

Лекции

"Физическое материаловедение"
студентки 4-го курса

группы Ф.Ф.-43

Самойловой Ирины

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 свойств металлов и сплавов в зависимости от структурного и химического состава под воздействием техн. внешних факторов.

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

(*) изучает строение металлов, различные

(1)

методом оптического электрон. спектро...

****** - исследование различных свв мет
(тепловое, температурное, теплопроводное,
механич. свв, электрические
в зависимости от структурного
состояния и электронной строен

Чистые металлы в природе - золото, платина,
медь, серебро

медь + олово = бронза (бронзовый век)

медь + олово = латунь. Первые образцы
латуни были бронзовыми

медь и ее сплавы - 80% потребления

Раздел 1. Структура реальных металлов
Металлы делятся на:

1) Черные металлы (Fe, Co, Mn, Ni)

2) Цветные металлы (все ост)

- легкие (Be, Mg, Al, Ti)

- тяжелые (Nb, Ga, Sn, Pb, Zn и др)

$T_{пл} > 300^\circ K$

$T_{пл} < 29^\circ C$

- 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

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

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

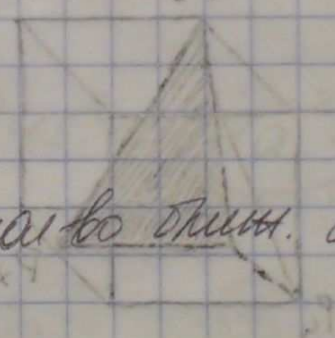
Зауважение: готового продукта в 5-10 раз
 дороже из Al , чем из Fe
 Все Met характерны кристал. строением, т.е.
 обладают КР.

крист. строение — упорядоченное расположение
 атомов в кр-ле

Элемент. ячейка — мин. к-во атомов тран-
 зит. к-ва, 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 кубич. реш. — 6)

коэффициент упаковки — отношение объема
 шаров к объему куба (парал-
 лелепипеда)

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

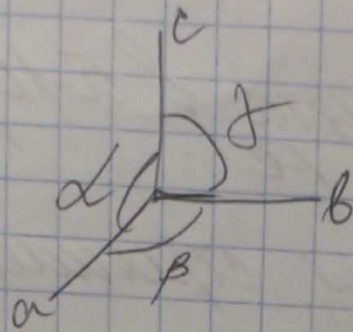
Параметр решетки — линейный размер реш. (3)

мера - 4
Окта - 6

$$\tau_x \sim 0,22 \text{ Rat}$$

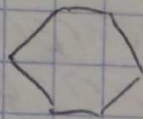
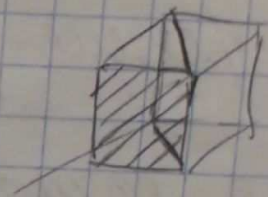
$$\tau_x \sim 0,41 \text{ Rat}$$

a, b, c - расст. до ближайших атомов
куб - все a
октагон - a, c
- a, b, c



L.P.J

Индекс Миллера

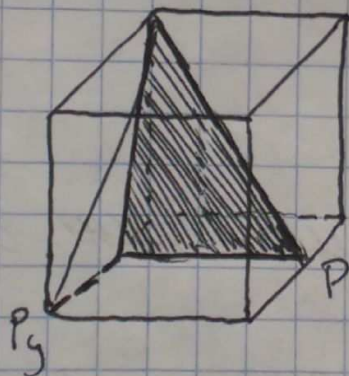


P_z

{001}

(100)

$$(100) \frac{1}{P_x} : \frac{1}{P_y} : \frac{1}{P_z} = h:k:l$$



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

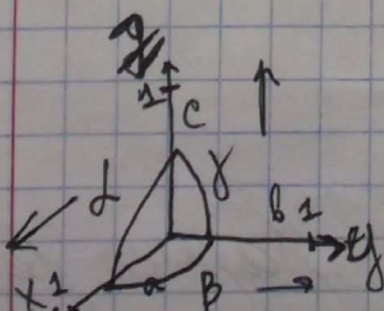
(122) R - наим. общее делит



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

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

R=1



a, b, c
L.P.J

обратное значение
отрезка $\Rightarrow$ ИМ

(h)

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

Все семейства плоскостей $\langle 100 \rangle$

В зависимости от электронной конфигурации, металлы 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 — металлы у кот. d-оболочка занята полностью

Переходные — металлы у кот. d-оболочка полн. не занята и имеет след. уровень

(5)

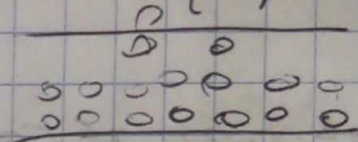
Ближний порядок —
 Дальний порядок — не бесконечно

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 ^{лишней} 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
 свобод. энергии, то это устойчивые дефекты

— И — к повышению $\Rightarrow$ нестойчивые

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

$T \rightarrow$ $n \rightarrow$

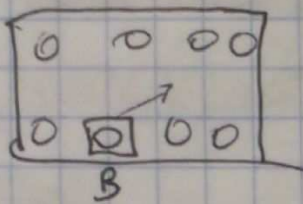
сн $300\text{ K} \rightarrow \sim 10^{-13} \%$

1000 K $\sim 10^{30}$

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

Изгибание — мера упорядоченности системы

Дефект по Френкелю (пара вакансий и смещение вакансии)



② Линейные дефекты (ширина и высота
одинаково малы, по сравнению с длиной)

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

линейные
возникновение
или отупление
в кристалле
линейный ил-ти

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

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

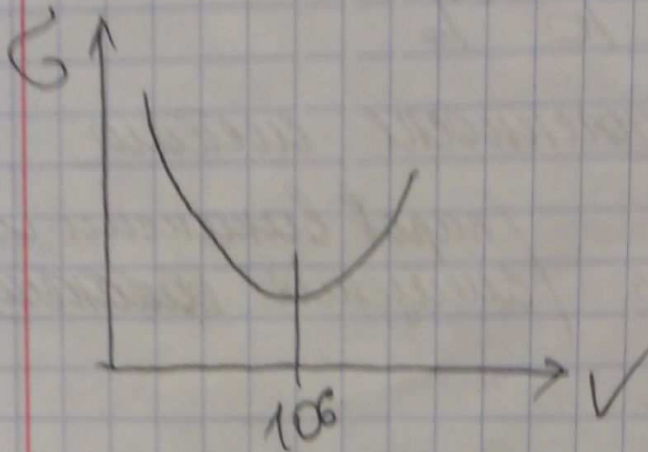
$$d \sim \frac{L}{V} = \frac{a_0}{a_0^3} a_0^{-2} \quad \text{размерность плотности дислокаций}$$

$10^4 - 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ⑦

Бездислокационный кристалл - крист. с $10^1 - 10^2$ см⁻¹

Fe d $10^7 - 10^8$

число $\uparrow \Rightarrow$ проч $\downarrow$

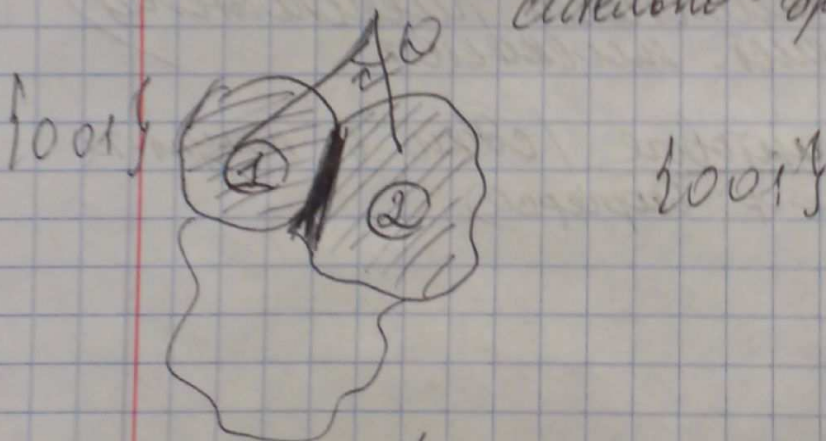


21.09
2012

③ Поверхностные дефекты
(границы зерен)

В том кристалле ^{можно} рассмотреть зерно как отдельный кристалл

Граница зерна - область между двумя кристаллами, разграничивающая друг от друга



зерно размером больше условное $D \sim n \cdot 10^6$
и меньше условное $d \sim n \cdot 1^0$

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

⑧

Алс имеет характерную слоистую структуру -
многоступенчатая структура.

Границы зерен (но постреснино)

Ширина ф. зерно ~ 10 нм

Границы зерно - аморфное состояние

Своб. ф. зерно зависит от угла деформации
если угол они были аморфны

Зрешеточное совпадение углов (РСУ)



обн. полого совпадения

ф. зерно тоже имеют крист. строение
(иногда может совпадать с зеренной ^{ср. разн.})

Иногда отличаются по хим. составу
(ф. зерно и зерно)

$d_{зер} > d_{об}$

Мног. дислокации

Если дислокации располагаются вблизи поверхности кристалла под действием внешних сил, оно может войти на поверхность

Плотность дислокаций

$\rho \sim 10^8$

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

h - расстояние между дислокациями

из факт
 σ_{max}

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

линии Гравенции - 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

σ_T (теорет) - min напряжение, при кот.
происх спонтанное деформации

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

d - диаметр зерна

если d ↓, то σ 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 взаимодействуют
то в процессе их взаимодействия могут
образовываться различные фазы

Фаза — Т.д. равновесное соот-ие веществ,
отличающееся по фаз. свойствам
от других возможных равновесных
состояний того же вещества

Объемные элементы системы

2 и-ма, соед. между собой, то между
ними могут быть образованы новые
равновесные соот-ия, кот. по свойствам
отличаются от исходных, их образующих

Аустенит (γ-железо)
Феррит

Любое фазовое соот-ие в б. ч. металлов,
если своб. энергия по соот-ию мин.

Число возможных фазовых состояний
средств правилом Гиббса

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

$$P = T - a$$

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

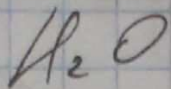
число фаз

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

(11)

$$C = 0$$

$$P = K + 1$$



$$K = 1$$

$$P = 2$$

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 кот. атомы
или молекулы смешиваются в узлах кристаллической решетки, но
имеют одинаковый тип
Состав одно из равновесий в. раствора

Виды твердых растворов

ограниченно в. расб.

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

неограниченные
в. расб

Мо. W
в любой концентрации
раствора смешив.
и приводит к
одинак. кр

Типы твердых растворов

1) раствор ~~и замещения~~

zB — растворенный
zA — растворитель

$$0.85 \leq z_B/z_A \leq 1$$

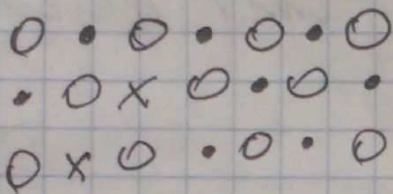
и $z_B/z_A \geq 1$ A+B
атом одного элем.
заменяет атом другого

тогда образ. опре
деленного твердого
раствора

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-
зование твердых растворов

28.09
2012

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

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

(13)

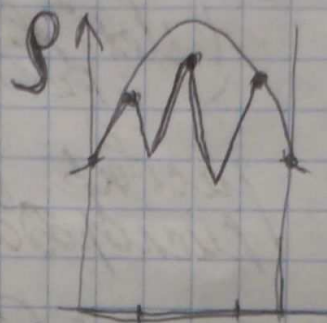
Твр-
твердый
раствор

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

Раствор сохраняет сверхструктуру.

Упорядоченное Твр. и неупорядоченное Твр

1) электросопротивление



симметричные точки
T_e - свве сплавов менее
жесткая решетка

почему растет сопротивл, если в мет добави дру-
гой металл, мет упорядочивается?

- у металлов разные атомы, F поле упорядочивается
- от решеточного коэф
- влияние дефектов, как поворачив. роот уд. сопротив

Раммонд (не обладает симм. точками)

Бертон (не обладает симм. точками)

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

ω - " " " " , в подрешетке другого компонента

$Z \rightarrow 1$

$\omega \rightarrow 0$

$S \rightarrow 1$

(14)

$$\gamma = 0$$

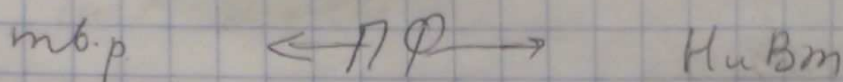
$$\Rightarrow S = 0$$

Один из видов фаз - ГФ

Э кратчайшие фазы (ПФ)

ПФ - фазы, сг отлив от ГФ

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



Особенности ПФ.

1) резкое отличие по электр строению и хим свойствам
ПФ от компонент А и В

2) КР ПФ - отлив от релл А, А и В

3) ПФ по электр состоянию отличаются
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)

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

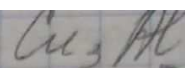
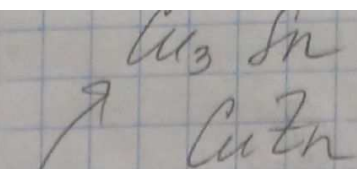
фаза образ между Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni
Pt, Pd - A

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 валент
4 - число атомов

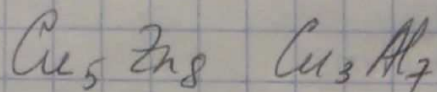
3 - 2

2 - число атомов

γ -фаза

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

Сложн. кубич. реш.



ϵ -фаза $\frac{c}{m} = \frac{7}{4}$ РПУ

не имеет составление присутств. все 3 фазы
все бол. положительная $\Delta C \neq 0$
фаза может наход. в опред. бол. концентрации

Фаза Павеса

Стехиом. фаз по AB_2

образ. между элем. кот. имеют разницу/сущес-
венную) радиусов $\Delta r \sim 20\%$

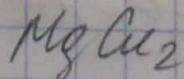
r_A - бол. r_B - мал

270-300

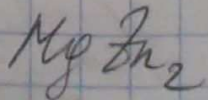
Чистые металлы фаз,

имеют разное составление

C-15 Сл. куб. реш.



C-36 сложн. гексагон. реш.



16

C-14 - гексаг. сложн реш.

Эт фаз образует плотноупакованную
структуру

Mg

коорд число

(от P174)

16
- 12

Низкотемпературное сверхпроводники
(не-тяжелые
и H-водородные)

Высокотемпературное сверхпровод
(N-тяжелые
тела)

ZrV_2 $T < 8.8$ K

$HfV_2 \sim 17$ K

Фаза β -W

Nb_3B

(A-15)

ОЦК

75 фаз

A ($\bar{IV} - \bar{VI}$) μ

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 мет

ОЦК, ГЦК, ПГЧ

Высокая H_v , $T_{\text{матв}}$

↑
Твердость

N_2 C

Такая фаза с избытком C - микроба
а с избытком N - нормально

C % - 20 - 33

NbC (44-50%)

мет атом-мет ков

Твр → ПФ → ХС

Ga As - полупроводник, аналог Si

ширина запрещенной зоны, в 10-100 раз больше 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, показывающая зависимость установившегося 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 состояния системы в зависимости от температуры 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 $G_{\text{мин}}$

$$U - TS = H \quad \text{—} \quad \text{Формула теплового содержания (энтальпия системы)}$$

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

(19)

Инварианты -

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 степен свободы

f - число фаз

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

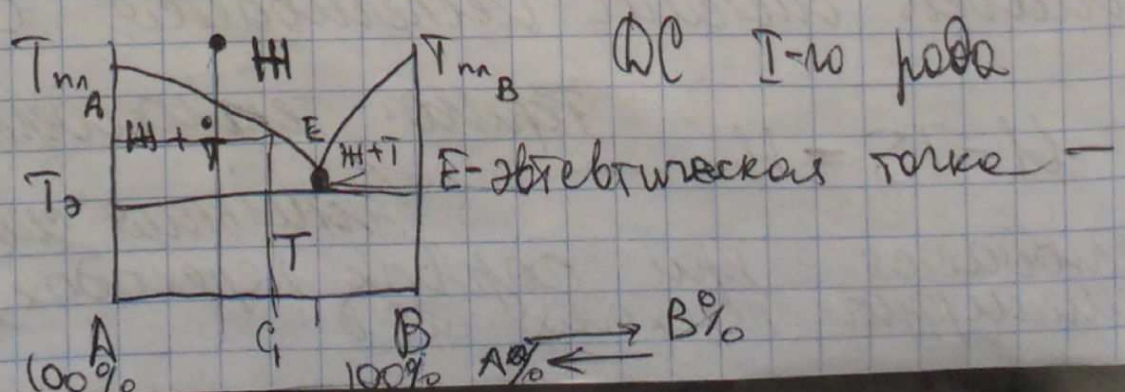
$$n = k - f + 1$$

$$f = n - k + 1$$

для двухкомпон. системы, макс. число фаз = 3

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

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



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

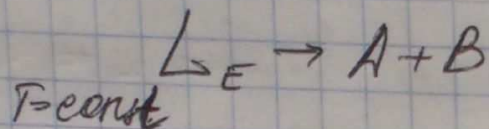
Имеем абсолютно нерастворимы друг в друге - не правильно

Аи Вm

51 49

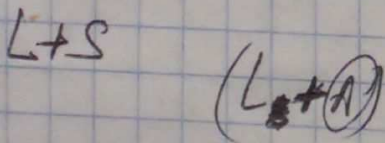
DC эвтектического типа

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

Qa₁

(21)

$$Q = L + S = 1$$

$$L, C_1, SO$$

отрезок $a_1 = qa$

$$c_1 = qc$$

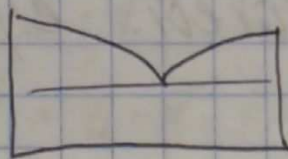
$$= qa + ac$$

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

$$La_1 + SO = LC_1$$

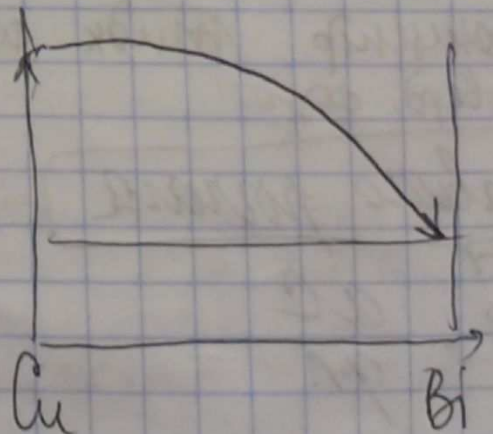
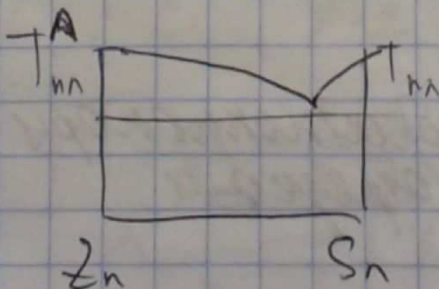
E_{AB}

T_{nn}^A и T_{nn}^B — точки

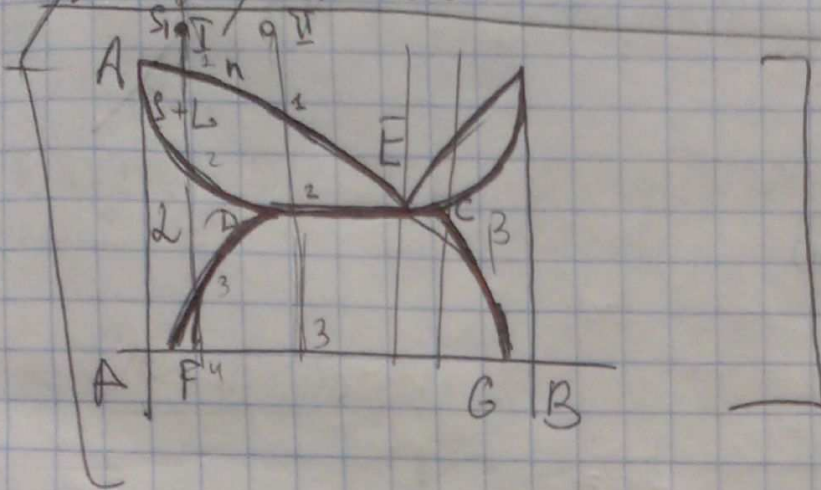


$Zn - Sn$

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



Анализ состава с ограниченной растворимостью



Ctrl X =>

$L > B$

$FDCG \rightarrow L+B$

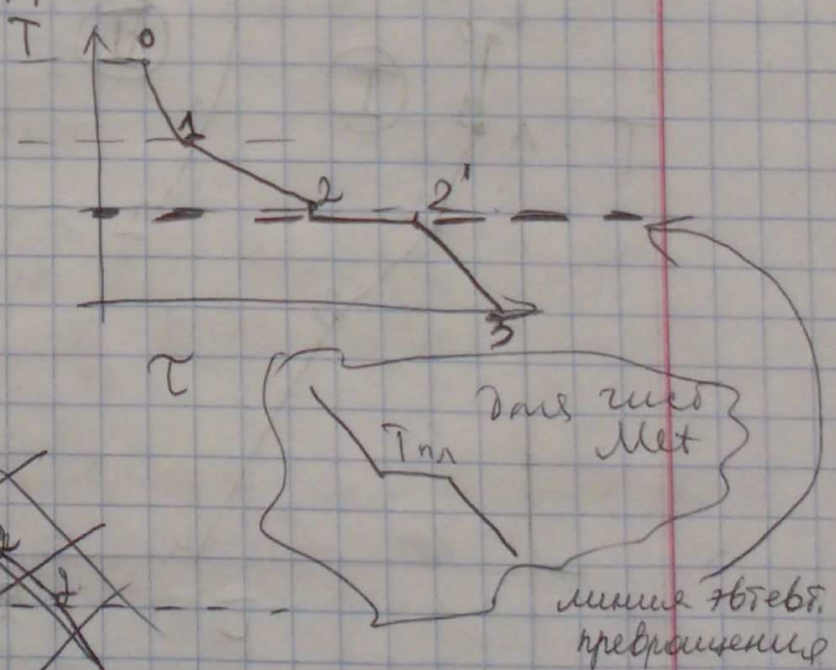
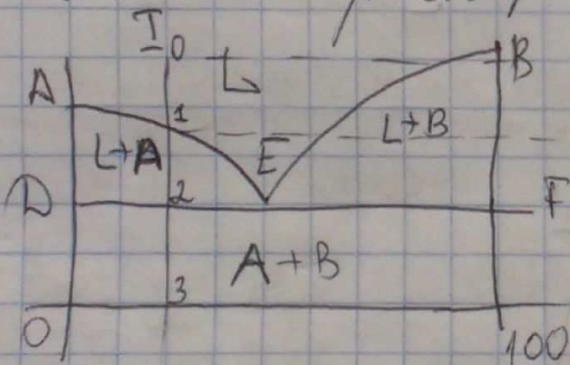
газовый состав $\neq$ струк. составу.

газовый состав везде одинаков - $L+B$

1) Нет раств. A и B

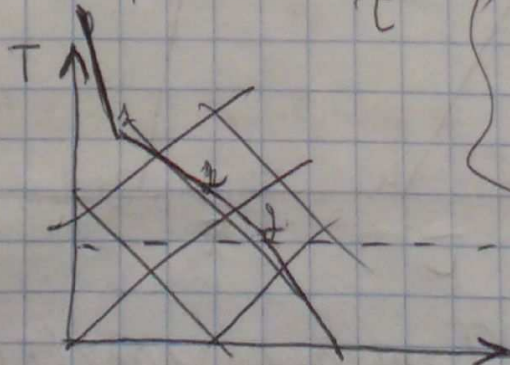
2) Частичное раствор. $A \in B$

19.10.2012

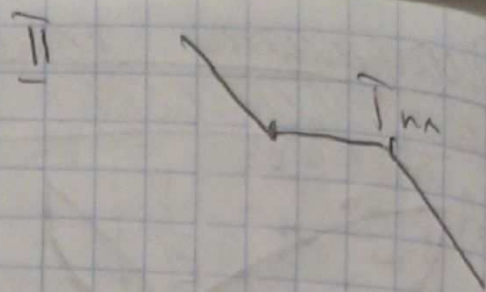
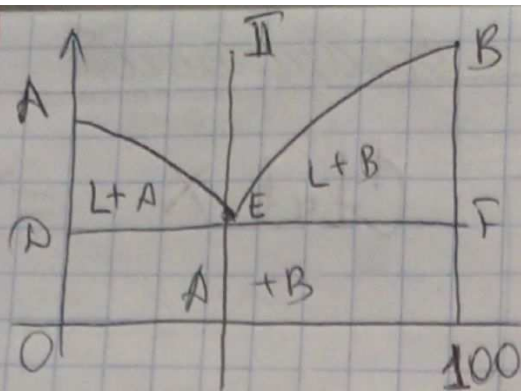


Кривые охлаждения

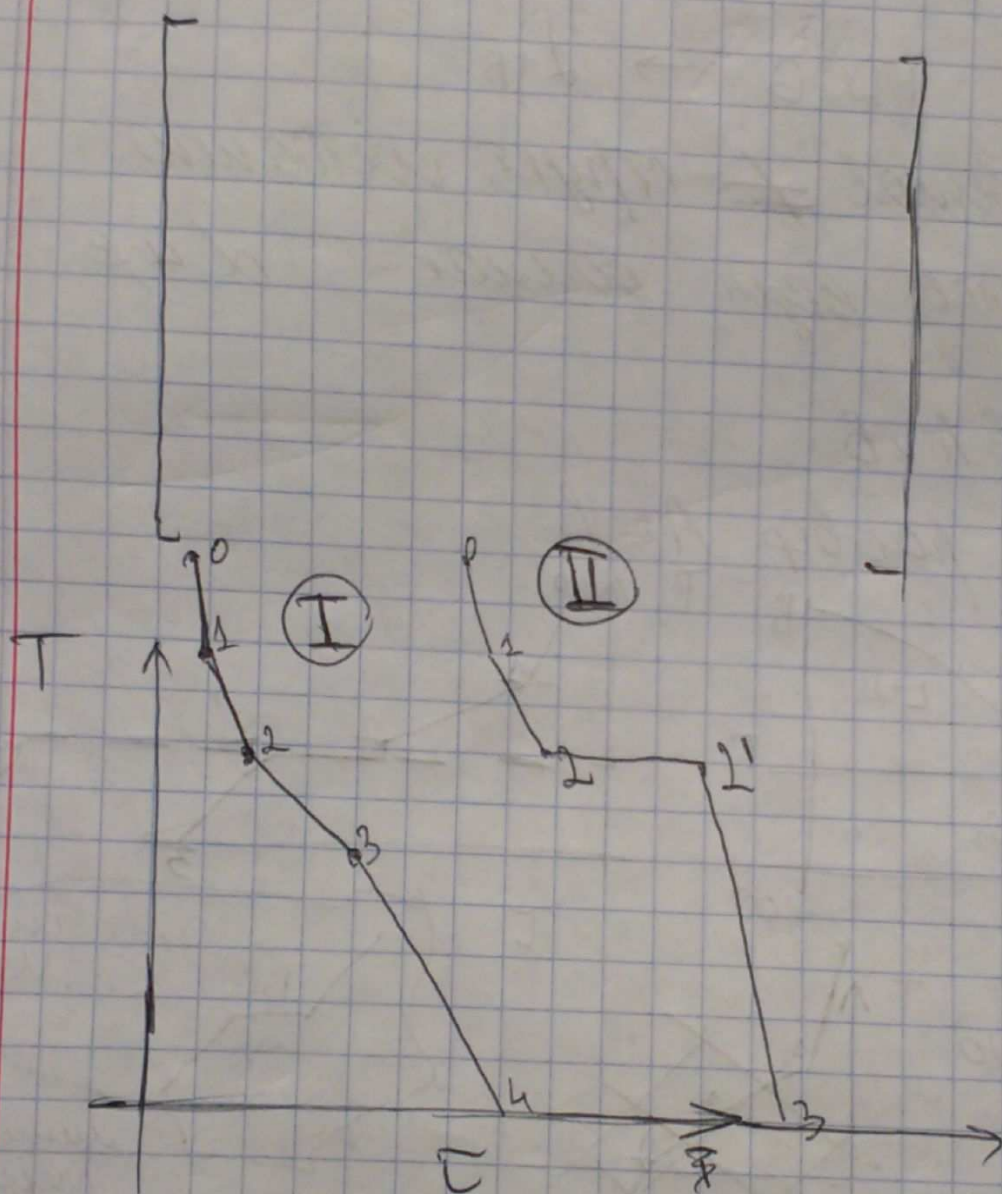
T-разрез



Охлажд. при поск. темпер. τ - время охлаждения



$\Rightarrow$ dT/dV

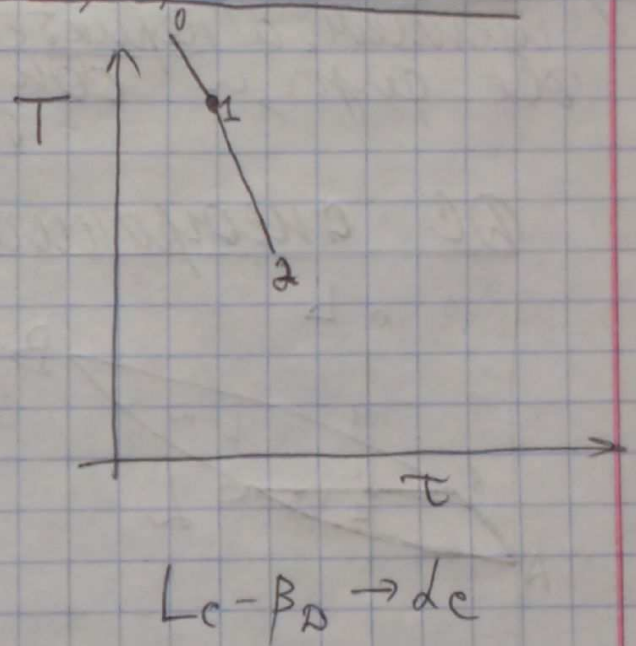
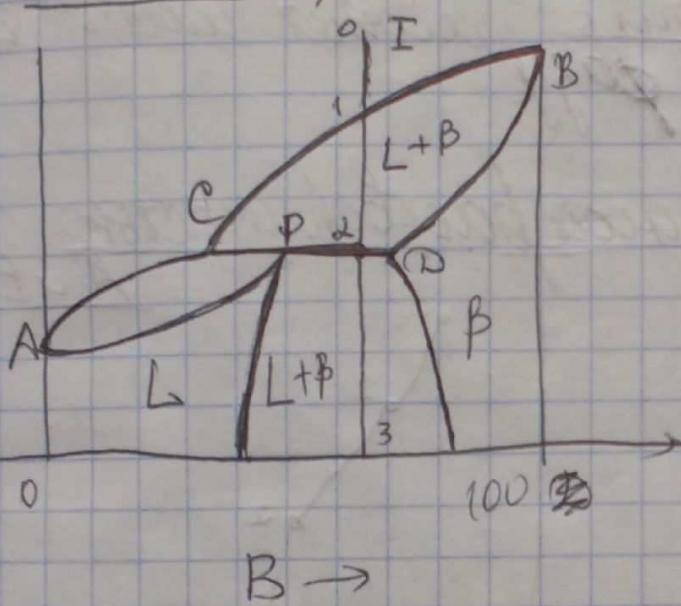


$T < T_3$

T_3 - предел растворимости компонента В в компоненте А.
 равновесный состав только 2 фазы L и B

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

ДС с перитектическим превращением



CPD - ~~перект~~ миним. перект. превраще.
P - T. перект.

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

Сходство прямой эвтектики и перитектики

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

Отличия

- 1) Эвтектика $H <$

2 фазы

перитектик $H + 1 \phi = 3 \phi$
 $L + \beta \rightarrow L$

(25)

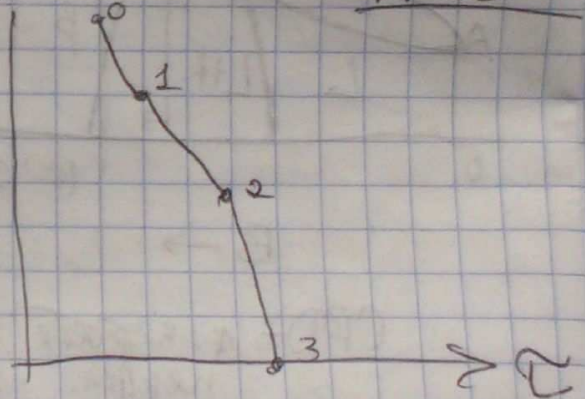
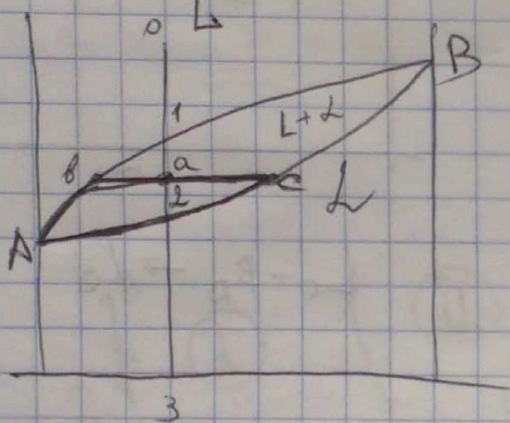
2) эвтектико - структурно верно сплав

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 компонентов A и B
можно образовать твердые растворы
с любой концентрацией

$$p = 1 \text{ атм}$$

Тип КР - одинаковый

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

$$\Delta T = \frac{T_1 - T_0}{T_0}$$

одна группа в псм

$$L_3 = C_3$$

$$L_0 = C_1$$

$$C_1 > C_3$$

26

AC, образующие химические соединения

Химическое соединение $A_n B_m$

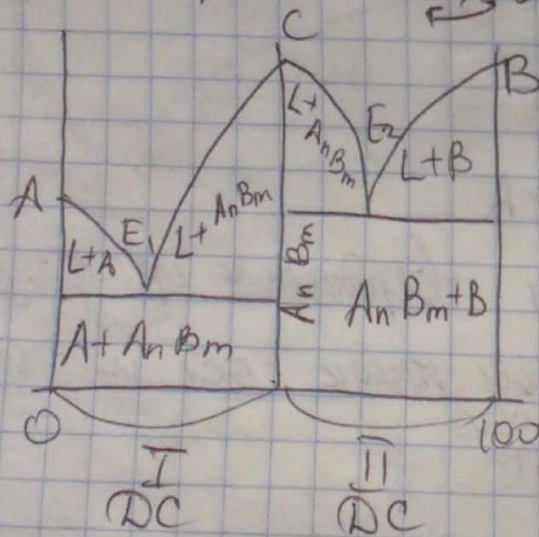
- узкая обл. гомогенности
- резкое отличие свойств A, B
- свой тип решеток
- свое темпер. плавления, отличающаяся от A, B

$$Ga = 29,6^\circ C \approx 600$$

Ga As

↓
1339

- свой тип связи (ковал, ионная)
- свое прочност, твердость H_v, σ_B



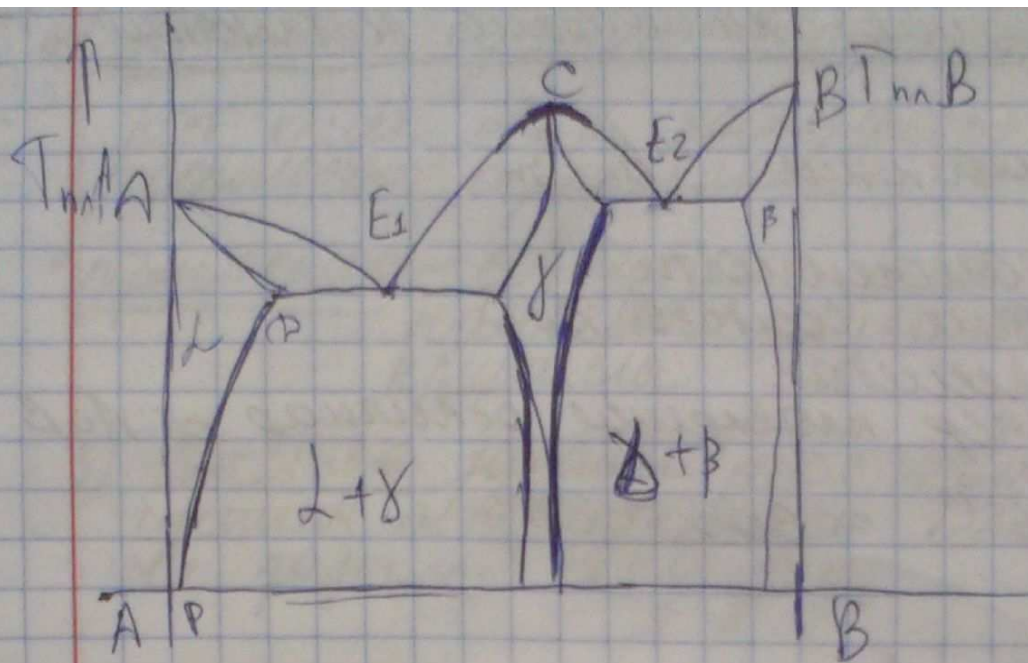
2 AC

устойчивое хим. соед.
при опред. заданной концентрации

AC с промежуточными фазами
f-отл. гомоген.

9.11.
2012

(27)



γ - раствор
осн

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

A, B - комп.

L, β , γ - фазы (соед-ие)

L - твердый раствор, $B \rightarrow A$

AEP миним. солимо - между твердыми и жидк. фазой

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

β - твердый раствор $A \rightarrow B$

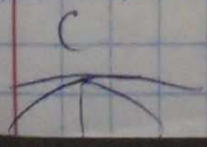
γ - промежут. фаза (хим. соед)

Каково кривизна пика в Т C



когда 2 касательные пересек, и образуют острый макс.

(28)



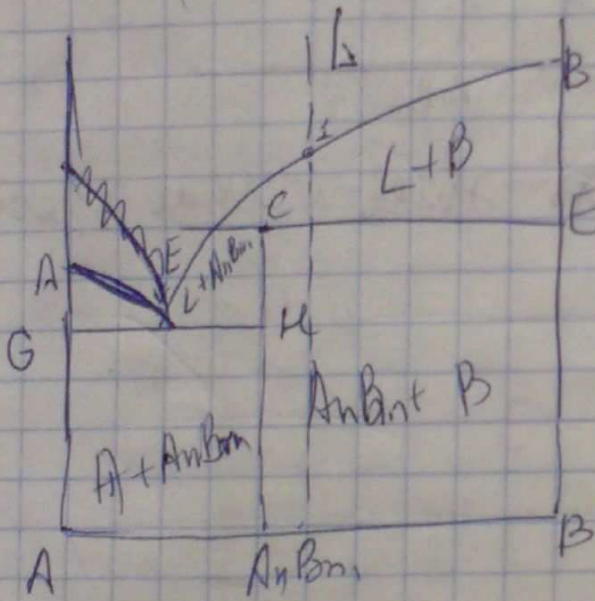
когда 2 касат. не образуют остр. угла, тогда макс. пологий

- 2) В нижней фазе, ссоединение распадается
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)



Андрей-Кеуер. еод.

ДКС - Ан В 207

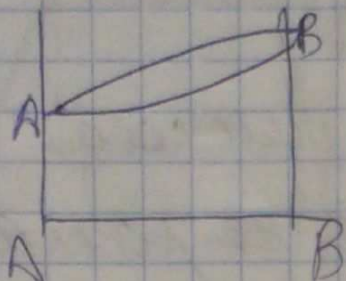
$\bar{I}_n A_0 P_{0m}$

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

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

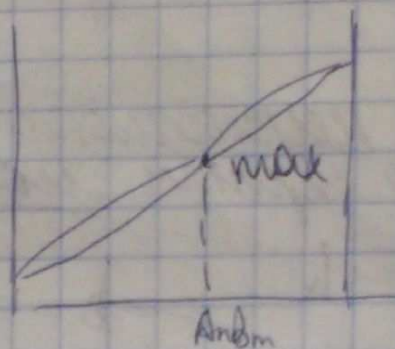
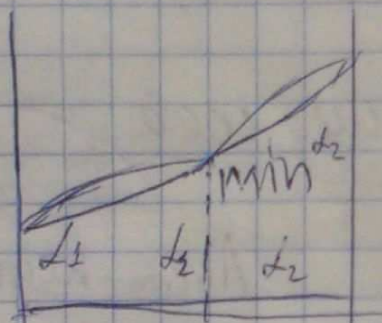
И ~~надежда~~ и ~~первое~~ ~~состояние~~ ~~несовершенство~~
и ~~идеализм~~ и ~~своеобразие~~

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



нашая вращная
 растворимость

- 1) КР одинак
- 2) размерный фактор ΔZ
- 3) в нем больше всего фазов



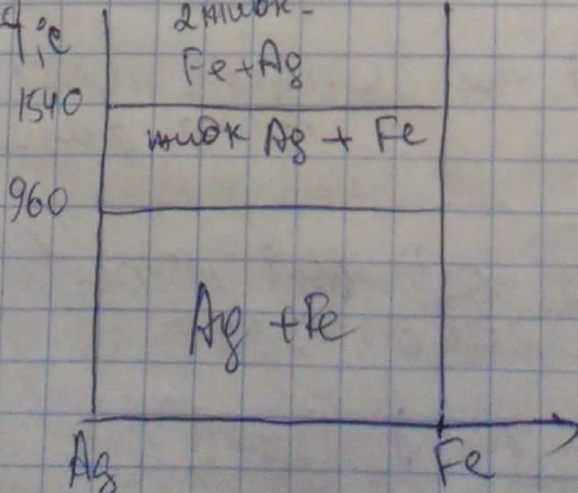
В этой диаграмме могут быть эвтектические процессы

Mi - Au

Ni - Pt

Co - Mo, Co - W

Ag - Fe

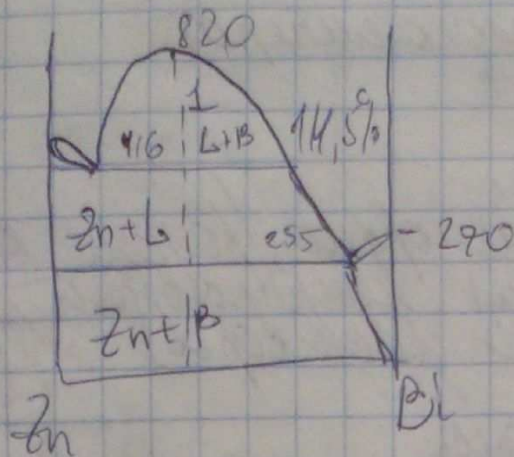


Al - Na

Cu - W

Cu - Mo

справ. растворимость в жидк. сост.
Zn-Bi



δ -ZnBi

Cu, Pb

Tl-Cr

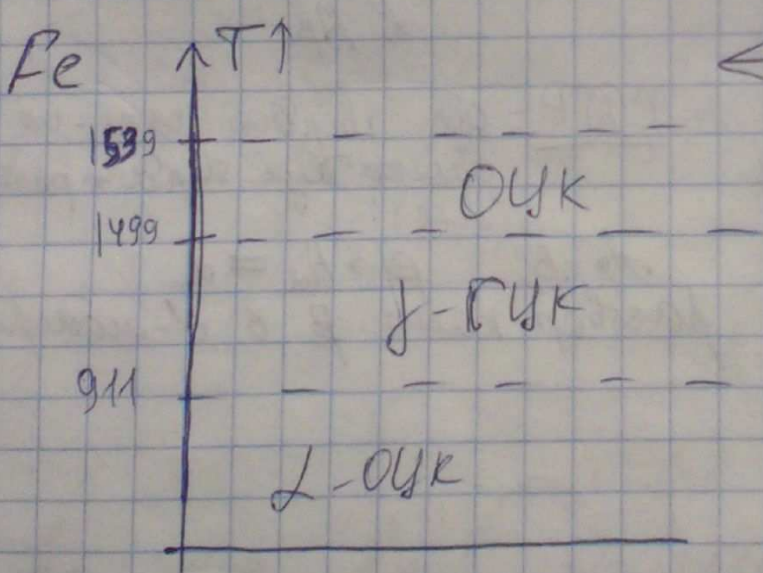
Pb-Zn

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)

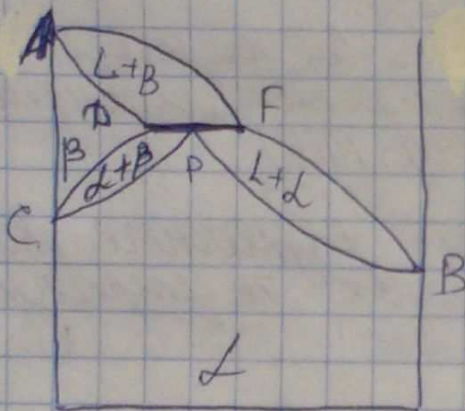
ис, взаимодействуя с ним, имеет полиморфное превращение

① A, A_β, A_B ; A_B - высококиперат.

B - не имеет превращ.

$A_\beta \rightleftharpoons B$ - не изоморфно, разные КР, не образ. непрерывной ряд твердых растворов

$A_\alpha - B$ - изоморфно



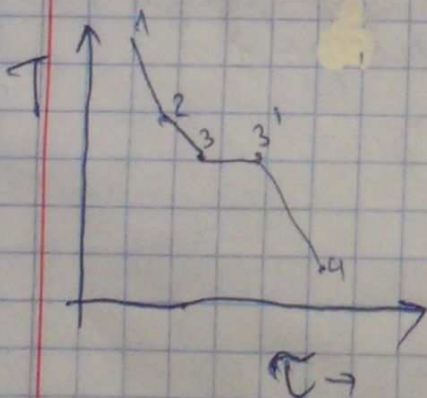
DPE - линии перитектического превращения

$A_\beta FB$ - ликвидус

$CA_\beta D$ - от твердого раствора основе комп B в A_β

CDP - от твердого состава, имеет два твердых раствора ($L+B$)

$A_\beta = B$; $B \rightarrow A_\alpha \Rightarrow L$
раствор комп. B в L -модификации

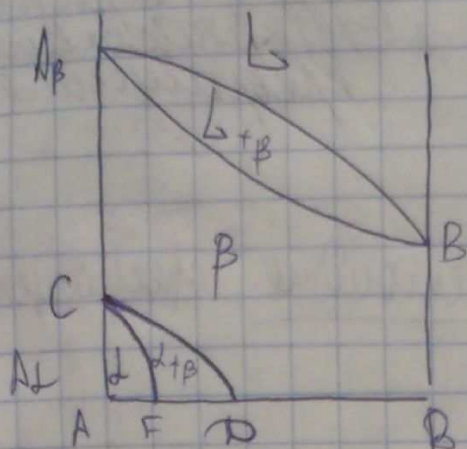


② A_α, A_β

B - не превращ.

A_β - изоморфно по отношению к B

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



C - точка в пиниторфном превращ.

ограниченная растворимость

CF - предельная растворим. B в A_2

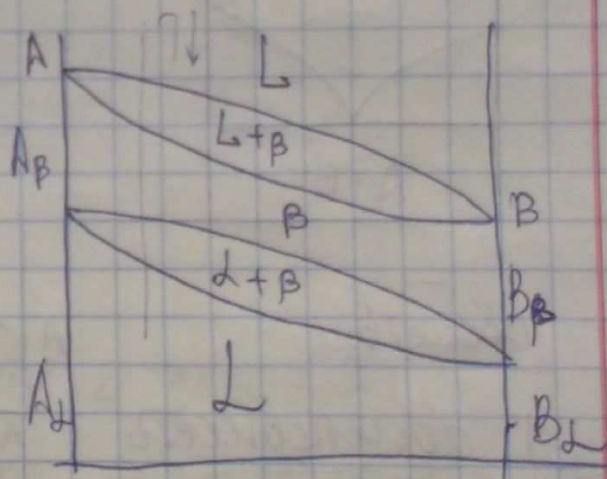
CFD - переходная обл.; F - т.в. раствора и на основе L, и на основе B

③ A_1, A_B
 A_2

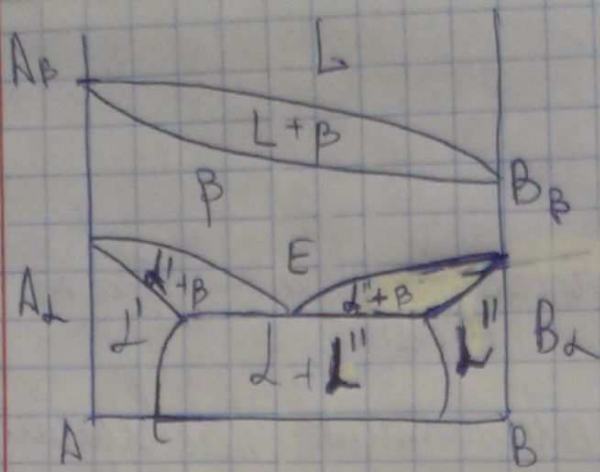
$B - B_B$
 B_2

компоненты
- ~~оба~~ имеют
модификации

A_B и B_B - изоморфно
 A_2 и B_2 - изоморфно



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



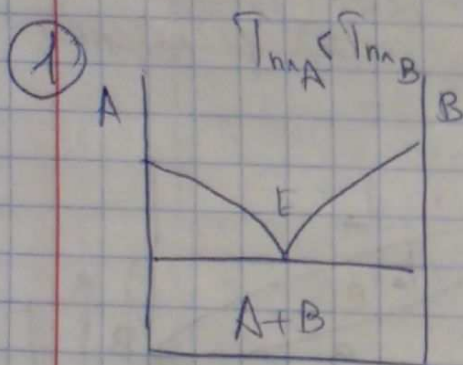
ограниченная раб.
вместимость друг в
друге с образов.
эвтектического
превращения

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

Эвтектическое превращение

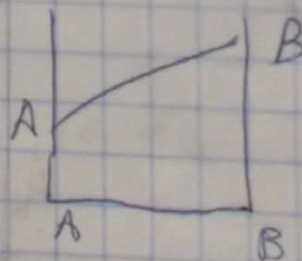
превращ. происх. не из жидкой фазы, а из
твёрдой

(Может быть и перитектическое превращение)

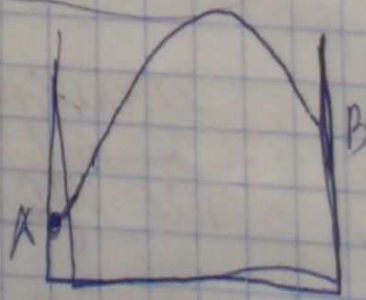
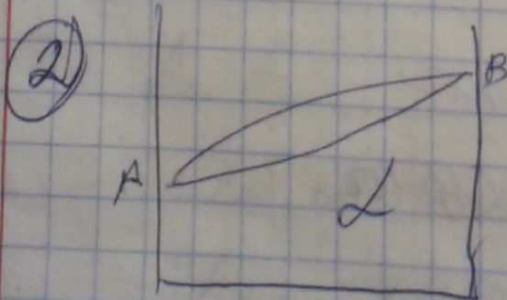


Свойства

аддитивность



смесь 2-х фаз



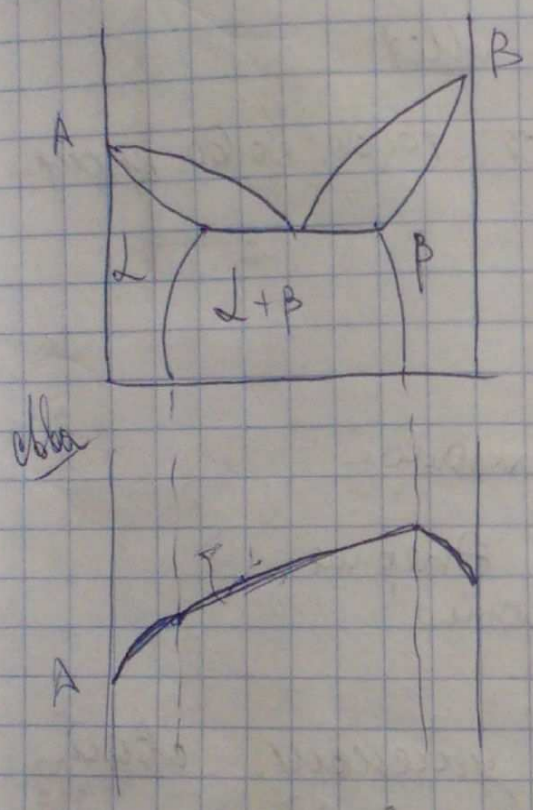
раствор

раствор

34

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

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



Кристаллизация мет и сплавов

7.12.
2012

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

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

— процесс превращ. в изв. и, ал. газ. фазы в кристаллическую (твердую), преим. фаз.

мирование крист. фазы сопровождается про-
вильной укладкой атомов / формированием кр.

- первичная кристаллизация
(переход из жидк., ам., газ. фазы в кристал)

- вторичная кристаллизация
(процесс, связ. с перекристаллизацией мет. в)
(связ. с полиморфным переходом)
(Zr)

Вывод: процесс крист. мет.

любой процесс всегда протекает тогда, когда произ-
водит

$$G = E - TS + pV$$

$$p \leq 10^4 \text{ ат}$$

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 тв.
удельный объем увелич
необходимое условие для кристаллизации $V \rightarrow$

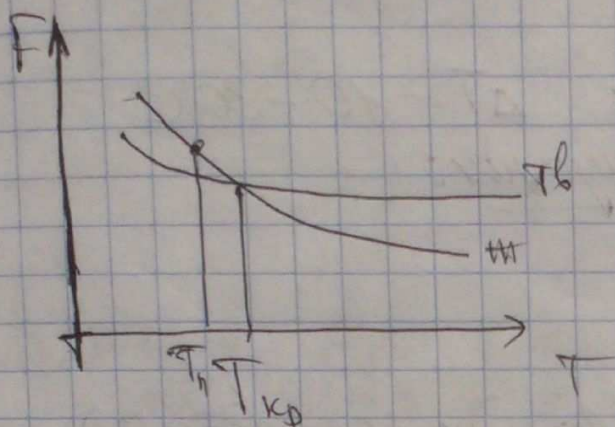
Si $\rightarrow$ жидк. $\rightarrow$ кристалл.

Для получения такого Si, $T_0 \rightarrow T_1 \rightarrow T$



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

но сущ. убер. объем - разрушается



с убер. T
своб. энергии ↓

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

$$T = T_{кр} \Rightarrow F_H = F_{Tb}$$

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

$$\Delta f = F_H - F_{Tb}$$

$$\Delta f = \frac{F_H - F_{Tb}}{V}$$

Чтобы процесс крист. прошел, надо переохладить

T_n - величина переохлаждения

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

$$T_{кр} - T_n = \Delta T$$

ΔT зависит от:

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

$$2) \Sigma C_i \downarrow$$

Met Sn Pb Cu Ni Fe
от чист

max ΔT 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 (=)

2) гетерогенный (X)

1. (=) за счет формирования зародков кристаллов
основного вещества

2 (X) - кристал-л, нуклеирующая примесью
атом, кот есть в вещ. либо вторичности
фазы

когда есть внешнее воздействие, то темп. ускор.

Теплота кристаллизации - то кол-во теплот, кот
(плавление) поглотит при плавлении

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

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

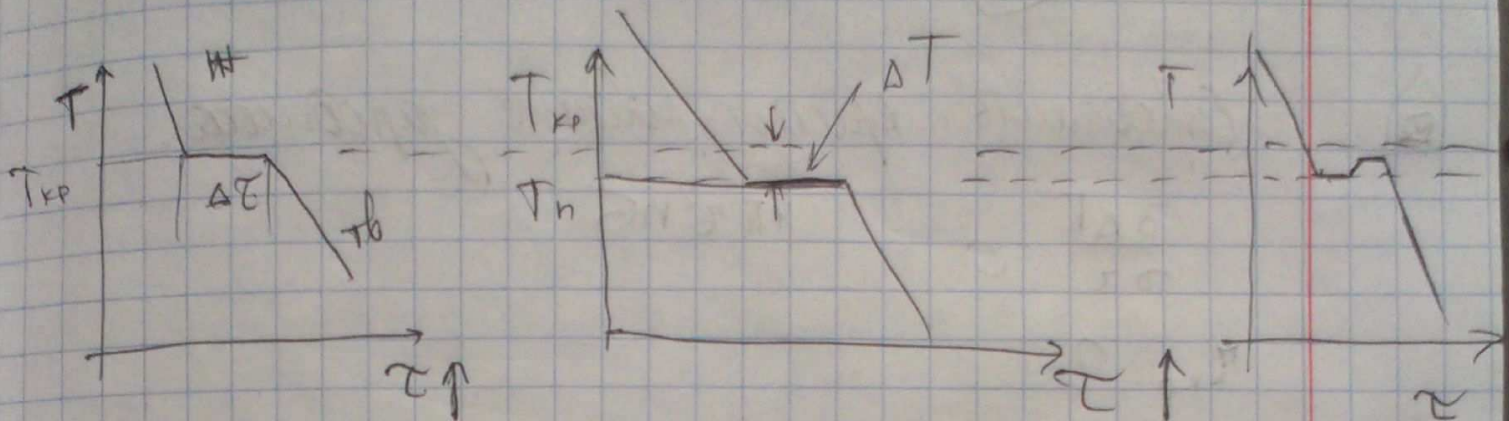
$$F_{\text{пл}} = F_{\text{тв}}$$

$$E_{\text{пл}} - E_{\text{тв}} = Q$$

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

$$Q = T_{кр} \Delta S$$

ΔS — перебои упрочнения



Изменение свободной энергии при кристаллизации, оно уменьшается

Если возникает объем тв. фазы, 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. фазы

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

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



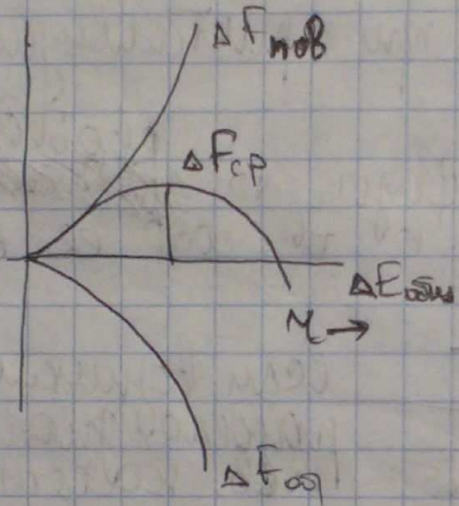
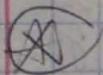
Определить критич. радиус зародыша.

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

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

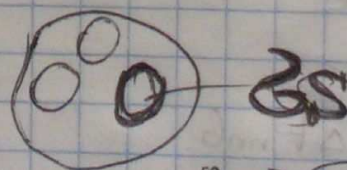
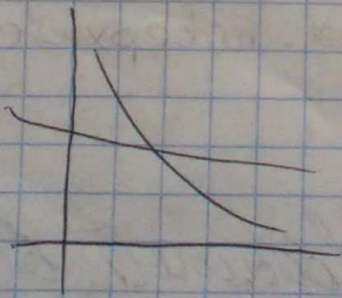
$r_{кр} = ?$

14.12.
2012



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

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

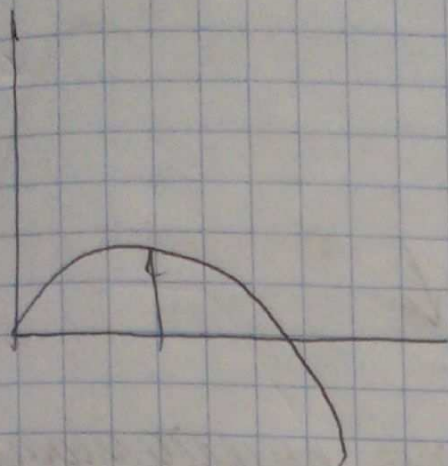


$n \rightarrow GS \rightarrow$

Если увеличивается число зародышей,
то возрастает и твердость тела

40

одно увелич. пов. энергии, другое уменьш.



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

$\chi_{кр} = ?$

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

$$\chi_{кр} = \frac{2G}{\Delta f}$$

$\Delta F_{кр}$ при $\chi_{кр}$

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

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

$$\Delta F_{кр} = \frac{1}{3} GS$$

энергия системы увеличена

при этом знач. свобод. энергии в целом может быть

меньше и процесс протекать при убыли свобод. энергии

и сист. (или кот. пох. в ТД) равновесии облад. свобод. (или внутр.) энергией

внутри сист. всегда наблюд. флуктуации энергии

утолок свобод. энергии в сист. компенсирует флуктуации

Как вычисл. не величину радиуса предельно
сплохов? $\chi_{кр} > \text{пересохл.}$ $\chi_{кр} < \text{крит. радиус}$ (41)

Будет ли меньше равное значение

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

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

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

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

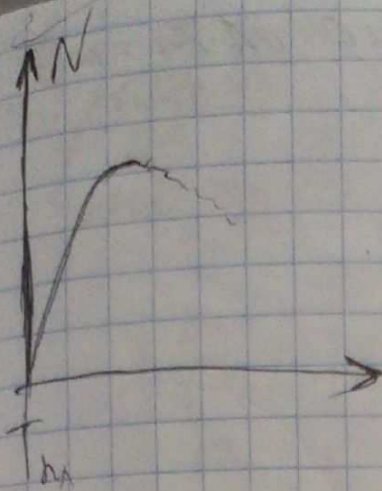
t — время
 $\downarrow$ — объем

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

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

однако влияние c — сильнее, чем N

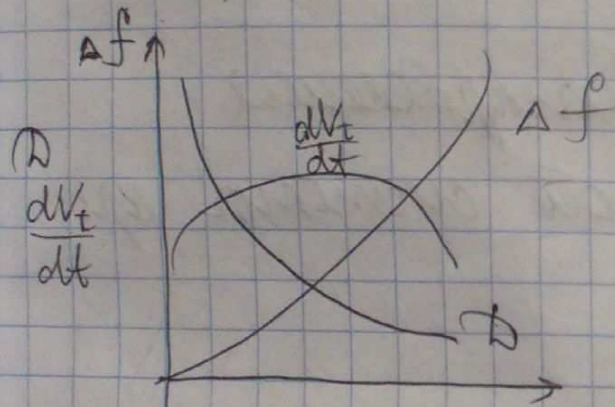
$$d \approx 1.1 \left(\frac{c}{N} \right)^{3/4}$$



C, N завис. от ΔT
 Чем больше переохлаждение
 тем больше величина
 скорости кристал.

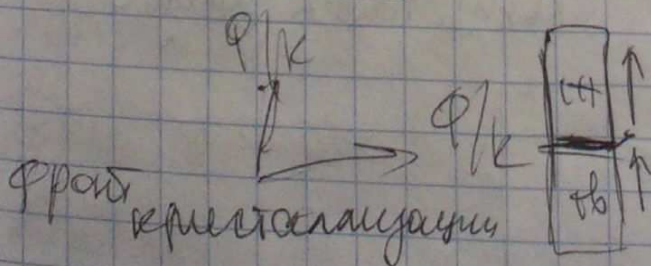
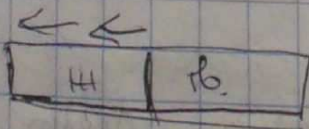


коэф. диф. в жидкой фазе



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

Направленная кристаллизация



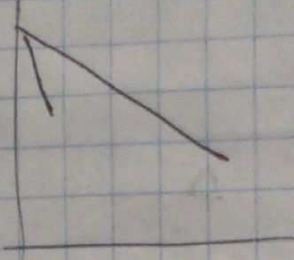
Процесс, связ. с перемещ. плоской границы раздела
 н-рб. фазов. вдоль опред. кристаллограф. напр

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

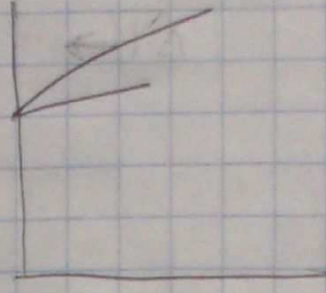
$$K_0 = \frac{C_S}{C_L}$$

в ТВ
ТЖ.

$K_0 > 1$



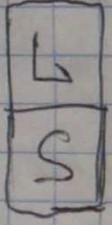
$K_0 < 1$



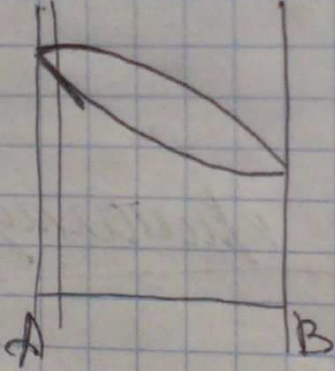
21.12.

2012

Равновесный коэф. распределения
- характ. величина бинарной системы при
кристаллизации



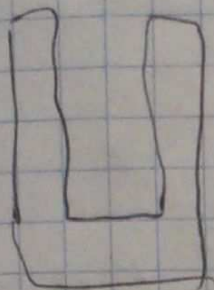
Q/λ



конц. фаз

Зу лекция 11
не скань!!
Возвращайтесь
у Асень!!!
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.

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

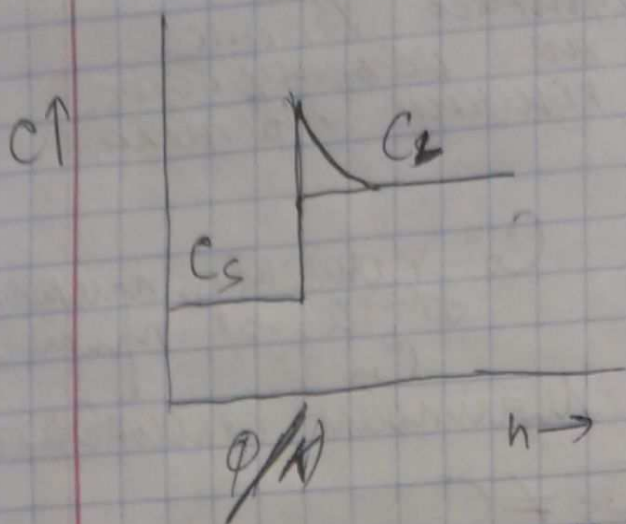
$$\left. \begin{array}{l} C_L = C_0 \\ C_S = X_1 \end{array} \right\} \quad X > C_0$$

Концентр. в фазе = $C_S = K_0 C_0$

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

~~Важно~~ $V \rightarrow 0$

$D \rightarrow$ 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

Ковд, чтобы правильно дифпроцесс

Перед ФК возникает следствием приме
 концы жид.

Если $k_0 < 1$, то будут объедин примесей
 и-то

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

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

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

δ — велич. — обн. / разн. зон
 $\frac{v\delta}{D}$ — коэф. диффузии в яньюфаз
 $\frac{v\delta}{D}$ — привед. скорость крист
 если $\frac{v\delta}{D} \rightarrow 0$, то $k_{eff} \rightarrow k_{равнов.}$

За этот участок надо пройти 1 мм / час

$$W, Mo \sim \frac{мм}{мин}$$

Факторы влияющие на равнов. коэф. распред.

1) т.д. св-ва сист-ы АВ

Температура, теплота смешения, энтропия смешения
 теплота растворения

2) кинетика процесса по ФК
 измен. δ

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

Метод определения равн. коэф. перераспр.

1) графический (из ДС)
(величина соответствует площади под кривой)

характеризует идеальность поведения

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

K_0 — пред. скор. разл. сист