

1. Классификация и характерные свойства металлов.
2. Ионно-электронное строение металлических кристаллов.
3. Основные типы и характеристики кристаллических решеток.
4. Кристаллографические символы узлов, направлений и плоскостей.
5. Полиморфные модификации металлов. Изоморфные металлы.
6. Агрегатные состояния вещества. Ближний и дальний порядок.
7. Энергетические условия плавления и кристаллизации металлов. Кривые нагрева и охлаждения. Степень переохлаждения расплава.
8. Гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов.
9. Поликристаллическое строение металлов. Кривые Таммана.
10. Модифицирование и иодидное рафинирование металлов.
11. Дефекты кристаллического строения: классификация, примеры, влияние на физические и механические свойства металлов.
12. Точечные дефекты: механизмы образования, равновесная концентрация, создаваемые искажения.
13. Краевые и винтовые дислокации. Экстраплоскость. Линия дислокации. Вектор Бюргерса. Плотность дислокаций в металлах.
14. Механизмы перемещения дислокаций в кристаллах. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами. Атмосферы Коттрелла.
15. Упругая и пластическая деформация металлов.
16. Теоретическая прочность металлов.
17. Системы скольжения дислокаций. Текстура деформации.
18. Механические характеристики металлов. Явление наклепа.

19. Хрупкое и вязкое разрушение металлов.
20. Строение металлических сплавов: компоненты, фазы, структурные составляющие.
21. Твердые растворы внедрения и замещения. Химические соединения. Интерметаллиды. Фазы Лавеса. Фазы внедрения.
22. Назначение, классификация и примеры диаграмм состояния бинарных металлических систем.
23. Ликвидус, солидус, сольвус, бинодальная кривая, конода.
24. Правило рычага (отрезков).
25. Первичная и вторичная кристаллизация сплавов.
26. Эвтектическое равновесие. Эвтектика.
27. Перитектическое равновесие.
28. Термическая обработка материалов: отжиг, отпуск, закалка, старение.
29. Возврат. Отдых. Полигонизация. Рекристаллизация.
30. Термомеханическая и химико-термическая обработка металлов.

ВАРИАНТ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

1. При увеличении температуры электропроводность металла: а) увеличивается; б) уменьшается; в) не изменяется.
2. Совокупность кристаллографически эквивалентных плоскостей обозначают символом: а) $[m\ n\ p]$; б) $(m\ n\ p)$; в) $\{m\ n\ p\}$; г) $\langle m\ n\ p \rangle$.
3. С увеличением степени переохлаждения жидкого металла скорость его кристаллизации: а) не изменяется; б) возрастает; в) уменьшается; г) возрастает, затем уменьшается; д) уменьшается, затем возрастает.
4. В наибольшей степени кристаллическую решетку искажает: а) вакансия; б) межузельный атом; в) пара Френкеля.
5. Линия и вектор Бюргера винтовой дислокации: а) параллельны; б) перпендикулярны; в) ориентированы произвольно.
6. Процесс скольжения дислокаций: а) требует термической активации; б) не требует термической активации; в) в зависимости от типа дислокации (красевая или винтовая) возможны оба варианта.
7. К упрочнению металла приводит: а) пластическая деформация; б) упругая деформация; в) любая деформация.
8. При образовании твердого раствора внедрения периоды кристаллической решетки растворителя: а) увеличиваются; б) уменьшаются; в) возможны оба варианта.
9. Какая структурная составляющая в сплаве не является фазой: а) химическое соединение; б) твердый раствор; в) эвтектика.
10. Какая линия на диаграмме состояния позволяет определить состав равновесных фаз: а) солидус; б) сольвус; в) конода; г) ликвидус.
11. Какие линии на диаграмме состояния (см. рис. 7.3) являются линиями сольвуса: а) $a-a_1$, $b-b_1$; б) A_1-e , B_1-e ; в) A_1-a , $a-b$, B_1-b .
12. Относительное количество вторичных кристаллов для сплава X при температуре T_0 (рис. 7.3) составляет: а) Xb_1 / a_1b_1 ; б) $Xa_1 / a_1 b_1$.
13. Для реализации какого процесса требуется наиболее высокая температура: а) отдых; б) рекристаллизация; в) полигонизация.

Андрей Александрович Шамаков

ОСНОВЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ

Учебное пособие

Редактор Е.Е. Шумакова

Подписано в печать 24.10.2007 Формат 60×84 1/16.
Печ.л. 8,5. Уч.-изд.л. 8,5. Тираж 200 экз.
Изд. № 4/1 Заказ №

*Московский инженерно-физический институт
(государственный университет).
115409, Москва, Каширское шоссе, 31*

*Типография издательства «Троянт».
г. Троицк Московской обл.*