

Лекции

"Физическое материаловедение"  
студентки 4-го курса

группы ФФ-43

Самковой Илья



7.09.  
2012

1. Структура реальных металлов
2. Диаграммы состояния
3. Сферическая природа фаз сплавов
4. Кристаллизация металлов
5. Рекристаллизация металлов и сплавов
6. Стали и сплавы
7. Рафинирование и обработка металлов в вакууме
8. Нанотехнологии и наноматериалы

Металловедение — наука, изучающая структуру и свойства металлов и сплавов в зависимости от их состава, строения и свойств мет.

1) Техническое материаловедение:

процесс прокатки, обработки,ковки  
разработка техн. процессов

2) Физическое материаловедение:

изучение св-в мет и сплавов в зависимости от структурного <sup>фактора</sup> и хим. состава по формуле:  $св-ва = f(состава, строения, внешних факторов)$

ФМ подразделяется на металлографию (\*)  
и металлофизику (\*\*)

(\*) изучает строение мет. различных

(1)



# металлы / оптический, электрон. спектры

\*\*\* - исследование различных свв мет (тепловые, термическая теплопроводность, механич. свв, электрические в зависимости от структурного состояния и электронного строения)

Чистые виды мет - золото, платина, медь, серебро

Медь + олово = бронза (бронзовый век)

Медь + олово + цинк = латунь. Первые образцы латуни

Медь и ее сплавы - 80% потребления

Раздел 1. Структура реальных металлов

1) Черные мет Fe (Co, Mn, Ni)

2) Цветные мет (все ост)

- легкие (Be, Mg, Al, Ti)

- легкоплавкие (Nb, Ga, Sn, Pb, Zn и др)

$T_{пл} > 300^\circ K$  Nb -  $29^\circ C$

- тугоплавкие (W, Mo, Ta, Nb, Re и др)

- благородные (Au, Ag, Pt, Pd, Os, Ru)

- щелочноземельные (Li, Na, K)

- урановые (U, Th, Pu)

- РЗМ (Ce, Pr, Nd)

Кларк - степень распространения элемента в земной коре



$Al \sim 8,03\%$   
 $Fe \sim 4,65\%$   
 $Mg \sim 1,87\%$   
 $Si \sim 29,5\%$   
 $O \sim 47\%$

$\left. \begin{array}{l} \text{Рассчитать} \\ \text{Met} \end{array} \right\}$   
 $Ti \sim 0,47\%$

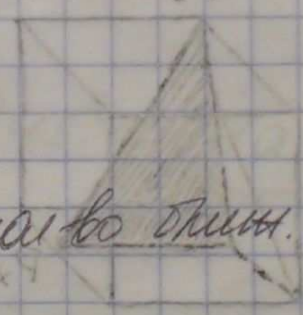
Зауважение: готового продукта в 5-10 раз  
 дороже из  $Al$ , чем из  $Fe$   
 Все Met характеру кристал. строения, т.е.  
 обуславливают КР.

крист. строение — упорядоченное расположение  
 атомов в кр-ле

Элемент. ячейка — мин. к-во атомов транз.  
 унци, кот. можно установить  
 в КР.

$\begin{matrix} 8 & 12 \\ O_{UK}, P_{UK}, Ti, Y \end{matrix}$

$c/a = 1,65$  (для  $Ti, Y$ )



2019  
 2102

R координационное число — к-во ближ. соседей  
 (для кубит. реш. — 6)

коэффициент упаковки — отношение объема  
 шаров к объему куба (паралл.  
 lepипеда)

$O_{UK} - 0,68$   
 $P_{UK}, P_{UK} - 0,7$   
 $Kyб. - 0,54$

Параметр решетки — линейный размер реш. (3)



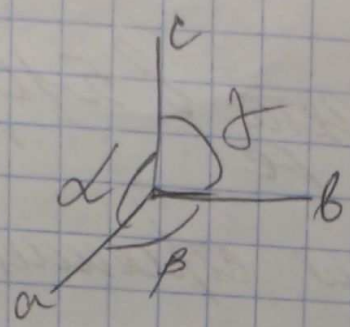
мерз - 4  
 окта - 6

$$Z_x \sim 0,22 R_{at}$$

$$Z_x \sim 0,41 R_{at}$$

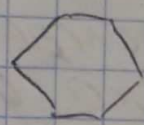
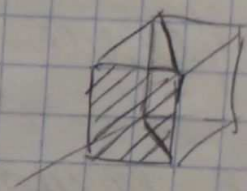
a, b, c - расст. до ближайших узлов

куб - все a  
 тетрагон - a, c  
 - a, b, c



L, P, J

Индекс Миллера




{001}

(100)

$$\frac{1}{P_x} : \frac{1}{P_y} : \frac{1}{P_z} = h:k:l$$

$$(111) \quad n_1 : n_2 : n_3 = \frac{h}{R} : \frac{k}{R} : \frac{l}{R}$$

(122) R - наим. общее делит

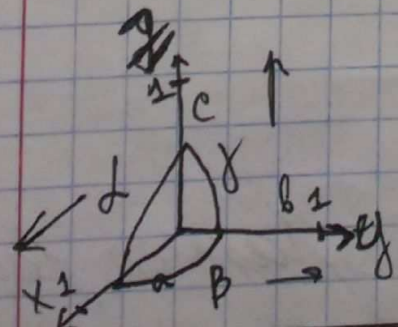
  $\sim 2:2:1 = h:k:l$

$$n_1 : n_2 : n_3 = \frac{2}{1} : \frac{2}{1} : \frac{1}{1} = (221)$$

R=1

a, b, c  
 L, P, J

обратная величина  
 отрезка  $\Rightarrow$  **ИМ**



(h)

14.09.  
 2012



Кристаллографическое направление — перпендикуляр к опред. плоскости  $[100]$

Все семейства плоскостей  $\langle 100 \rangle$

В зависимости от электронной конфигурации, Мет делят:

- простые
- переходные

n K L M N — оболочки

s p d f — подоболочки

2 6 10 14

Главная электр. конфигурация

Zr — цирконий

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$

Cu —  $3d^{10} 4s^1$

Простые — Мет у кот. d-оболочка занята полностью

Переходной — Мет у кот. d-оболочка полн. не занята и настр. след. уровень

(5)



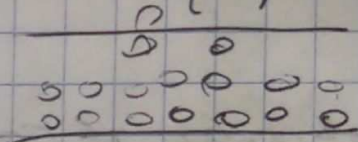
Ближний порядок —  
 Дальний порядок — не бесконечно

Число крист. состояний велико не идеально.  
 Идеального расплава. КР в ~~идеальном~~ реальном в-ве  
 не существует.

Дефекты структур кристаллов

X { 1) Вакансии  
 2) Внедрение, замещение

④ Точечные (размер по всем напр. одинаков)  
 — вакансии (атом уходит из узла КР из-за <sup>лишней</sup> энергии)  
 — междоузельные атомы (внедрение, замещение)  
 (заместо атома одного в-ва атомом  
 другого)  
 примесные атомы — атомы внедрения



$$F = U - TS$$

Если образ. дефектов приводит к понижению  
 своб. энергии, то это неустойчивые дефекты

— И — к повышению  $\Rightarrow$  устойчивые

$n \sim \exp(-E_f / kT)$  — зависимость концентр. ваканс.  
 от температур

$T \rightarrow$   $n \rightarrow$

см  $300\text{ K} \rightarrow \sim 10^{-13} \%$

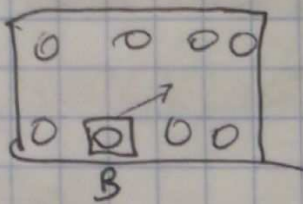


1000 K  $\sim 10^{30}$

1350 K  $\sim 6 \cdot 10^{-29}$

Измерение — мера упорядоченности системы

Дефект по Френкелю (пара вакансий и смещение вакансии)



② Линейные дефекты (ширина и высота  
одинаковы малые, по сравнению с длиной)

— Дислокации (дефект, который возникает в кристе в результате нарушения правильности расположения крист. плоскостей)

(линейные  
возникновение  
или отупление  
в кристалле  
линейной ил-ти)

Винтовые (связи в науку-ти  
(вектор Бюргерса))

Вектор Бюргерса — отрезок контура, перес.  
для дальних искажений  
пол. кристалла.

$$d \sim \frac{L}{V} = \frac{a_0}{a_0^3} a_0^{-2} \quad \text{размерность плотности дислокаций}$$

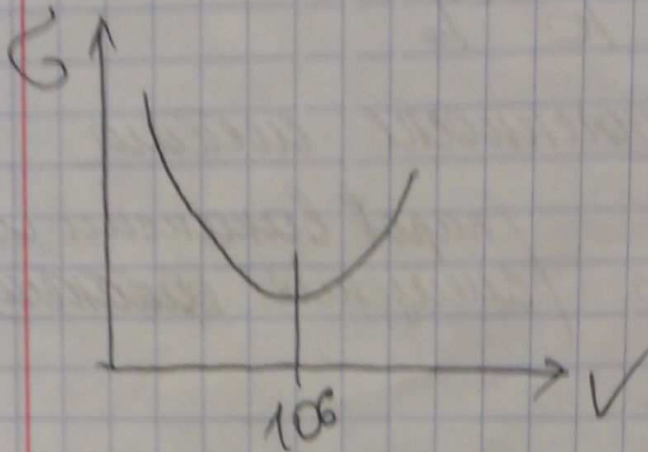
$10^4 - 10^{13} \text{ см}^{-2}$  ⑦



Бездислокационный кристалл - крист. с  $\rho \sim 10^1 - 10^2 \text{ см}^{-2}$

$\text{Fe } d \sim 10^7 - 10^8$

число  $\uparrow \Rightarrow \text{проч} \downarrow$

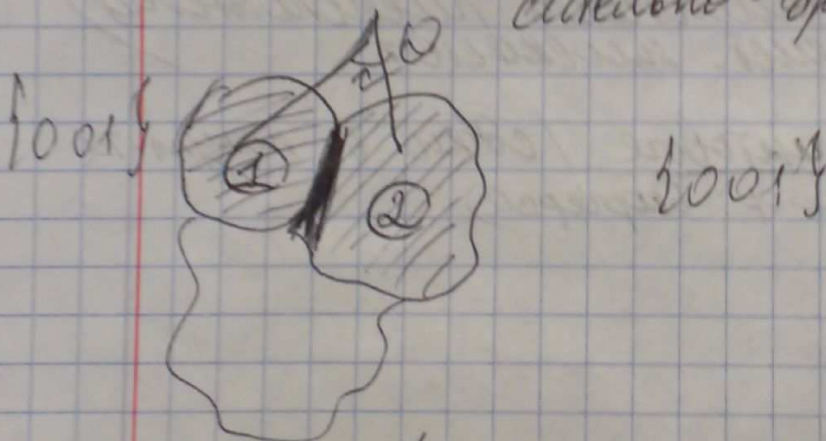


21.09  
2012

③ Поверхностные дефекты (границы зерен)

В том кристалле <sup>можно</sup> рассмотреть зерно как отдельный кристалл

Граница зерна - область между двумя кристаллами, разориентированными друг относительно друга



зерно разнородное  $\rho \sim n \cdot 10^6$   
и однородное  $\rho \sim n \cdot 1^0$

Каждое зерно может быть разбито на фрагменты с различной ориентацией. Этот фрагмент может иметь разную форму, но все равно будет разориентирован друг к другу.

⑧



Але має характерну слоисту структуру -  
многоступенчаста структура.

Границя зерна (по побудові)

Ширини зр. зерно  $\sim 10 \text{ нм}$

Границя зерна - аморфне середовище

Своє зр. зерно залежить від угла дислокації  
вони всі вони були аморфні

Зрештою співпадіння углов (РСУ)



об'єктом співпадіння

зр. зерно може мати крист. строєння  
(можливо може співпасти з зрештою)

Можливо отримати по ким складу  
(зр. зерно і зерно)

$d_{зер} > d_{об}$

Можливо дислокації

Якщо дислокації розміщені в межах зерна  
крист. по дії зовнішніх сил  
вони можуть вийти на поверхню

Густина дислокацій  $\rho \sim 10^8$

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{b}{h}$$

$h$  - відстань між  
дислокаціями



из факт  
 $\sigma_{max}$

$$\sigma \sim \frac{v}{h}$$

линии Гравенши - воход линии дислокации  
по пов-ть

Границы зерен сущест. внешне по самое раз-  
нообразные св-ва мет и сплавов

коэф. диффузии при низких температурах по  
границам зерен и по объему металла и то-  
же атомы могут двигаться по границам

$$\frac{D_{gr}}{D_{ob}} \sim 10^3 \div 10^5$$

$$T \rightarrow T_m \Rightarrow \frac{D_{gr}}{D_{ob}} \sim 1$$

$$T_{gr} < T_m$$

Число зерен и их строение сильно зависит  
по мех. св-ва

Предел текучести (условный)

min напряжение, при котором оста-  
точная деформация в мет составляет  
 $\epsilon_{0.2} \approx 0.2\%$

- то мин напряжение, при кот данный  
образец разрушается

$\sigma_T$  (теорет) - min напряжение, при кот.  
происх обрывов деформаций

$$\sigma_T = \sigma_0 + K d^{-1/2}$$

d - диаметр зерна

если d ↓, то  $\sigma$  и предел прочности ↑



④ Объемный дефект (расст во всех зех  
направл. одинаков)  
(трещина и т.д.)

Различные приросты фаз в сплаве  
Если 2 или более фаз между собой соединены, то в процессе роста фазы могут образовываться различные фазы

Фазы — 2 равновесные сост-ия вещества, отличающиеся по фаз. свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества

Объемные и поверхностные дефекты

2 ж-ла, соедин. между собой, то между ними могут быть образованы новые равновесные сост-ия, которые будут отличаться от исходных, их образующих

Аустенит (γ-железо)  
Феррит

Любое фазовое сост-ие является устойчивым, если свобод. энергия по сравнению с мин.

Число возможных фазовых состояний определяется правилом Гиббса

$$C = K - \Phi + 2$$

$$P = 1 + \alpha$$

$$C = K - \Phi + 1$$

число фаз

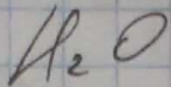
C — число степ. своб.  
K — (равн. темпер, концентр)  
число компонентов

(11)



$$C = 0$$

$$\Phi = K + 1$$



$$K = 1$$

$$\Phi = 2$$

в бинарном. системе м.б. так многофаз.

A+B 2 комп.

осн. фаз. кот. могут комп. образовывать

2 вида фаз: 1) твердые растворы  
2) прометт. фазу

Твердые растворы — твердые фазы в кот. атомы  
мел. смешиваются в равном соотнош. но  
имеют одинаковый тип  
Слав. одна из равновесностей в. раствора

Виды твердых растворов

ограниченно в. расб.

(Zr и Nb)  
твердый раствор формиру  
до опред. концентрации

неограниченные  
в. расб  
м.б. в

в любой концент.  
раствора смешив.  
и приходит к  
одинак. кр

$$b_1 \geq \frac{A}{B} \quad A+B$$

атом одного элем.  
идет атом другого

тогда образ. опре  
деленный твердый  
раствор

Типы твердых растворов

1) раствор  $\neq$  замещение

$Z_B$  — растворенный  
 $Z_A$  — растворитель

$$0.85 \leq \frac{Z_B}{Z_A} \leq 1$$

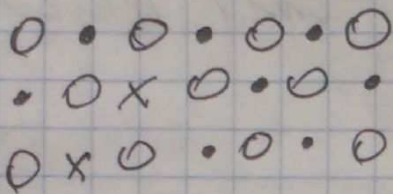
(12)



2) раствор внедрения / атомы растворенной  
вещ-и между атомами  
растворенного вещества

$$\frac{r_b}{r_a} < 0,59$$

3) раствор вогитание (образ. на основе соедин.  
мет-А Ni,  
FeO,



раствор вогитание  
кислорода в FeO

O - ато O  
• - ато Fe

NiSb

Ni  $\Leftarrow$   
Sb  $\rightarrow$

Sb  $\rightarrow$  NiSb

Нарушение состава (избыток или недостаток)  
компонента. Тот компонент, кот нах. в избытке  
образует раствор с вогитанием этого  
компонента

От 0,59  $\leftrightarrow$  0,85, незначительная же обра- 28.09  
зующие твердых растворов 2012

Твердые растворы замещ. - атомы а и b  
нах в одной и той же кр, но  
располож. хаотически

Есть зам., образ. твердые растворы, (при опред. усл)  
тех зам. могут распасться со  
умеренно



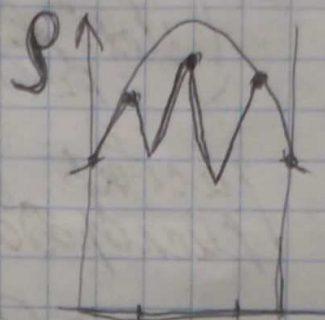
Твр-  
твердый  
раствор

Cu - Au : сист. образ непрерывной твердого  
75% 25% раствор

Раствор сохраняет сверхструктуру.

Упорядоченное Твр. и неупорядоченное Твр

1) электросопротивление



симметричные точки  
T<sub>e</sub> - свве сплавов менее  
мала как и как

почему расчет сопротивл. если в мет добави дру-  
гой металл, мет уменьшается?

- у металлов разные атомы,  $\Delta$  поле упорядоченной структуры
- от решеточного коэф
- влияние дефектов, как поворот, разд. уд. сопротив

Раммонд (не обладает симметрией точек)

Бертон (не обладает симметрией точек)

$Z$  - вероятность того, что атомный атом находится в  
своей реш.

$\omega$  - " " " " , в подрешетке другого компонента

$Z \rightarrow 1$

$\omega \rightarrow 0$

$S \rightarrow 1$

(14)



$$\gamma = 0$$

$$\Rightarrow S = 0$$

Один из видов фаз -  $\text{F}_{\text{Br}}$

Э кратчайшие фазы (ПФ)

ПФ - фазы, сг отлив от  $\text{F}_{\text{Br}}$

Ким соедин - образе в частности из их  
мил новых бел-б строю стехеометр составе

т.б.р  $\leftarrow$  ПФ  $\rightarrow$  H и Bm

Особенности ПФ.

- 1) резкое отличие по электр строению и хим свойствам  
ПФ от компонент A и B
  - 2) КР ПФ - отлив от релл A, A и B
  - 3) ПФ по электр составу отдаленно  
гетерогенными об-ми
  - 4) ПФ Э при строю стехеометр, сг  $\Delta C \Rightarrow 0$   
интервал концентрации  $\Delta C \neq 0$
- Виды ПФ

1) Электронные соедин. (или Резерв)

$$z_A - z_B = \Delta z - \text{мало } (< 10\%)$$

фаза образ между Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni  
Pt, Pd - A

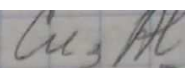
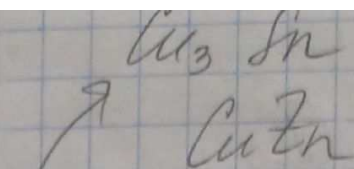
Be, Zn, Cd, Al, Sn, Si, In, Pb - B

$$e/m = 3/2; \quad 2/3; \quad 1/4$$

(15)



$\beta \approx \frac{c}{m} = \frac{3}{2}$  р. ОЦК:



6 - 5 валентн  
4 - число атомов

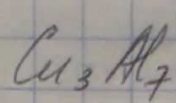
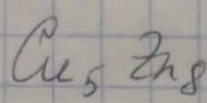
3 - 2

2 - число атомов

$\gamma$ -фаза

$\frac{21}{13} = \frac{c}{m}$

Сложн. кубич. реш.



$\epsilon$ -фаза

$\frac{c}{m} = \frac{7}{4}$

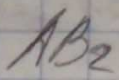
РПУ

не опис. составление присутств. все 3 фазы  
все бол. компактна  $\Delta c \neq 0$   
фаза может наход. в опред. бол. количестве

Фаза

Павеса

Стехиом. фаз по



образ. между элем. кот. имеют разницу/схож-  
вешую/радиусов  $\Delta r \sim 20\%$

$r_A$  - бол.

$r_B$  - мал

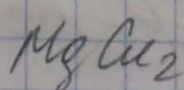
270-300

Чистые металлы фаз,

имеют разное составление

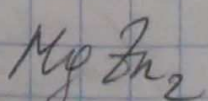
C-15

сложн. куб. реш.



C-36

сложн. гексагон. реш.



16



C-14 - гексаг. сложн реш.

Эт фаз образует плотноупакованную  
структуру

Mg

коорд число

16

- 12

(от P174)

Низкотемпературное сверхпроводники  
(не-железные  
и H-водородные)

Высокотемпературное сверхпровод  
(N-дотных тел)

$ZrV_2$   $T < 8.8$  K

$HfV_2 \sim 17$  K

Фаза  $\beta$ -W

$Nb_3B$

(A-15)

ОЦК

75 фаз

A ( $\bar{IV} - \bar{VI}$ )  $\mu$

B

( $\bar{VIII}$ ) Ga, Sn, Ge - фаза нест. состава

$T_K$

$Nb_3Sn = 18.05$  K

$Nb_3Ga = 23.2$  K

Резкое сближение

(17)



4) G- фаза

Cr-Mn ; V-Mn ; Cr-Fe ; Co-Cr

Сложное тетрагональное искажение

$\Delta c \neq 0$

G фаза - хрупкость

Фаза внедрения

образ между металлами сильно отличатся атомными радиусами  $\Delta r < 0,59$

Mo, W, Zr, Ti, Ta, и др.

C, N, O, B

образ решетку, окружающую металл

ОЦК, ГЦК, ПГЧ

Высокая  $H_v$ ,  $T_{\text{мод}}$

↑  
Твердость

$N_2$  C

Такая фаза с избытком C - мартенсит  
а с избытком N - перлит

C % - 20 - 33

NbC (44-50%)

мет атом-мет ков

Твр → ПФ → ХС

Ga As - полупроводник, аналог Si

широкая запрещенная зона, в 10-100 раз дороже Si

(18)



$T_{\text{пл}} 1239^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{пл}} \text{Ga} 29^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{пл}} \text{As} \sim 400^{\circ}\text{C}$

} компоненты микроплавки,  
а следовательно - почти  
полн

Виды 2 Диаграммы состояния (ДС)

12.10.  
2012

ДС - диаграмма, изобр. зависимость установив-  
шегося фазового состояния системы  
от  $T_{\text{пл}}$  параметров, определяющих состояние.

$T_{\text{пл}}$  параметров -  $T, p, n$   
(концентрация)

$$p = 1 \text{ атм}$$

ДС - графическое изображение фазового состава  
системы в зависимости от температу-  
ры и концентрации.

Диаграмма равновесия (= ДС)

Эта диаграмма строится в условиях  
равновесного состояния

Равнов. сост-ие соотв. темп. и энергии  
Гиббса

$$G = U - TS + pV$$

$G \rightarrow \text{мин}$

Устойчивое состояние обеспечивается  $G_{\text{мин}}$

$U - TS = H$  — Формула теплосодержания  
(энтальпия системы)

Наблюдается при фазовых переходах,  
плазменных переходах и т.д.

(19)



# Инвариант -

Из условия равновесия вытекает правило фаз Гиббса (3-и Гиббса)

- правило, устанавливающее матем. связь между степенями свободы системы и числом фаз

$$n = k - f + d$$

$n$  - число параметров, кот. могут изменяться в системе без измен. число фаз ( $P, T, n$ )  
 - число степеней свободы

$f$  - число фаз

$k$  - число компонентов / некое мин. число веществ, образующих данную систему  
 { не обяз. отдельные хим. элементы }

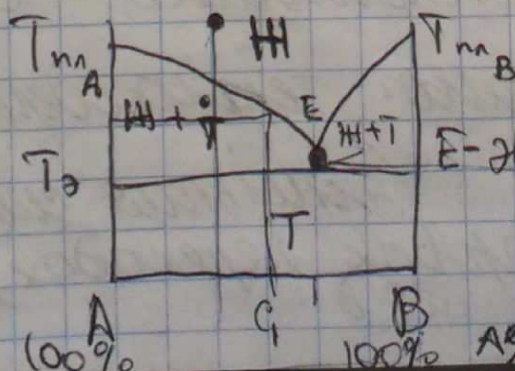
$$n = k - f + 1$$

$$f = n - k + 1$$

для двухком. системы, макс. число фаз = 3

$$k=2 \quad n=0 \quad f=3$$

$$k=1 \quad n=0 \quad f=2$$



DC I-го рода

E - эвтектическая точка -

A%  $\longleftrightarrow$  B%



Комп. А и В - не раствор друг в друге и не образ. твердых растворов

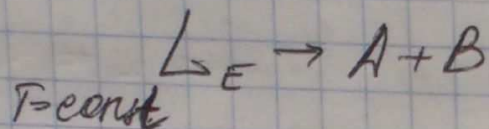
Имеем абсолютно нерастворимы друг в друге - не правильно

А и В

51 49

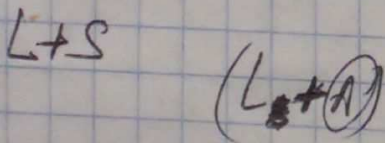
DC эвтектического типа

В т. Е существ. миним. точка фаз при  $T_E$  - темпер. эвтектике  
в 2 твердые фазы - А и В.



$C_E$  - состав эвтектического состава  
эвтектика - механическая смесь двух компонент

Эвтект. состав - эвтект. структура



$C_1$  - концентр. миним. точка фаз  
А - тверд. фаза

Правило рычага

$$\frac{S}{L} = \frac{aC}{qA}$$

$\frac{S}{L}$  - обратнопропор. отрезкам

1) Q

B

Qa<sub>1</sub>

(21)



$$Q = L + S = 1$$

$$L, C, SO$$

определ  $a_1 = qa$

$$c_1 = qc$$

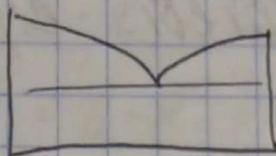
$$= qa + ac$$

$$\frac{S}{L} = \frac{ac}{qa}$$

$$qa + SO = LC_1$$

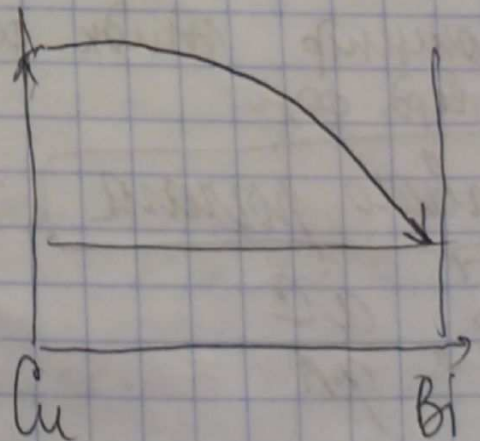
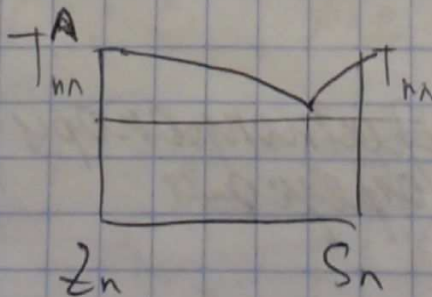
$E_{AB}$

$T_{nn}^A$  и  $T_{nn}^B$  — температуры



$Zn - Sn$

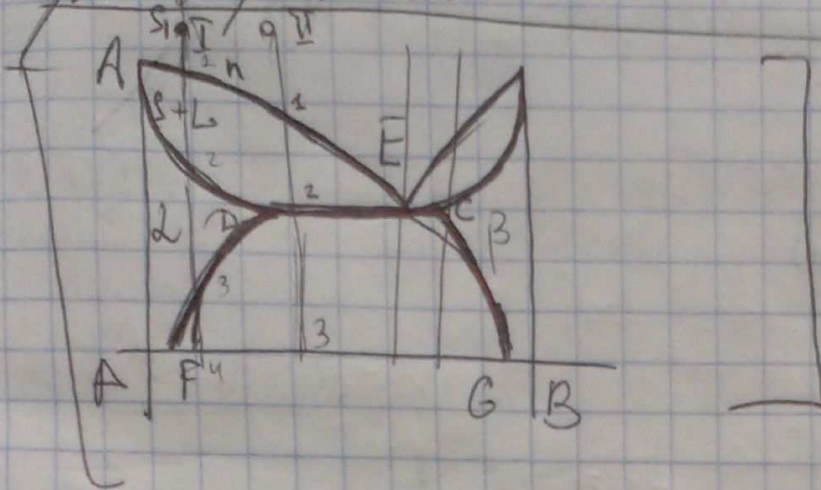
$T_{nn}^A > T_{nn}^B$



22



# Анализ состава с ограниченной растворимостью



Ctrl X =>

$L > B$

$FDCG \rightarrow L+B$

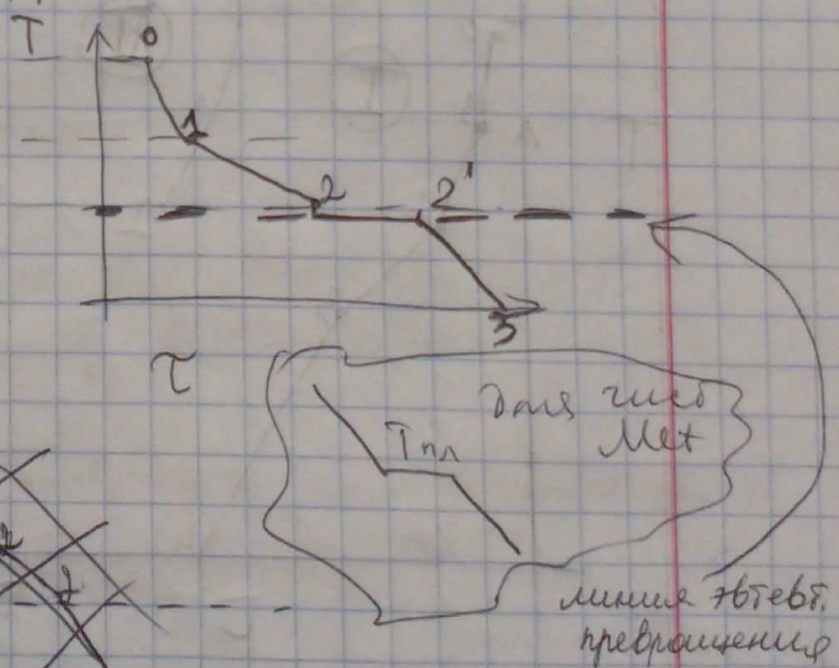
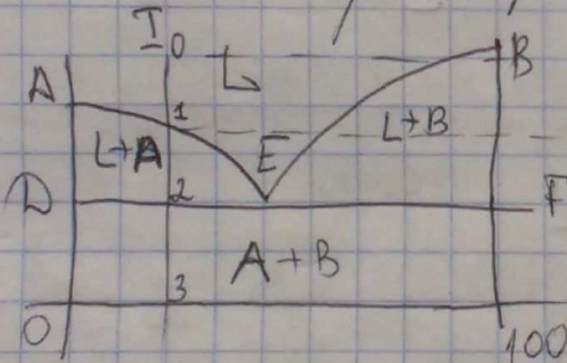
газовый состав  $\neq$  струк. составу.

газовый состав везде одинаков -  $L+B$

1) Нет раств. A и B

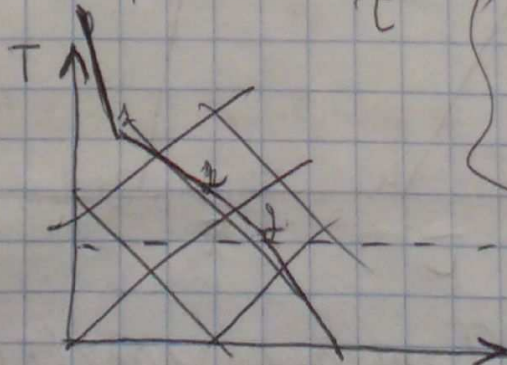
2) Частичное раствор. A и B

19.10.2012



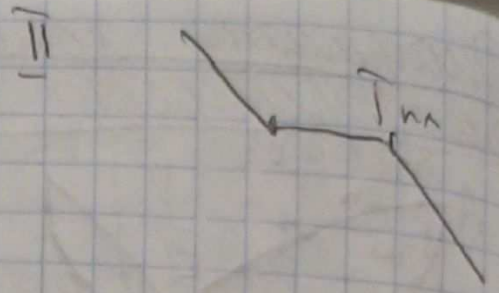
Кривые охлаждения

T-разрез



Охлажд. при поск. темпер.  $T$ , время охлаждения



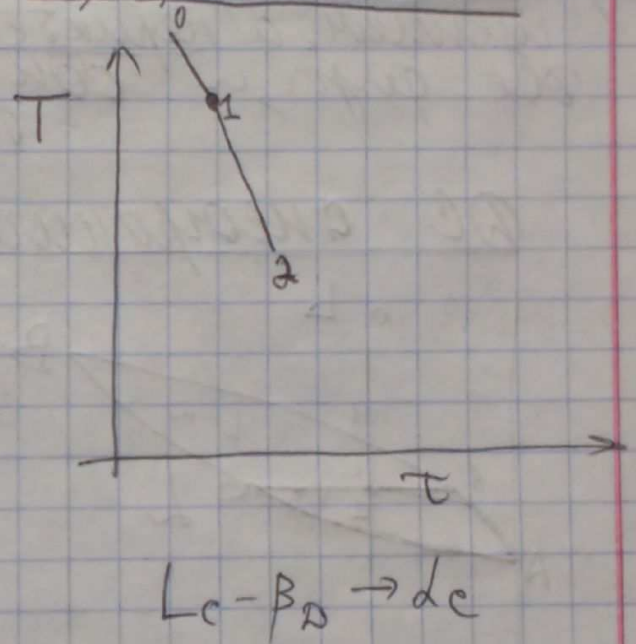
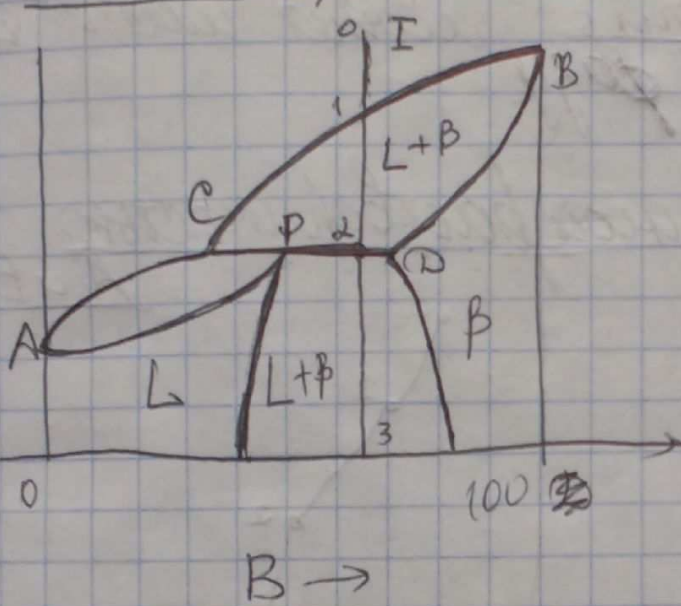


Тз-предел. растворимость комп В  
в комп. А.  
фазовый состав только 2 фазы LiB



- 1) фазовый состав не соотв. структурному
- 2) концентр. растаива(сплав) = const
- 3) концентр. ф. с. величина переменная в зависимости от Темпер.

ДС с перитектическим превращением



CPD - ~~перект~~ линии  
перект. превращес.  
P - T. перект.

$$\frac{L_{c_2}}{B_{D_2}} = \frac{2D}{2C} \Rightarrow \text{отрезок } 2C \text{ больше, значит } B_{D_2} \text{ фазы больше, чем } L_{c_2}$$

Сходство прямой эвтектики и перитектики

- 1) в реакции участвуют 3 фазы
- 2) при T = const

Отличия

- 1) Эвтектика  $H_1 < 2 \text{ фазы}$ , перитектик  $H_1 + 1 \text{ ф} = 3 \text{ ф}$   
 $L + B \rightarrow L$  (2 ф)



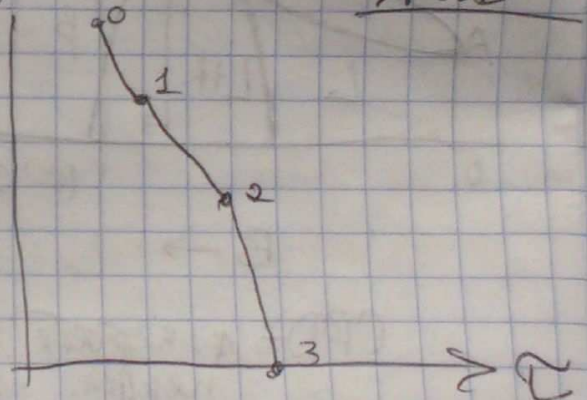
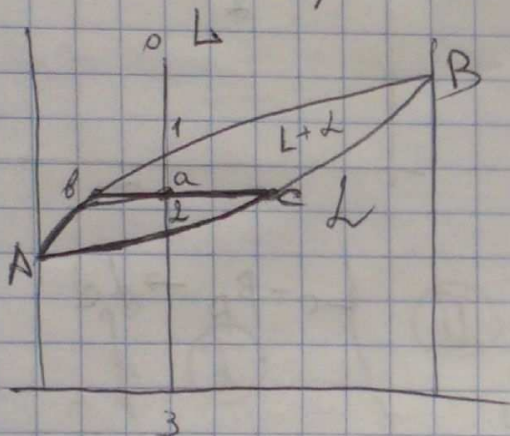
2) эвтектико - структурно верно сплав

рост крист.  $L$  и  $B$  кооперуются одновременно  
совместное образование

° перитектико - совместного роста нет, инач.  
плавящиеся кристаллы  $B$ , а более  
кристаллы  $L$ .

3) эвтектико заканчивается естественным превращением, а перитектико может иметь 4  
все фазы, и одну фазу.

ДС с неограниченной растворимостью  
A и B



Неогр. раствор - то на основе компон A и компон B  
можно образ. твердые растворы  
с любой концентрацией

$$p = 1 \text{ атм}$$

Тип КР - одинаковый

$$\Delta T < 8^\circ$$

$$\Delta T = \frac{T_n - T_b}{T_b}$$

одна группа в псм

$$d_3 = C_3$$

$$d_0 = C_1$$

$$C_1 > C_3$$

26



# AC, образующие химические соединения

Химическое соединение  $A_n B_m$

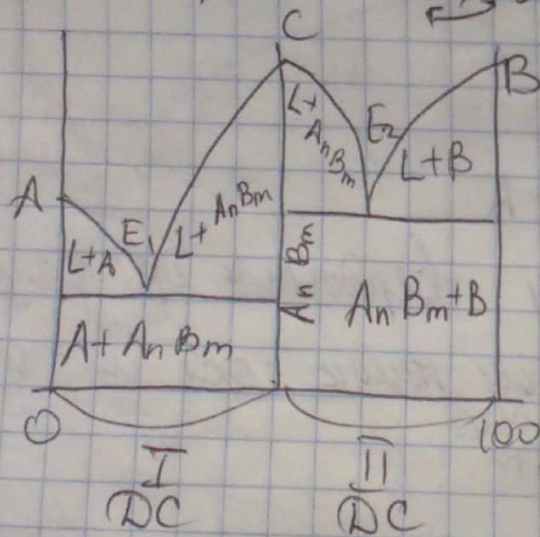
- узкая обл. гомогенности
- резкое отличие свойств  $A$  и  $B$
- свой тип решеток
- свое темпер. плавления, отличающаяся от  $A$  и  $B$

$$Ga = 29.6^\circ C \approx 600$$

Ga As

↓  
1339

- свой тип связи (ковал, ионная)
- свое прочност, твердость  $H_v, \sigma_B$



2 DC

устойчивое хим. соед.  
при опред. заданной концентрации

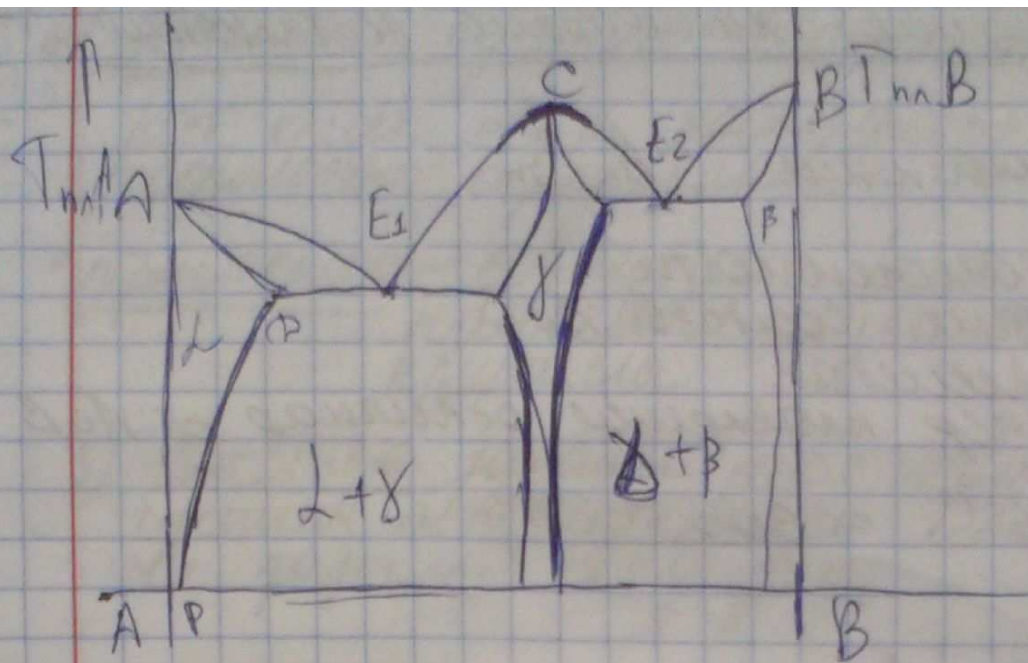
AC с промежуточными фазами

f- обл. гомоген.

9.11.  
2012

(27)





$\gamma$  - раствор  
осн

$\frac{AC}{B} \rightarrow$

A, B - комп.

L,  $\beta$ ,  $\gamma$  - фазы (соед. и)

L - твердый раствор,  $B \rightarrow A$

AEP миним. солидуса - между твердыми и жидк. фазой

KEP миним. ликвидуса - между жидк. сост. и осн. фазой

$\beta$  - твердый раствор  $A \rightarrow B$

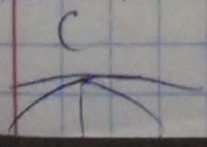
$\gamma$  - промежут. фаза (хим. соед)

Каково кривизна пика в T C



когда 2 касательные пересек. и образуют острый макс.

(28)



когда 2 касат. не образ. угла, тогда макс. пологий

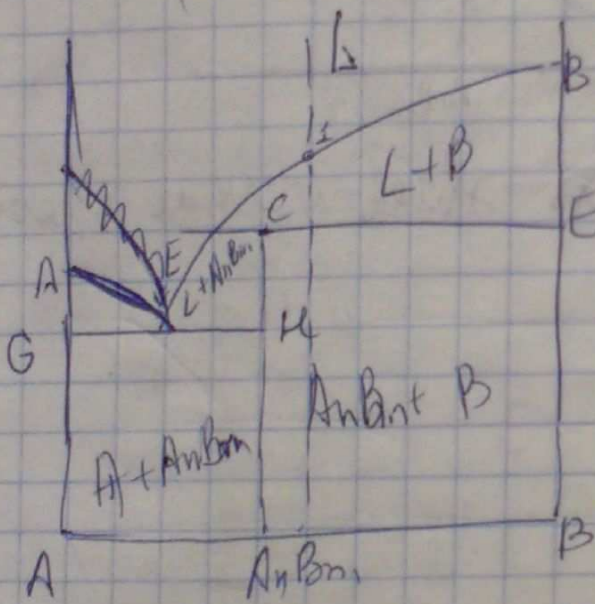


- 2) В нижней фазе, ссоединение распадется  
не будет.

## Характеристики распада хим. соедин.

- 1) Если мач острый, срод. ~~не~~ распадается
- 2) Если мач пологий, срод. не распадается

РС с неустойчивыми хим. соед.  
(со скрытым мох)



Anborn-Keyser, coed.

ДКС - Ан В 207

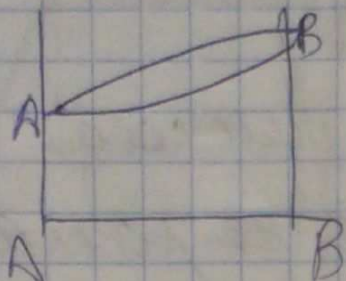
нет конуса, нет маж,  
перв. перес. хмч ссб)

При  $T_{\text{пл}}$ ,  $A$  и  $B$  распав. не ~~нижнее~~ <sup>жидкое</sup> ~~сост.~~ <sup>сост.</sup> +  
 $LD + B$  ~~тверд~~ <sup>жидк</sup> ~~фаза~~ <sup>фаза</sup>

И ~~надежда~~ и первое ~~состояние~~ нежность  
и ~~покой~~ и совершенно

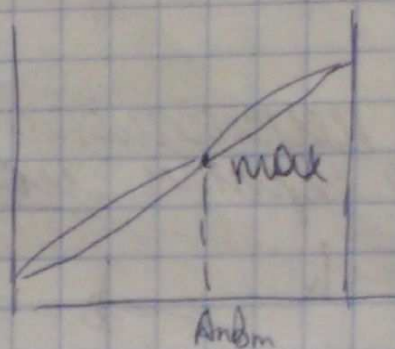
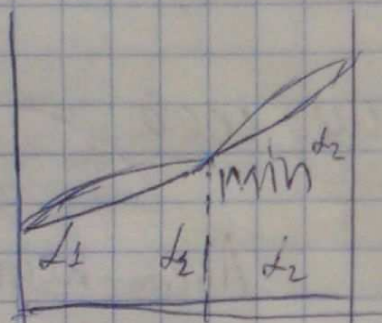


$\alpha + \beta$  формиру. Третью фазу (перантектика)  
 Жидкое сост. образ. тв. раствор  
max существования не фиксируется



наимая взаимная  
растворимость

- 1) КР одинак
- 2) размерный фактор  $\Delta z$
- 3) в нем больше доля железа



В этой диаграмме можно найти эквивалентные элементы

Mi - Au

Ni - Pt

Co - Mo, Co - W

Ag - Fe

4.1e

1540

960

2 минук -  
Fe + Ag

минук Ag + Fe

Ag + Fe

Ag

Fe

Al - Na

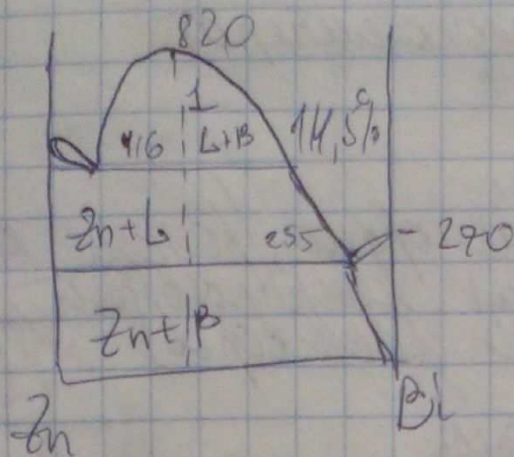
Cu - W

Cu - Mo

30



справ. растворимость в жидк. сост.  
Zn-Bi



$\delta$ -ZnBi

Cu, Pb

Tl-Cr

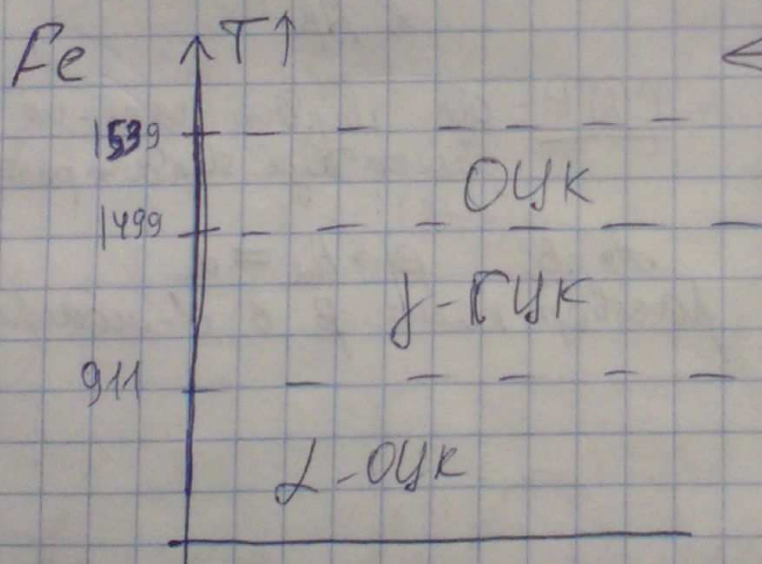
Pb-Zn

Cr-Al

Амморфизм — наличие у металлов различных кристаллографических модификаций. (ОУК, ГУК, РПУ)

16.11.2012

1/3 металлов (от 85) могут иметь различные крист. сост.-ия. Это определяется температурой и давлением.



← Амморфизм Fe при  $p = 1$

Трансформационные металлы — имеют 4-5 модификаций

Fe, Sn, Mn, Ti, Zr, Co

(39)



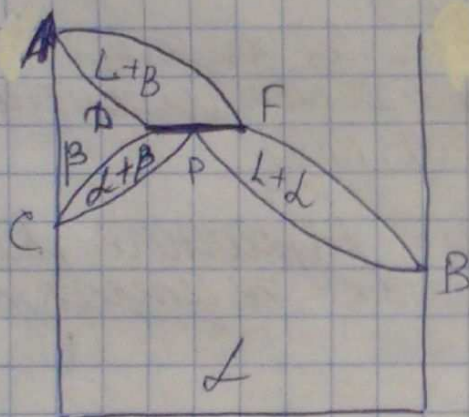
ДС, компоненты с наличием полиморфного превращения

①  $A, A_2, A_B$ ;  $A_B$  - высокотемперат.

$B$  - не имеет превращ.

$A_B - B$  - не изоморфно, разные КР, не образ. непрерывной ряд твердых растворов

$A_2 - B$  - изоморфно



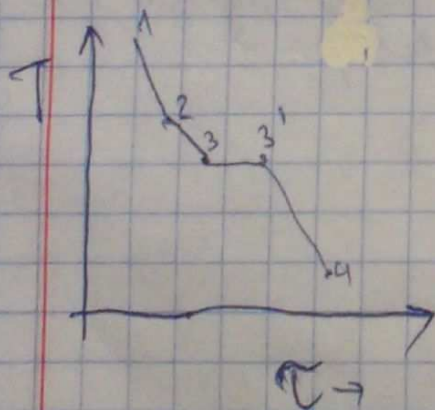
$DPF$  - линии перитектики кою превращению

$A_BFB$  - ликвидус

$CA_BD$  - от твердого раствора основе комп  $B$  в  $A_B$

$CDP$  - от твердое сост-ие, смесь двух твердых растворов ( $L+B$ )

$A_B = B$ ;  $B \rightarrow A_2 \Rightarrow L$   
раствор комп.  $B$  в  $L$ -модификации



②  $A_2, A_B$

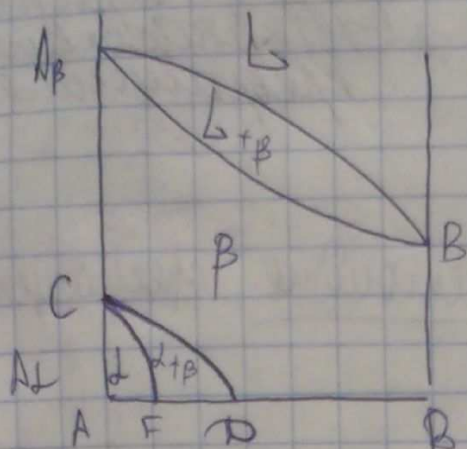
$B$  - не превращ.

$A_B$  - изоморфно по отношению к  $B$

32



$B - \text{ОУК}$   $\xleftrightarrow{\text{изоморфизм}}$   $A_B \text{ОУК}$   
 $A_2 - \text{ГУК}$



C - точка в пиниторфном превращ.

ограниченная растворимость

CF - предельная растворим. B в  $A_2$

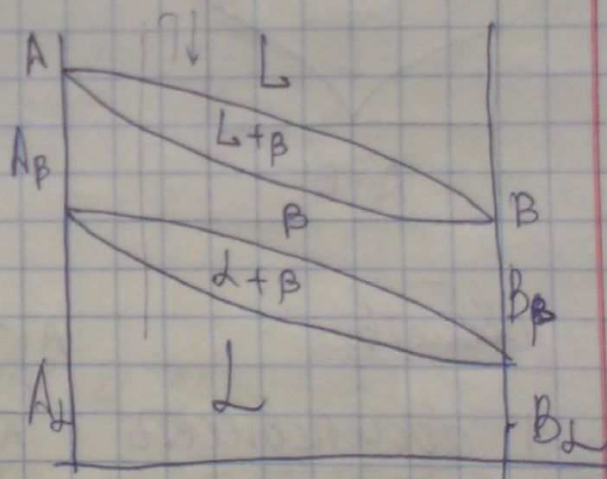
CFD - переходная обл.; F - т.в. раствора и на основе L, и на основе B

③  $A_1, A_B$   
 $A_2$

$B - B_B$   
 $B_2$

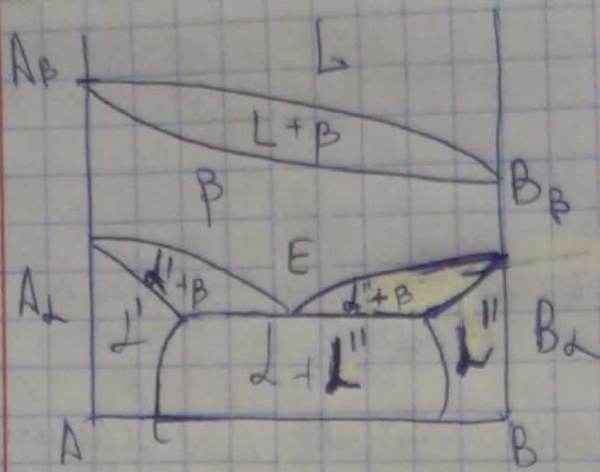
компоненты  
- обладают  
модификации

$A_B$  и  $B_B$  - изоморфизм  
 $A_2$  и  $B_2$  - изоморфизм



④  $A_B \rightarrow B_B$  изоморфизм  
 $A_2 \rightarrow B_2$  не изоморфизм





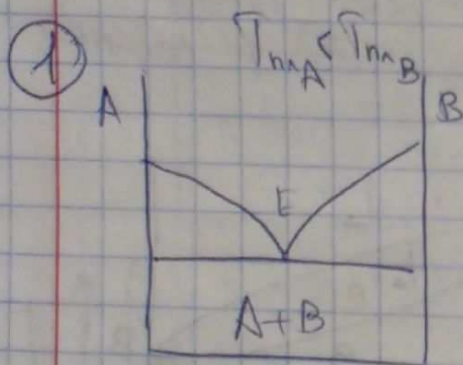
ограниченная раб.  
вместимость друг в  
друге с образов.  
эвтектического  
превращения

в  $E$   $B \rightarrow L' + L''$  нах.  
п  $E$  нах. эвтектикой.

Эвтектическое превращение

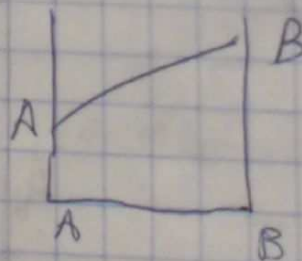
превращ. происходит не из жидкой фазы, а из твердой

(Может быть и перитектическое превращение)

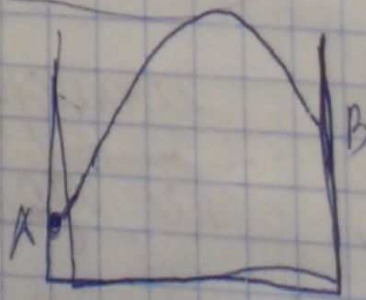
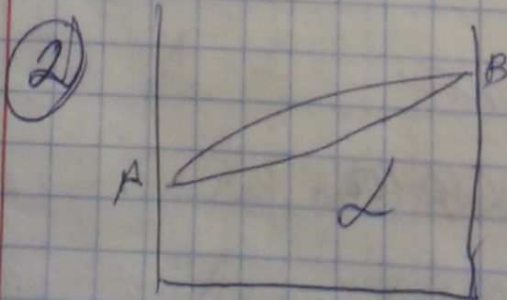


Свойства

аддитивность



смесь 2-х фаз



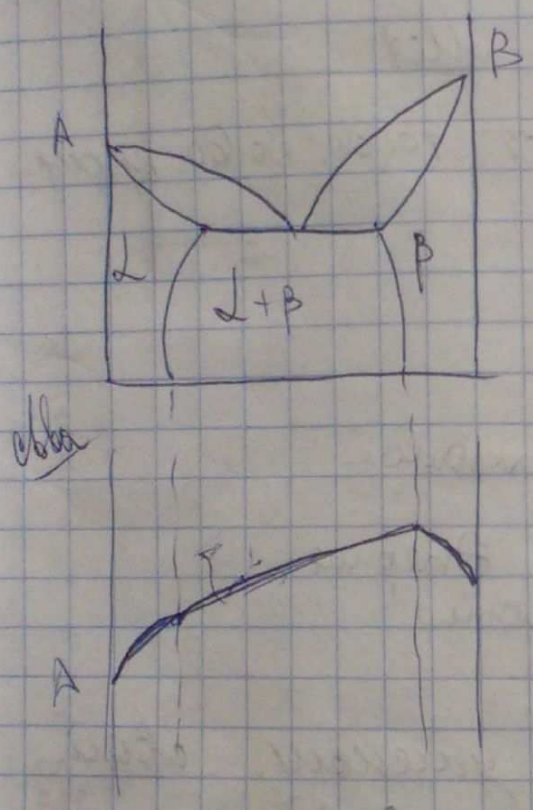
раствор

раствор



1) За едн. врем. (электрофор. метод) велич. во/зсцв  
 эсцвдует всемо меньше чем твердого расов.  
 не основе это велич.

$L$   
 $\rho_A > \rho_A$   
 $G_L > G_A$   
 $\rho_A, H_A, G_A$   
 $A = \text{мет. бербо}$



# Кристаллизация мет и сплавов

7.12.  
2012

Переход из жидк. в твердое состояние, связ. с кристаллизацией

Кристаллизация — переход в твердую фазу.  
 (сфалморфи в жидк. в тв, газ → тв)

— процесс превращ. в жидк. и тв, ам. газ. фазы в кристаллическую (твердую), преим. фаз.



микрообъем крист. фаз сопровождается про-  
вальной укладкой атомов / формированием кр.

- первичная кристаллизация  
(переход из жидк. фазы в кристалл)
- вторичная кристаллизация  
(процесс, связ. с перекристаллизацией мет. в  
связи с полиморфным переходом  
(Zr))

Вывод: процесс крист. мет.

любой процесс всегда протекает тогда, когда прои-  
ходит

$$G = E - TS + pV$$

$$p \leq 10^4 \text{ ат}$$

$pV$  - малое

$$F = E - TS$$

$E$  - внутр. энергия

$S$  - энтропия

$T$  - темп.

При затвердевании, мет. уменьш. свой  
удельный объем  $\underline{V}$  2-8%

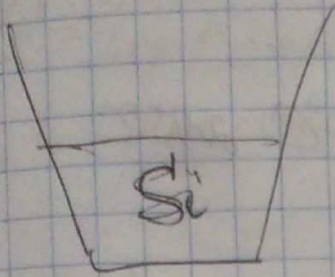
(Si, Ge, Bi, Ga, где при переходе из жидк. в тверд.  
удельный объем увелич  
неразрывное  
связанное с кристаллизацией

$V \rightarrow$

Si  $\rightarrow$  жидк.  $\rightarrow$  монокрист.

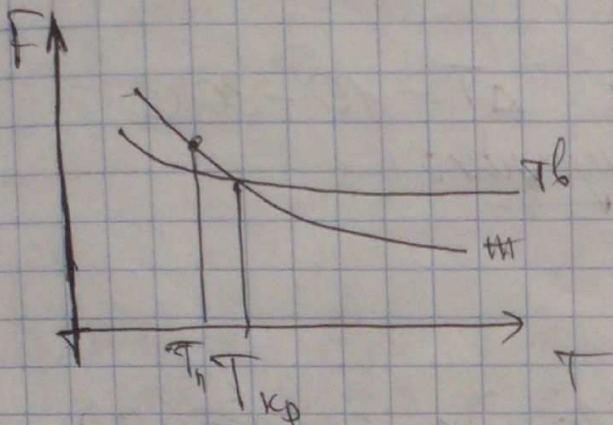
Для получения такого Si, необходимо  $\text{Тб} \rightarrow \text{ж} \rightarrow \text{Т}$





$$V_{Si} > V_s \quad ?$$

но сущ. увел. объема - разрушается



с увел.  $T$   
своб. энергии  $\downarrow$

$$T_{кр} = T_{\text{темпер. крист.}}$$

$$T = T_{кр} \Rightarrow F_{\eta} = F_{\sigma}$$

Чтобы процесс крист. начал сдвигаться  
от  $T_{кр}$  до  $T_n$

$$\Delta f = F_{\eta} - F_{\sigma}$$

$$\Delta f = \frac{F_{\eta} - F_{\sigma}}{V}$$

Чтобы процесс крист. прошел, надо переохладить

$T_n$  - величина переохлаждения

- но склько градусов надо охладить  
вещь, чтоб начался процесс крист.

$$T_{кр} - T_n = \Delta T$$

$\Delta T$  зависит от:

$$1) V_{кр} \uparrow \quad \Delta T \uparrow$$

$$2) \Sigma C_i \downarrow$$



Met Sn Pb Cu Ni Fe  
от чист

max  $\Delta T$  118°C 80°C 250°C 30°C 295°C

$$\Delta T = (0,1 \div 0,3) T_{\text{пл}}$$

Чем чище вещество, тем больше его коэффициент пересыщения

Met технич. обработки  $\Delta T = 10 \div 30^\circ\text{C}$   
2 процесса кристаллизации:

1) Гомогенный (E)

2) гетерогенный (W)

1. (E) за счет формирования зародков крист.  
основного вещества

2. (W) - кристал-л, нуклеирующая примесными  
атом, кот есть в вещ. либо вторичными  
фазами

когда есть внешнее воздействие, то темп. ускор.

Темп. кристаллизации - то когда теплоты кот  
(плавления) пошла при плавлении

$$F_{\text{пл}} = E_{\text{пл}} + T_{\text{кр}} S_{\text{пл}}$$

$$F_{\text{тв}} = E_{\text{тв}} + T_{\text{кр}} S_{\text{тв}}$$

$$F_{\text{пл}} = F_{\text{тв}}$$

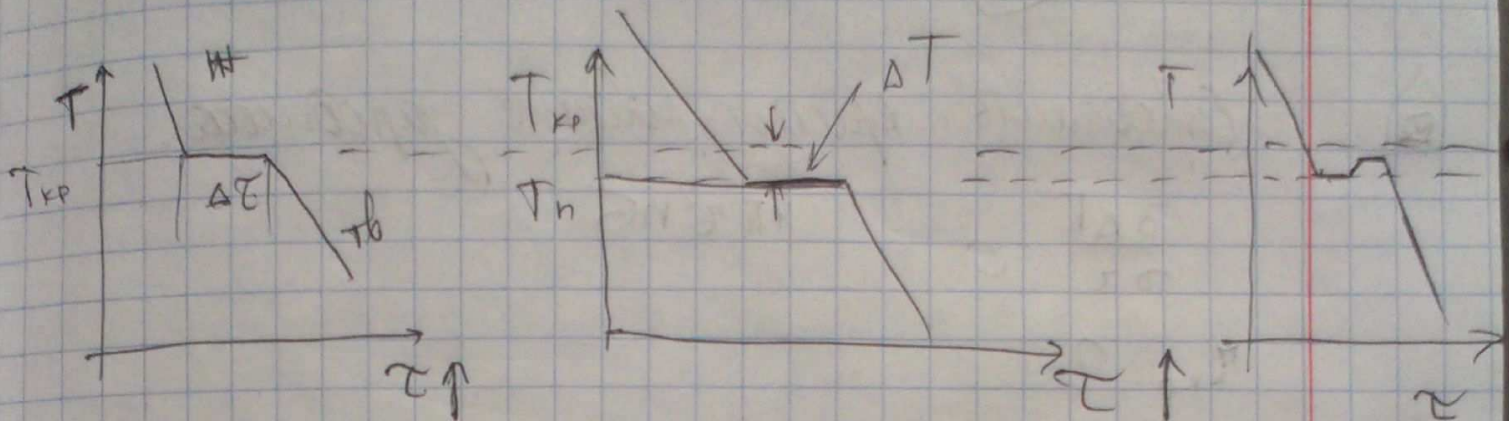
$$E_{\text{пл}} - E_{\text{тв}} = Q$$

$$Q = T_{\text{кр}} (S_{\text{пл}} - S_{\text{тв}})$$



$$Q = T_{кр} \Delta S$$

$\Delta S$  — перебои упрощения



Изменение свободной энергии при кристаллизации, оно уменьшается

Если возникает объем тв. фаз, то ~~свободная~~ энергия должна уменьшиться, но в тв. фазе ее величина меньше, чем в жидк.

$$\Delta F = \Delta F_{об} + \Delta F_{нов}$$



$\frac{G}{S}$

если возникла граница раздела, значит появилось нов. катод.

Твердая фаза уменьш. поверхн. энергию

$$\Delta F_{об} = -\Delta f V$$

$$\Delta F_{нов} = GS$$

$V$  — объем зародышей тв. фаз

$S$  — их поверхность

$$\Delta F = \Delta F_{об} + \Delta F_{нов}$$

Механизм формирования зародышей в тв. фазе полностью еще не выяснен.



предположение  
зародыш-сфера какого радиуса, для  
упрощения представления

$$\Delta F = \Delta f \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 n$$



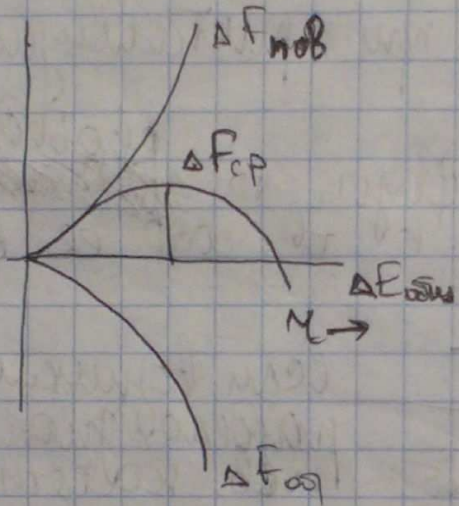
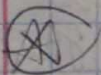
Определить критич. радиус зародыша.

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial r} = 0$$

$$4\pi r^2 n \Delta f$$

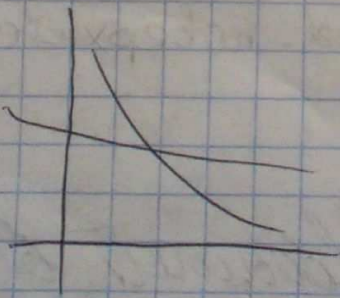
$r_{кр} = ?$

14.12.  
2012



$$\Delta F = \Delta f V + G S$$

$$\Delta F = -\Delta f \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 n + G 4\pi r^2$$



$G S$

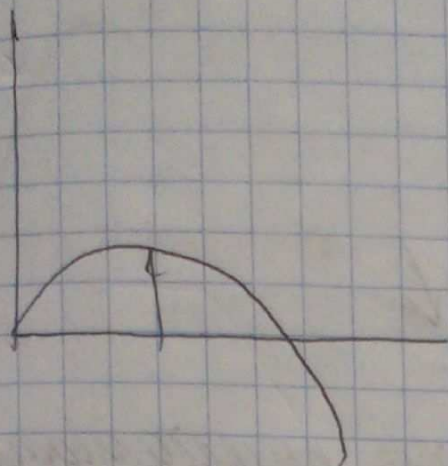
$n \rightarrow G S \rightarrow$

Если увеличивается число зародышей,  
то возрастает и твердость тела

40



одно увелич. пов. энергии, другое уменьш.



потому что одно складывается, а второе убывает  $\times$   
Мак - критический радиус зародыша

$r_{кр} = ?$

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial r} = 0$$

$$r_{кр} = \frac{2G}{\Delta f}$$

$\Delta F_{кр}$  при  $r_{кр}$

~~$$\Delta F_{кр} = \Delta f \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) + \frac{2G}{\Delta f} \left( 4 \pi r^2 \right)$$~~

~~$$= \frac{4}{3} \pi G \left( \frac{1}{3} + \frac{G}{\Delta f} \right)$$~~

$$\Delta F_{кр} = \frac{1}{3} G S$$

энергия системы увеличена

при этом знач. свобод. энергии в целом может быть

меньше и процесс пойдет при условии свобод. энергии

и сист. (или кот. пох. в ТД) равновесии с окол. сред. (или внутр.) энергией

внутри сист. всегда наблюд. флуктуации энергии

утолок свобод. энергии в сист. компенсирует флуктуации

как вычисл. не величину радиуса предельно  
 стабильности?  
 чем  $>$  пересохл, тем  $<$  крит. радиус  $\textcircled{41}$



Будет ли меньше равное зарождение

$$\Delta f = \Delta T \Delta S$$

$$\Delta S \approx \frac{Q}{\Delta T}$$

if  $T \uparrow$ , то крив. рад.  $\downarrow$

параметр, определяющий скорость кристаллизации

2 параметра:

- 1) скорость зарождения центров кристаллизации  
( $N$ ) [ $n/\text{см}^3 \text{сек}$ ]
- 2) скорость роста формируемых центров  
( $c$ ) [ $\text{см}/\text{сек}$ ]

Формируют и объем и скорость кристаллизации твердой фазы

Более строгие анализ зависимости

$$V_t = V_{\infty} (1 - e^{-\frac{1}{3} \pi c^3 N t^4})$$

$t$  — время  
 $\downarrow$  — объем

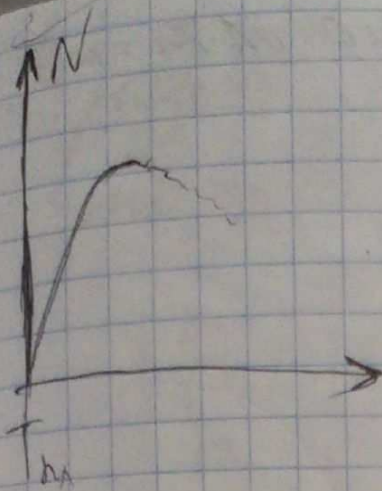
$$\frac{dV_t}{dt}$$

$$V_t \uparrow \Rightarrow \frac{dV_t}{dt} \uparrow, \text{ если } c \uparrow, N \uparrow$$

однако влияние  $c$  — сильнее, чем  $N$

$$d \approx 1.1 \left( \frac{c}{N} \right)^{3/4}$$

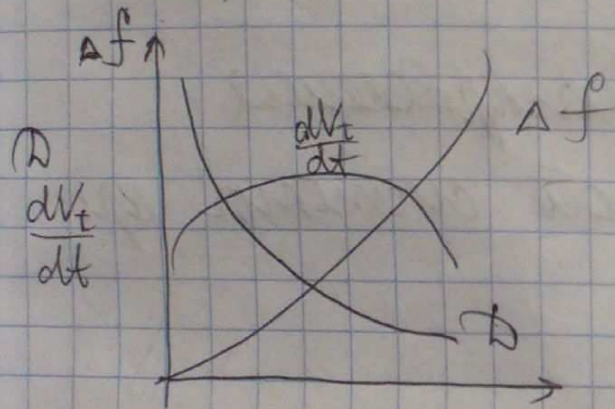




$C, N$  завис. от  $\Delta T$   
 Чем больше переохлаждение  
 тем больше величина  
 скорости кристал.

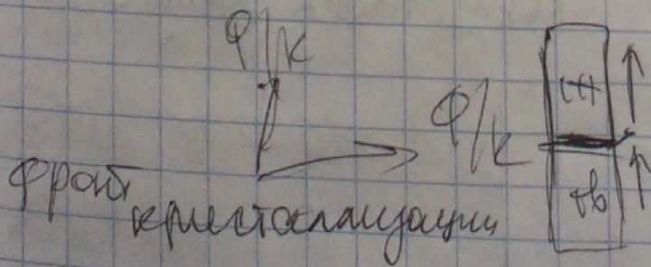
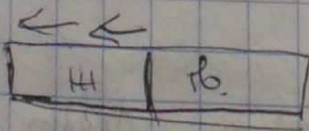


коэф. диф. в жидкой фазе



$$\frac{\Delta T}{T}$$

Направленная кристаллизация



Процесс, связ. с перемещ. плоской границы раздела  
 H-Tb. фазов. вдоль осевой кристаллограф. напр

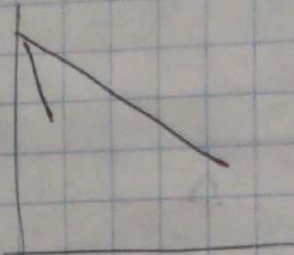


~~коэф.~~ Коэф. распредел. при смешанном Ж-ТЖ =

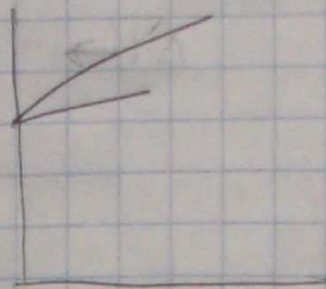
$$K_0 = \frac{C_S}{C_L}$$

в ТВ  
ИИ.

$K_0 > 1$



$K_0 < 1$

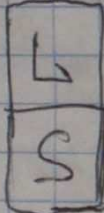


21.12.

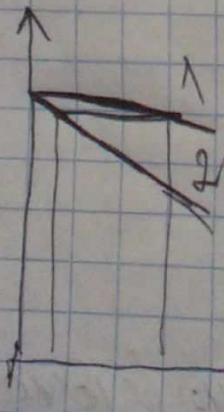
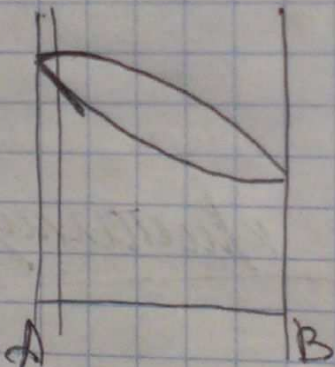
2012

Равновесный коэф. распределения

- характ. величина бинарной системы при кристаллизации



$Q/\lambda$

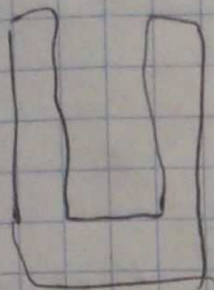


конц. жидк. фазы

Зу лекция 11  
не скань!!!  
Возьми данные  
у Асима!!!  
Андрей!!!



Если есть  $H$  и есть примесь  $B$ , оно  
равном. распредел по объему когда  
из  $H$  выдвинуть концентр. в тело,  
то будет



$C_0$  - концентр. примеси  
Эт-го в примеси

Начинаем охлаждать

$$C_S \neq C_0$$

В процессе кристал. процесс перераспредел.  
примесей

распредел. примесей в жидкой фазе в процессе  
ее затвердевания.

$$\left. \begin{array}{l} C_L = C_0 \\ C_S = X_1 \end{array} \right\} \quad X < C_0$$

$$\left. \begin{array}{l} C_L = C_0 \\ C_S = X_1 \end{array} \right\} \quad X > C_0$$

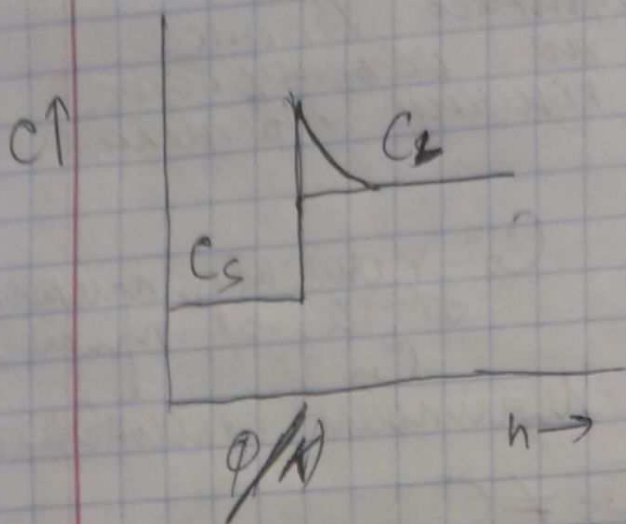
Концентр. в фазе =  $C_S = K_0 C_0$

конц. в жидкой фазе =  $C_L = C_0 / K_0$

~~В~~  $V \rightarrow 0$

$D \rightarrow$  процесс диффузии





какое будет перераспредел при равнов. условиях  
 скачок примесей на ФК  $k_0 < 1$  — обрат. величину коэф. распредел  
 Если нет перемещ. ФК, то в равнов. сост. —  
 скорость перемещ. фронта крист

$$V \leftarrow S$$

$$V \rightarrow L$$

Примесь отталкивается в жидк фазу  
 т.е. у кот  $k_0 < 1$

Как оно будет себя вести на ФК?

будет скачок, будет накопление и будет  
 изменяться

Ково, чтобы правильно дифференцировать

Перед ФК возникает сложное взаимодействие примесей  
 между собой.

Если  $k_0 < 1$ , то будут объединены примеси  
 и-то



у самой границы - мин, а дальше вернется  
к объему той примеси, кот

$k > 1$  - объедин. слой  
 $k < 1$  - разн. слой

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-\frac{v\delta}{D}}}$$

$\delta$  - велич. объедин. зоны  
 $\frac{v\delta}{D}$  - коэф. диффузии в диффуз  
 $\frac{v\delta}{D}$  - приведен. скорость крист  
если  $\frac{v\delta}{D} \rightarrow 0$ , то  $k_{eff} \rightarrow k_{равнов.}$

За этот участок надо пройти 1 мм

$$W, Mo \sim \frac{\text{мм}}{\text{мин}}$$

Факторы влияющие на равнов. коэф. распред.

1) т.д. св-ва системы АВ

Температура, степень смешения, скорость  
температура

2) кинетика процесса по ФК  
измен.  $\delta$

3) Форма ФК / плоская, а в реальном  $\ominus$

Метод определения равн. коэф. перераспр.



1) графический (из ДС)  
(величины сопоставляются или выданы есть)  
погр. распредел

характериз. идеальным поведением

$$\ln K_0 = \frac{\Delta H_{\text{наб}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{м}, A}} - \frac{1}{T_{\text{м}, B}} \right)$$

$K_0$  - пред. константа