

Литература

1. Тулеев. "Металловедение"
М. 1977.
2. Конн. т. 1, 2, 3 "Физическое металловедение"
3. Мортон К.С. и др. "Основы физики металлов".
т. 1, 2
4. Арзамасов изр. "Материаловедение"
5. Шульц "Металлофизика"

Ковтун Геннадий Прокопьевич
050 590 46 27

2.09.2011
пятница

лекция проф. Ковтун

Материаловедение — наука, изучающая
структуру и св-ва металлов и
устанавливающая связь между состо-
вом, строен. и ~~св-в~~ структурой металлов.

Структура — строение, дефекты

М-дение : теоретическое 1)
технологическое 2)

1) Т. М. $\rightarrow$ металлофизика
 $\rightarrow$ металлография

Металлофиз. кс : 1) электронное
строение м-ов

2) Изучение св-в М₀ (сверхпроводящие металлы)
квантовые дефекты.

3) Св-ва М₀ под воздействием внешних факт.
пов. и

Металлография: обычная, рентгеновская

2) Методы обработки М₀ и определение
их св-в.

История

Золотой
Бронзовый (медь + олово) · век
Железный · век

1800 г. 0,5 млн. тонн / год
1995 г. 100 млн. тонн / год



80%

- легкие (Be, Mg, Al, Ti)
- легкоплавкие (Hg, Ga, Sn, Pb, Zn и др)
- тугоплавкие (~~Mn~~, Mo, Ta, Nb, Re) и др)
↑ 1600°C
- благородные (Au, Ag, Pt и др)
- щелочноземельные (Li, K, Na)
- уранов (U, Th, Ra)
- радиоактивные Me (G, P, Nd)

Драгоценные металлы
Au, Ag, Pt

Признаки: блеск
Me теплопроводность
деформация

Электронные свойства Me

Ч.ре кв. числа: ал. кв.г., метал. кв.г.,
метал. лонгони.

под оболочки s, p, d, f
 кол-во e^- , $1, 3, 5, 7$
 $2, 6, 10, 14$

простые d, f
 переходные $d \rightarrow s, p$ и т.д.

Металлы

простой Cu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
 Fe ... $3d^6 4s^2$

Крист. решетка - упорядоч. расположение атомов в пространстве.

Элементарная ячейка - мин. число атомов, умножая-
 уюй которых в пространстве можно воспроизвести крист. решетку.

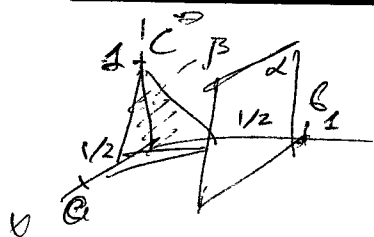
a, b, c] величины необход. для описания
 α, β, γ] ~~этих~~

7 систем 14 типов кристал. решеток.

ОЦК, ГЦК, ППУ.

Индексы Миллера $\sim \frac{1}{a}, \frac{1}{b}, \frac{1}{c}$

↑ индексы плоскостей и кристал. направлений
 отрицательные величины обратны пропорциональным a, b, c



$(0, 0, 1)$ ии. α

$(1, 2, 2)$ ии. β

Координатное число $ОЦК - 8$

$ГЦК, ГПУ - 12$

число, близкое к соседям.

Коэффициент упаковки - сколько атомов в элементарном объеме

$ОЦК - 0,68$
 $ГЦК, ГПУ - 0,742$

Поры тетраэдрические (4)

Октаэдрические (6)

Радиус по $r_T = 0,22 R$

$r_o = 0,41 R$ R - атомный радиус

Дефекты вызв. в металлах

- точечные (размер $\sim a$)
- линейный
- поверхностный
- объемный

Почечной : вакансии (по
внедренный атом (по Мом
или))

Линейной : дислокации.

9.09.2021

Физика

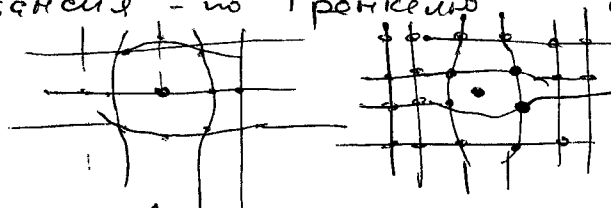
лекция Ковтун Г.П.

Поликристаллы — кристаллы сост из нескольких зерен

Дефекты (продолжение)

Почечные : в междоузлии может попасть свой атом или чужой (Fe, O)

Вакансия и по Френкелю относится к устойчивым дефектам



Устойчивые дефекты — субмикронные — свободная энергия системы у них мала

$$F = \underbrace{21}_{\text{свободная эн-я}} - \underbrace{FS}_{\text{вн. энергия}} \rightarrow \text{минимизация}$$

$$n \sim e^{-E_v / kT}, \quad \text{где } E_v - \text{энергия активации вакансии}$$

для Cu (медь)

300 K

$\sim 10^{-13}$ атомов / атом, плотность вакансий

1000 K

$\sim 4 \cdot 10^{-3} \%$

1356 K

$\sim 6 \cdot 10^{-2} \%$ (т.е. 1 вакансия на 10^4 атомов Cu)

1) С повыш. темп плотность вакансий возрастает

— Вакансии определяют механич. хар-ки металлов
— электрофизические

самодиффузия атомов.
стекание, порошкообразн.

Дислокация — результат нарушения
правильности чередования
плоскостей в кристалле.

Дислокации → линейные
→ винтовые

Линейные дислокации — в кристалле воз-
никает (истекает) $b \perp L$
линия в полуплоскости.
Различают згю, радиус дислокации.

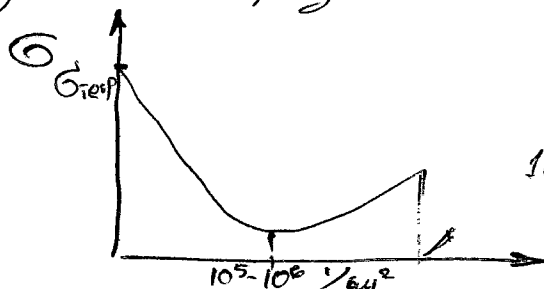
Винтовые дислокации — искажение расколо-
тсния атомов в
месте перехода с одной плоскости
в другую. $b \parallel L$

Вектор Бюргерса. — $\oint$ — не
разно. контур $\rightarrow$ отрезок, замыкающий
вокруг дислокации контурирующей ??

Дислокации определяет мех. св-ва металлов.

Любая пластическая деформация приводит
к зарождению и размножению дислокаций.

прочность
кристалла



$10^{-12} - 10^{-13} \frac{1}{\text{см}^2}$

плотность
дислокаций

Теор. прочность кристалла — прочность межд.
плоскостей для разрыва атомных связей

$$\sigma_{теор} \sim (0,1 \div 0,15) E$$

$$\sigma \sim E \epsilon$$

При деформации происходит скользящие плоскостей относительно друг друга.

В рез-те взаимодействия дислокаций происходит сдвиговая деформация.

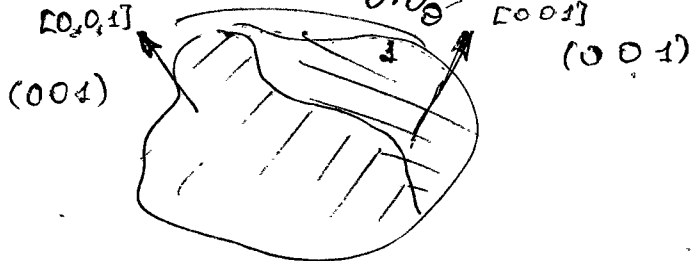


$$d \ll b$$

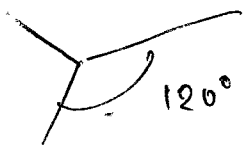
$$d \sim 10 \text{ карг. морг}$$

Поверхностные дефекты — полигонизм линий меньше длины и ширины.

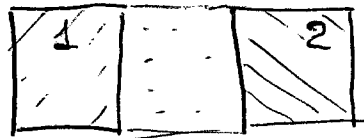
Пример: граница зёрен. — обладает свойствами поверхности двух кристаллов, разориентированных друг относительно друга



Угол разориентации между зёрнами.



Максимальный угол разориентации. мин. поверхностной энергии.



1) - аморфное сост.
нет дальнего порядка,
есть только ближн.

$\theta \sim 1^\circ \quad \theta \sim n \cdot 10^\circ$ СТЕКЛО-

- аморф.
сост. блук

2) модель решетчатого сопряжения

$$\theta \rightarrow n \cdot 10^\circ$$

$$\theta \sim 1^\circ$$

θ - угол разориентации : b - вектор Бюргерса

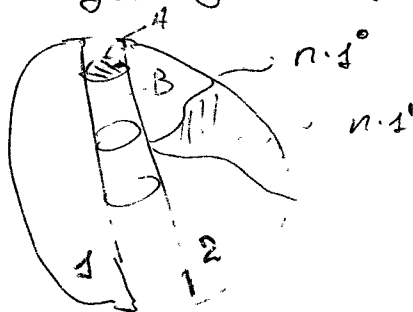
h - расстояние между дислокациями

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

при $\theta \sim 1^\circ \quad \theta = \frac{b}{h}$

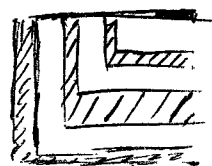
близко
к размеру
решетки

Выход дислокаций на поверхность зерне



Структура Ме:

Зерно $n \cdot 10^\circ$ $\rightarrow$ блоки $n \cdot 1^\circ$ $\rightarrow$ субблоки $\sim n \cdot 1'$



16.09.2011

пятица

На поверхности зерна есть поверхность

повыш. плотность упаковки, за счет нарушения регулярности реш. структуры

$$d \sim 10^{-8} \text{ см}^2 \quad \left(\begin{array}{c} A \\ B \end{array} \right) \quad 10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}^2$$

T_{gr}

1. Диффузия —

перемещение A_z по Si в электровакууме (в вакууме)

Диффузия на границе зерна происходит в мизерной степени в вакууме (в вакууме)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{— коэффициент диффузии}$$

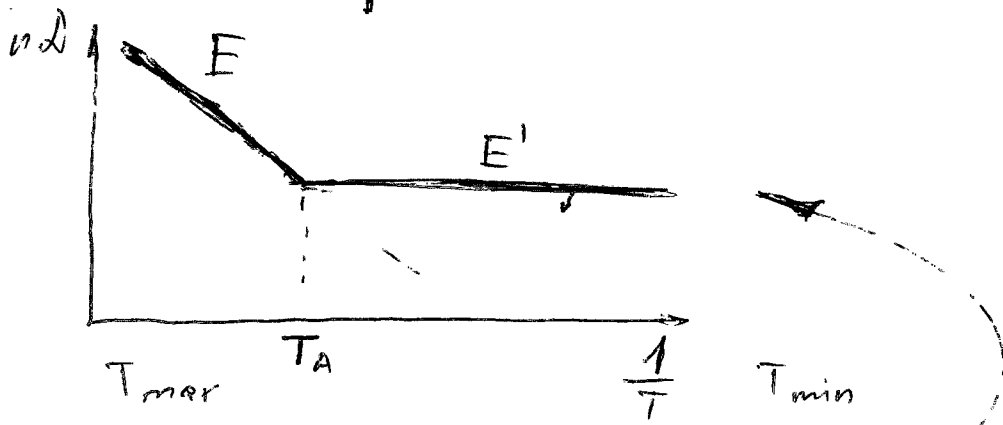
$$[D] = \text{см}^2/\text{сек}$$

Сравнивая $D_{gr} / D_{vol} \sim 10^5$ $E_{gr} < E_{vol}$

по границе по объему

E — энергия активации

$$\ln D \sim \frac{1}{T}$$



Самодиффузия Zn

$$T_A \sim (0,6-0,7) T_{\text{пл}}(\text{Zn})$$

$$\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}} \text{ (до } 1200^\circ\text{C)}$$

$$\delta \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$$

$$E'/E \sim 0,4-0,8$$

$$D'/D \sim 10^3-10^5$$

Граница зёрен - мех-е св-во Ме: граница зёрен имеет вид мех-е св-во.

Разрушение Ме:

- трещины кристаллитов (по зёрну)

- мех кристаллитов по границе зёрна
а) низкие т-ры -- низкотемпературное разрушение

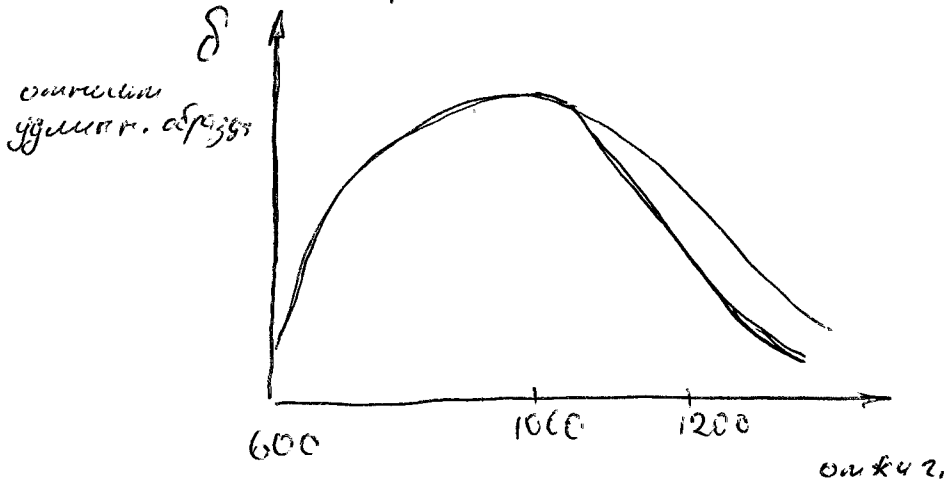
- сорбционные св-ва
(адсорбция)
(сорбция)

Углерод активный 10^{10} Избегать деа-
нт в вакууме - углерод не пропускает з-ра
или в деа-кислород

Воды, нитриды, карбиды

не графитиз-
зерен - > ф.ч.

металл приносят.



Диаграммы состояния Металлов

Def: Даны известные сист ~~Металлов~~ двухкомпонентной системы - графич. изображ. фазового состояния системы в зависимости от температуры и концентрации.

Равновесие - состояние системы
 с наименьшей свободной энергией.

$$G = U - TS + PV$$

полная энергия H

$$P = 1 \text{ атм}$$

(const)

$$F = U - TS$$

Фаза - термодинамическое равновесие
 системы вещества с окружающе-

й средой. Фаза - это состояние системы, в котором
 термодинамические свойства не зависят от других

— структурная часть системы,

отделяемая от др. частей или границей
 раздела, переход через который происходит скачком.

Правило фаз Гиббса (закон Гиббса)

зависит от общ. энтальпии

— установка, которая позволяет узнать, сколько фаз может сосуществовать в равновесии

$$F = K - f + 2$$

металл - металл
 Me - углерод
 Me - неметалл.

Число степеней свободы — число внешних и внутренних факторов, кот. можно изменить без изменения сути фаз в системе. $(T, P) + \text{Концентрация}$
 t-ра. давл. 20% по 80%

при $P = 1 \text{ атм.}$

$$n = K - f + 1$$

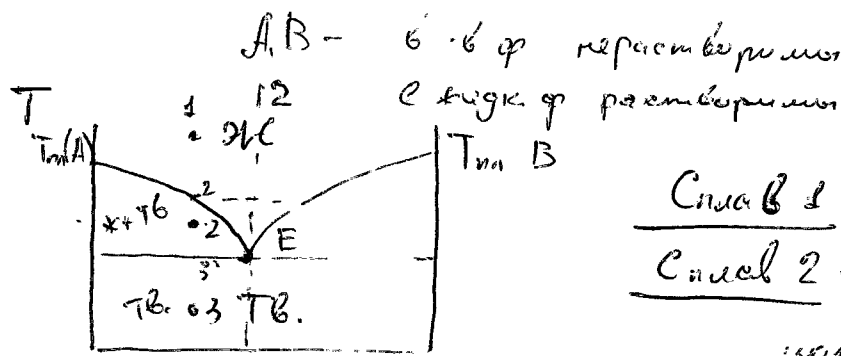
нет фазовых $n = 0$
 не изменяется

— можно не менять температуру

Вода (H_2O): $K = 1$
 $f = 2$ (измен. раз. максимум)

металл - металл $K = 2$ $f = 3$ Au-Ag

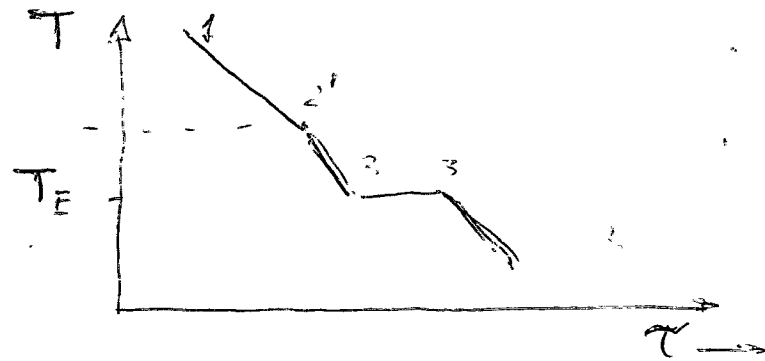
Диаграмма I рода A, B



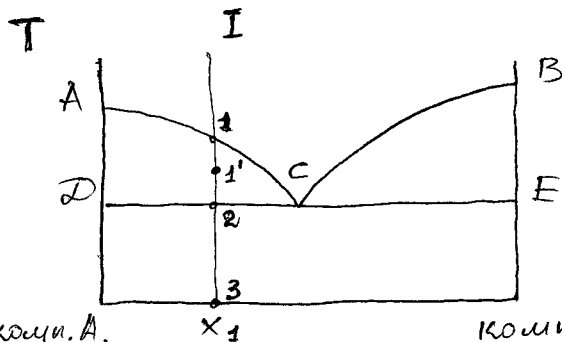
Сплав 1
Сплав 2 — сплав
 эвтектич.
 не превращается

A C (концентрация) B

Получение кривых охлаждения - изу 7с



T_E — точка эвтектического превращения
(температура, ниже которой не может быть
ни одна смесь жидкого и твердого вещества)



лекция Ковтун Г.П.

23.09.2011
пятница

ACB — линия liquidus
DCE — — — solidus

ком. А 100% $\rightarrow$ компонента В 100%

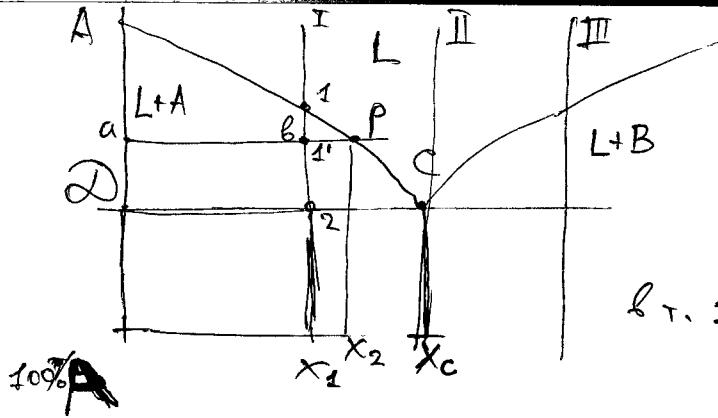
$\xrightarrow{C}$ В

Практически
всегда — компо-
ненты в какой-то
доле растворяются друг в друге

0,001% А в В

Граничная планка растворимости А в В

Концентрация (C) — относительное содержание
компонента 1 в компоненте 2



в т. 1' (компонент B) $C \rightarrow X_2$

Количественное содержание сп-а правильно рассчитывается

$$\frac{Q_{жс}}{Q_{тс}} = \frac{L_{1'}}{A} = \frac{ab}{BP}$$

между т. 2 и 3 содерж. твердую фазу A+B
т. C - :

Эвтектика — механическая смесь двух кристаллов, с концентрацией A, B в т. C.

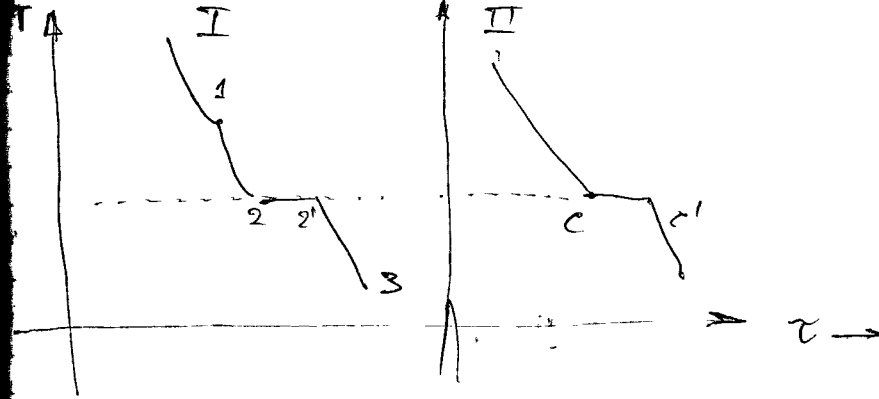
— механизм
продукт совместного
роста тонкоразветвленных
дендритов.

— сплав, образованный совместной кристаллизацией двух компонентов

то структура эвтектики:

1) вещество сост. из 2-х кристаллов

2) $T_{сп} = const$



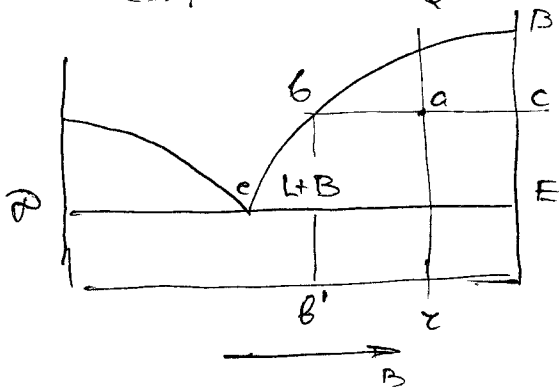
x_c - сплав эвтективеский.

до $\overline{DC}$ доэвтективеский

к. ABED 1) фазовый состав (A и B)

2) Структурное состояние: наличие компонент A, наличие B, (A+B) - эвтектика

Правило отрезков (пр. рычага)



$Q <$

x - тв. часть
 $1-x$ - жидк. часть

τ - концентрация
сплава Q

содержание к.А в сплаве Q = $1-\tau$

$$\text{в т.ч. к.А : } (1-x)(1-b') = (1-\tau) \Rightarrow x = \frac{\tau - b'}{1 - b'} = \frac{ab}{bc}$$

доля к.А. в тв. фазе.

масса
фаза $1-x = \frac{ac}{bc}$

$$\frac{Q_{тв}}{Q_{ж}} = \frac{ab}{ac}$$

Кол-во тв. и ж. фаз
обратно пропорциональны
отрезкам

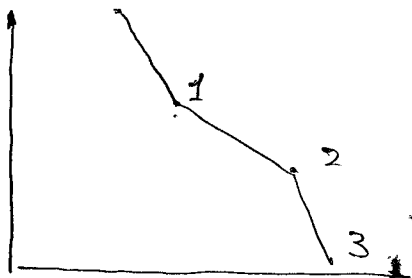
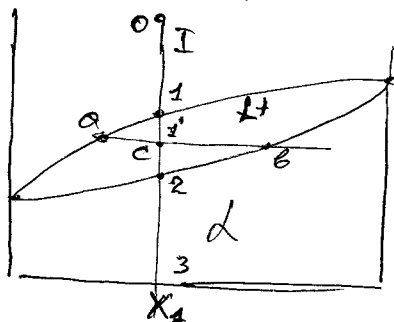


Диаграмма состояний II рода

ДС II рода — компоненты А и В — полностью
растворимы друг в друге.

Т

"сигара"



т. 1. Сплав на основе компон. А

т. 1' состав: L+d

компонент L — X₂
d — X₃

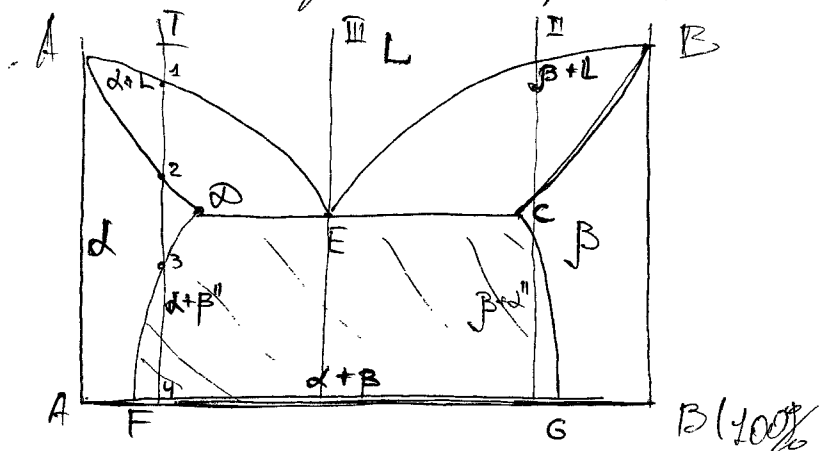
$$\frac{1b}{x} = \frac{ac}{cb}$$

2-3 твердый раствор d

Сплавы, образующие твердые растворы, кристаллизуются в интервале температур

Эвтектический сплав кристаллизуется при одной температуре

Диаграмма состояния III рода —
— с ограниченной растворимостью в тв. сост.



1-2: Фазы сплава на основе комп. А.

3-4: Выделение из фазы α кристаллов фазы β''
(вторичная фаза β'')

Вторичные кристаллы — выделяются из тв. фазы

III (L + β) необходимо разложить
фазовой и структурн. состав

фазовый состав: 2 (L + β).

структурный состав: а) $\alpha + \beta$ — этикетки —
связь микроструктуры
кристаллы

б) α, β'' в) $\beta + \alpha''$

$L_E \rightarrow$ образует две новых фазы

$L_E \rightarrow \alpha_D + \beta_C$ ($L \rightarrow \alpha + \beta$)

Этикетки превращаются — когда из жидкости опред.

концентрации образуются две новые фазы.

т. Е

$$n=0$$

(инвариантное состояние)

$$n = K - \phi + 1$$

$$K=6, \phi=4, f=3$$



одновременно

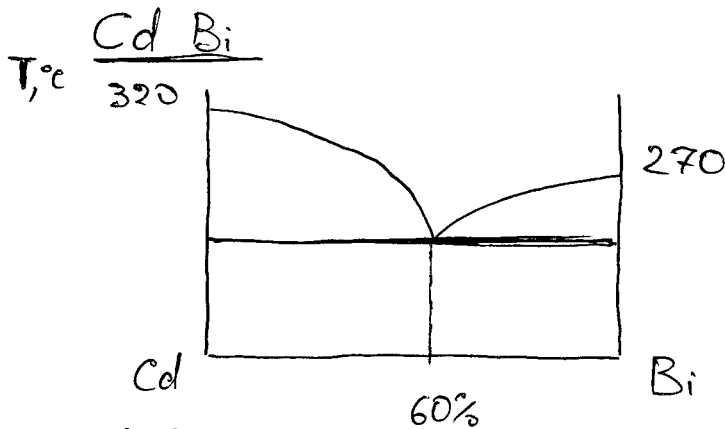
существует жидкость + 2 тв. фазы

лекция Ковтун Г.П.

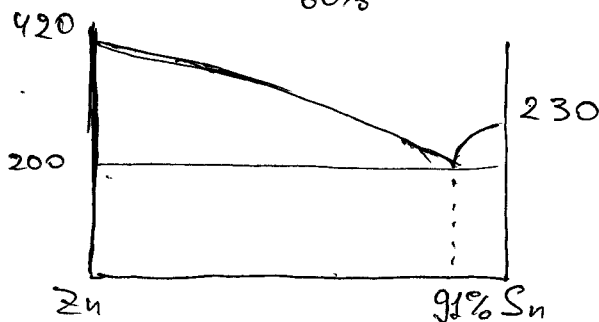
Эвтектика образующ. фазы.

Эвтект. сост.

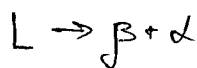
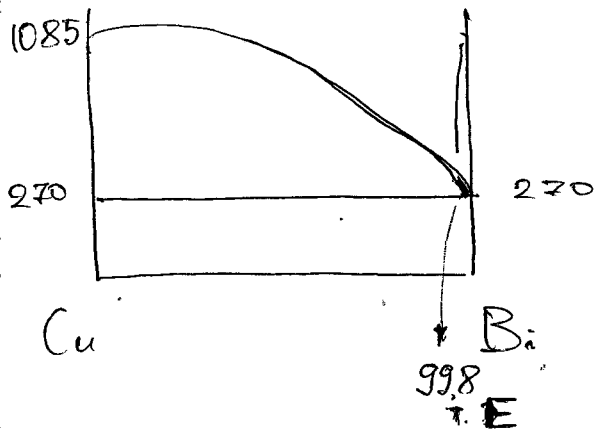
if $T_{ин. A \text{ и } B}$ близки, то $E = \text{пер. DC}$



$$T_{ин. A} > T_{ин. B}$$

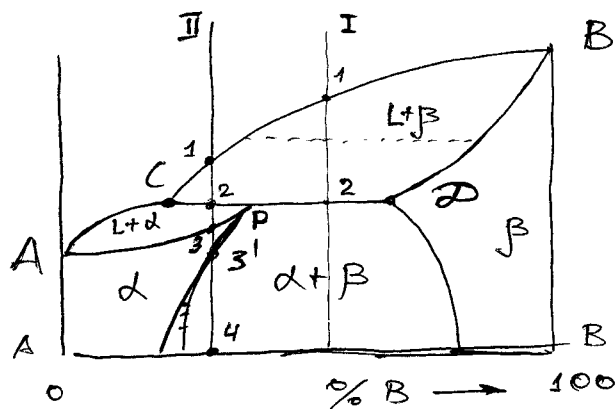


$$T_{ин. E} \rightarrow \text{сгвнз}$$

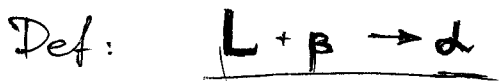


Трёх фазное состояние характерно для диаграмм перитектикой

CD - линия перитектики



β - тв. раствор на основе компонента B



Общ. запись перитектики

Жидкость и тв. фазы в процессе взаимодействия формируют новую твердую фазу.

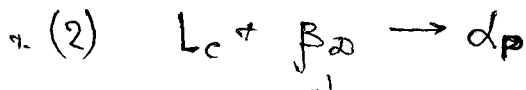
I Смесь

CDB

|

C_L по линии CB

C_β по линии BD



CD - линия перифтектитического превращения

$$\frac{V_P}{V_L} = \frac{\text{кол-во } \beta D}{\text{кол-во } L_c} = \frac{2C}{2D} \approx \frac{2}{1} \quad \text{(правило рычага)}$$

II сигнал

Понятая т-р, получили: отрезок (2-3)

(2-3): L

(3-3') L

(3'-4): $L + \beta''$

вторичные кристаллы β -фазы из кристаллов α

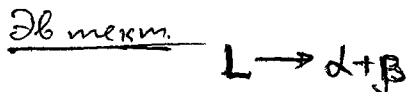
в т. 2 происходит перифтектитическая реакция

βD

αP

L_c

~~В~~ В Отличие эвтектического и перитектического превращений



мелкодисперсн. смесь жидкостей
образована

одновременны и взаимны (кооперат.) акт. фаз α, β

1. Одновр. $\rightarrow$ хар-н. эвтектич. структурой

2. Эвтектич. реакция $\rightarrow$ всегда образуется структура

тур.

Перитектике



1. Нет одновременного формирования β и α

Нет специфической структуры (трудно выделить)

2. Не всегда образовывается двухфазной структурой, возможна однофазная структура.

Сходство : 1) и там и там в равновесии 3 фазы
2) конверсионное превращение.

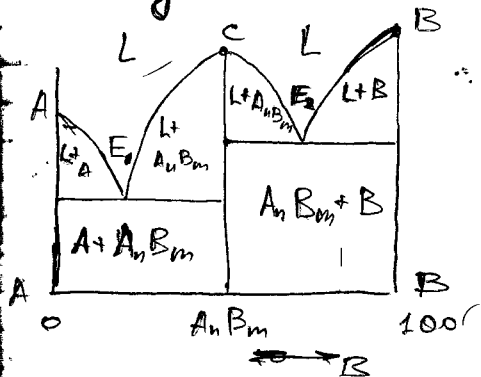
Диаграммы состояния с химическим соединением

Def: Хим. соединение — устой. сост. вец.-вс с опред. соотнош. атомов его образующих.

Пр-р. H_2O $n=2$ $m=1$.

ДС с устойч. ХС

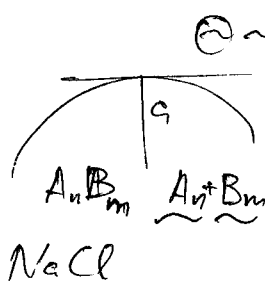
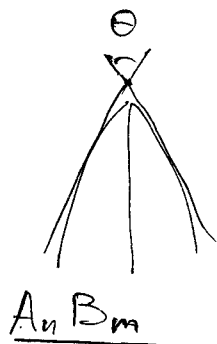
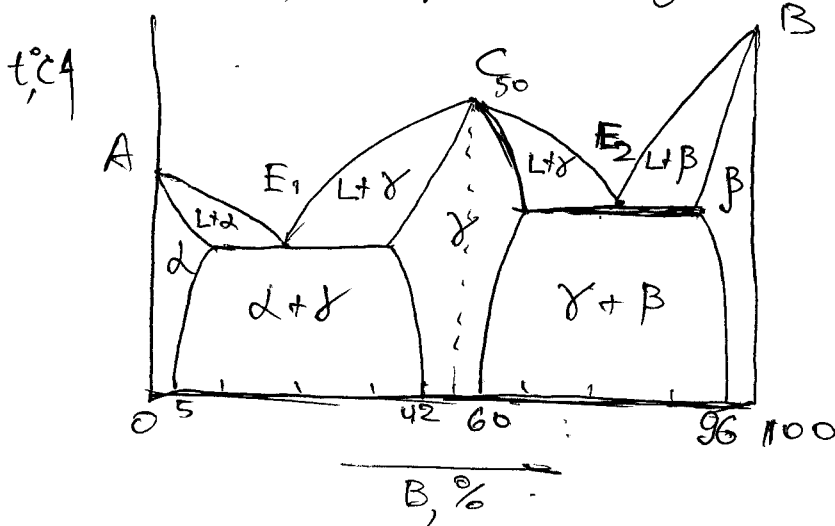
ДС с неустойч. ХС



$$T_{m(A_n B_m)} > T_{m(A)}, T_{m(B)}$$

Хим. соединения или его компоненты перестав.
 ринны друг в друге.

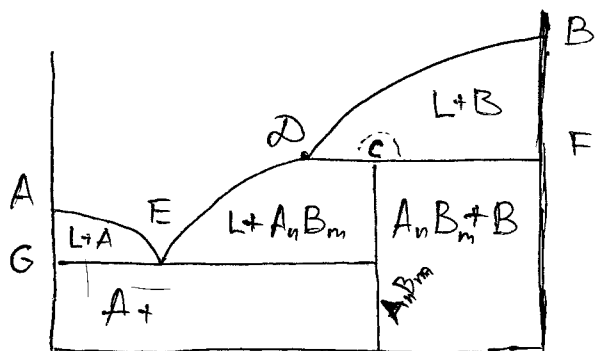
ДС. с тв. раствором на базе хим. соединений



Молекулярн. сост.
 жидк. не будет или
 он молекуляр. сост.
 тв. фазы.

За счёт др. компонентов связи возможно
 образование комп. могут растворяться и
 могут растворяться.

ДС с неустойчивым Хим.Соед.



DF - линия
перитектич.
превращ.

в т. С - скрытый
максимум

Если хим.соед. A_nB_m : $\frac{в.т. С}{на L+B}$ оно распадается

хар-р распада : признак присутствия
неустойчивого Хим.Соед.

с ДС с полиморфным превращением.
(диаграммы состоят из двух списков испит. полиморфн. превращ.)

лекция Ковтун Г.П.

07.10.2011.
метки

полиморфизм — состояние вещ-ва в двух или более кристаллич. решетках

Fe (железо)

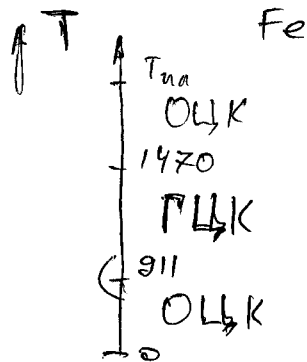
ОЦК струк. $\rightarrow$ 911

ГЦК

□ЦК

911-1470(?)~

1470-1539



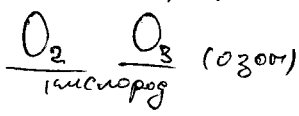
Примерно 1/3 металлов имеет полиморфные переходы.
на молекулярном уровне

Аллотропия

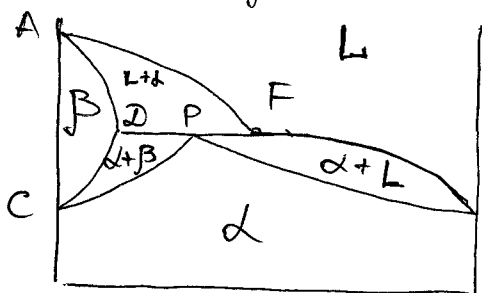
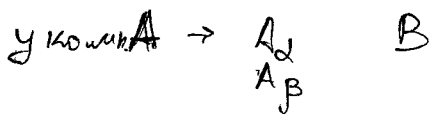
поллиморфизм (госткой сущей) аллотропии

на уровне кристаллит. решетки.

ир-р.



1) Политорфизм одного компонента
у комп. В - одна модификация

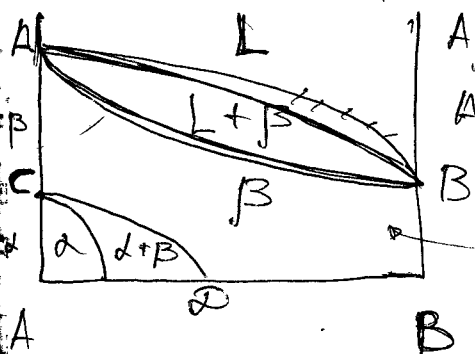


A_β - B - ограниченно растворимы

A_α - B - полная растворимость

A B

2) A — A_α A_β B



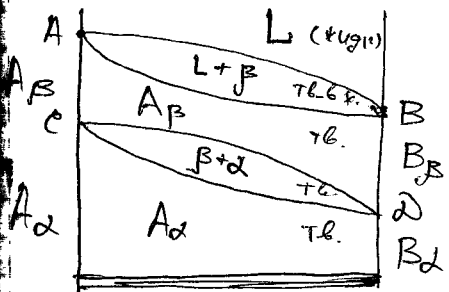
A_β-B — полная растворимость
A_α-B — ограниченная растворимость

— твердый р-р, A_β не основ. B

3) Полиморфизм обоих компонентов:

A_α, A_β ; B_α, B_β

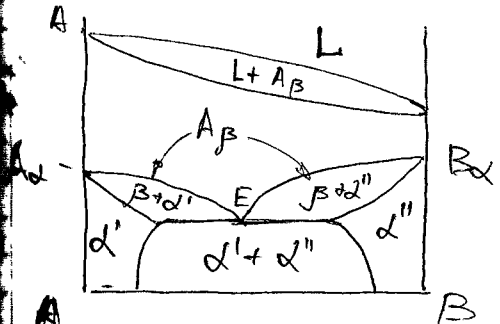
Две решетки изоморфны т.е. они схожи



а) Полная растворимость

A_β, B_β полн. р-ств. друг в друге
A_α, B_α полн. р-ств. друг в друге

A — B



б) A_β B_β — полная растворимость
A_α B_α — ограниченная растворимость

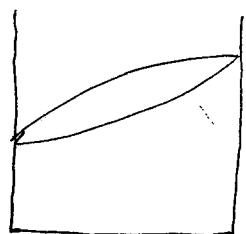
роль жидкости в X играет сразу A_β.

① L-E эвтектика

② S-E эвтектика

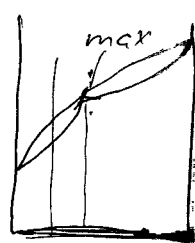
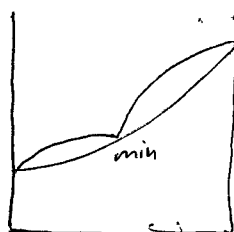
Наличие полиморфных превращений изм-няет вид ДС.

Говоря о диаграммах типа "сигары" нужно помнить, что



ДС
тип
сигары

могут
вырождаться
в ДС.

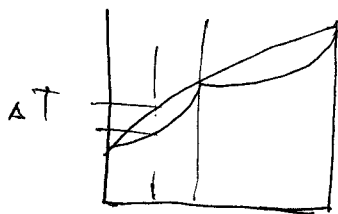


с min и max

с max также.

Ni-Wo -

сплав при плавится с пост. t-роб.



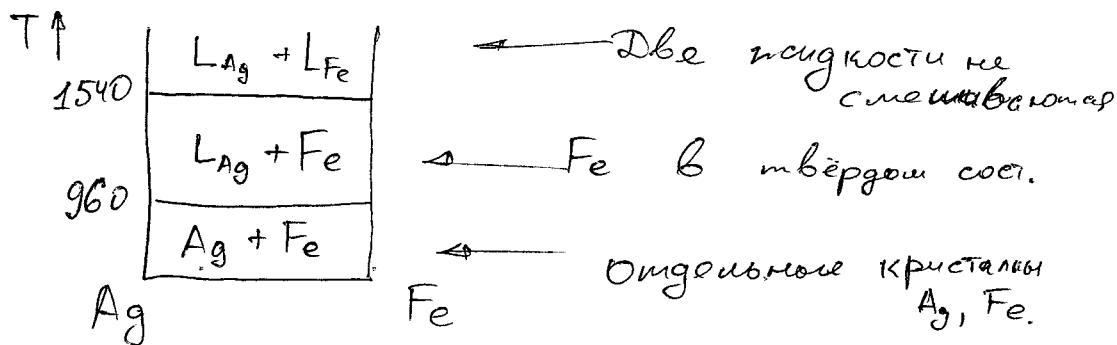
X_1

$T_{m1} - \text{const}$

Удобно технологически,
нагрев не то, что одн.

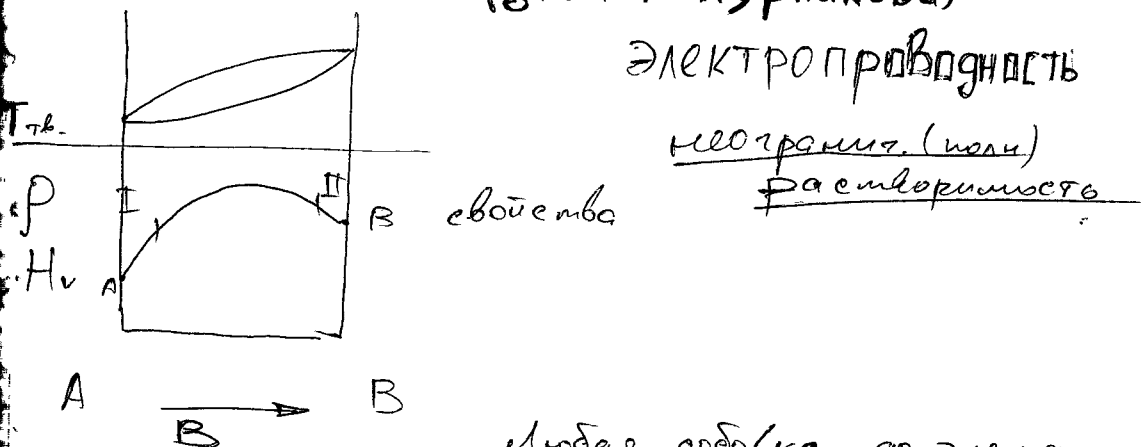
ДС с полной несовместимостью в жидком состоянии

Ag Fe (серебро-железо)



Похожие примеры: Ag - W; Mo, Co
Al - Na; Bi - Fe
Cu - Mo; Cu - W.

Связь между ДС и свойств. сплава
(законы Курнакова)



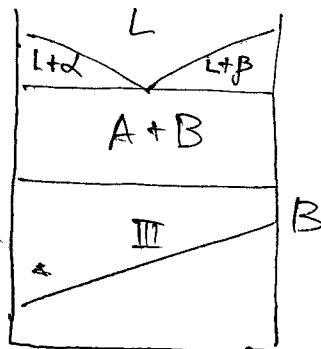
Любая добавка др. элемента —
эл. сопротивление растёт!

H_v, σ_B

($\delta \rightarrow$)

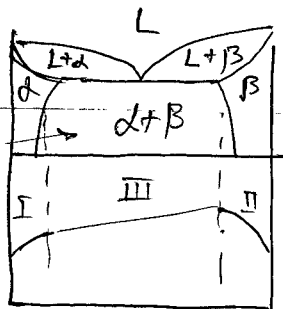
min — в чистом виде
при легировании $H_v, \sigma_B \rightarrow$ растёт
твёрдость (условный предел)

P, H_v



Иногда без раствора
решения

Темп.



с термической
(корреляция) ~~раствор~~
матрицы

Смесь
двух тв. растворов.

A

B

Дюраль - алюминий-медь сплав: упрочнее со временем
правило Гиббса

Тема: Физическая природа фаз в сплавах

Существует два вида фаз: Твердый раствор,

промежуточные фазы.

Тверд. растворы — тв. состояния в кон.

Элементы смешиваются
в разных соотношениях, но имеют одну
и ту же кристаллическую решетку.

Виды тв. растворов: (по концентрации)

- 1) непрерывный
- 2) ограниченное

Типы тв. растворов:

- раствор замещения (в узле кристалл. реш. одним атомом замещён другой)
- раствор внедрения (размещение др. атома не в узле а между узлами)
- раствор вытеснения (образуется на базе хим. соединения (XC))

FeO (оксид железа)

поворот:

расс-р вытеснения изморозь
в этом соединении FeO

концентрация O не растёт

Fe - металл
45% атомов 50% атомов.

IOP

Journals

publishing

Михайленко

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

УФН

участие
физ.
теорет.

BC

физическая теория

24.10.2011

пятница

FeC

Сталь — сплав железа с углеродом,
при этом количество углерода
не превышает 2%
массы $\Rightarrow$ больше 2% C.

Ст 3

X18H10T

~~Ст~~ Марки сталей.

Ст 3 = Ст 30 /

Равновесная Диагр. Составля. FeC

Физ-кая природа фаз в сплавах.

28.10.2011
пятница

Основные факторы образования тв. раст-в.

1. Однотипность кристаллич. решеток

А - раств. ЦЦК-реш. В - растворенн. веш-во ЦЦК-решетке и также раств-р ЦЦК.

2. Соотношение атомн. радиусов

$$\left| \frac{r_A - r_B}{r_A} \right| = |\Delta r| < 15\% \quad (10-12\%)$$

Размерный фактор (Юм-Розери)

3. Электронная концентрация тв. раст-в

$$C_{эл.} = \frac{l}{m} \quad \left(\begin{array}{l} \text{число валент. эл-нов} \\ \text{к числу атомов сплава} \end{array} \right)$$

имею:

сплав медь+цинк: $Cu^{+1} - 64 \text{ ат.}$ $Zn^{+2} - 36 \text{ ат.}$

общее
кол-во
атомов:

$$\sum m_i = 100$$

$$64 \times 1 = 64; 36 \times 2 = 72$$

$$\sum l = 136$$

то.

$$C_{эл} = \frac{136}{100} = 1,36 \quad (\text{электр. концентр. спл. Cu-Zn})$$

$$C_{эл} = \frac{V(100-x) + 2x}{100}$$

где V - валентн. кол-во А
2 - - - - - В

x% - концентрация В

Для каждого крист. решетки
сущ-ет критическая электронная концентрация,
выше кол. данной решетки становится
устойчивой.
для ОЦК - 1,48. ГЦК - 1,36

Сходство электронного строения
(близость в табл. Менделеева)
 $\Delta V \rightarrow 0$.

V	Cz	
Nb	Mo	
Ta	W	
> 15%		неотрап. тв. р-ра, огранич. тв. р-ств

тв. раствор замещения

$$0,85 \leq \tau_A / \tau_B \leq 1$$

Вопр: Как меняется параметр решетки при образов. тв. растворе замещения?

Отв: параметр будет меняться, т.к. радиусы разн.

Hf подобен Zr Ta подобен Nb

if $\tau_A > \tau_B \rightarrow$

Тв. раствор внедрения

$$\frac{\tau_B}{\tau_A} < 0,59$$

Me (C, N, H, O, B)

Отв: параметр решетки изменяется (увеличивается)

Тв. раствор вычитания — раствор,

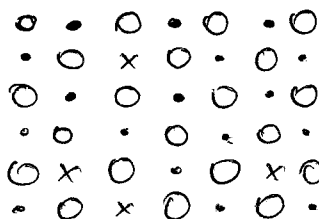
ком. образуется за счет появ. вак. узлов в кристалле

FeO

o — кислород

• — Fe

x — вакантный узел.



больше атомов O

Al N, NbC, VC, ZrC

раствор вычитания металлов-элемент.

$\frac{Nb}{C}$
50% 50%

$\frac{Zr}{C}$
55% 45%

не можем
быть

~~49.85~~
~~Mo C~~

ТВ. растворы

- упорядоченные
- неупорядоченные

- атомы
растворенного

Вещ-в-с (B) расположены в растворителе (A) хаот.
образом.

- атомы

раствор. Вещ-в-с (B) расположены упорядоченным
образом.

неупорядоченный

$Cu - Au$
 $\frac{2}{3} \quad \frac{1}{3}$

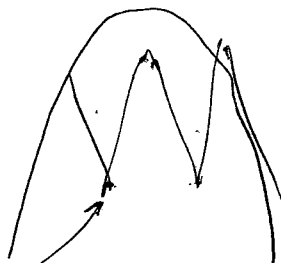
Отличие упорядоченного и неупорядоченного ТВ. раствора —
сли есть связь между ДС и св. вали.

сигара - св-ва меняются с максимумами (раств. ^{магн.} ~~раств.~~ ^{гем.} ~~гем.~~)

(раствор упорядоч.
или сверхструктур.)

электропроводность (удельная)
микро твердость осов.
магнитное (низкие t -град.)

электроны - фоновое сопротивление.



точки упорядочения
(сингулярные)

даль тонинг
бертопид

$$S = \frac{z - w}{z + w}$$

z - вероятность
искож.

w - вероятность искож. ат. в подрем. гр. эл.

$$S \rightarrow 1 \quad z \rightarrow 1 \quad w \rightarrow 0$$

$$S \rightarrow 0 \quad z = w$$

$$0,85 \leq \tau_A / \tau_B \leq 1$$

$$\tau_B / \tau_A < 0,59$$

$0,85 \div 0,59$ - образование
промежуточных
фаз.

Раздел

Промежуточные фазы —

фазы отличные от твердых растворов.

Свойства Пр. Ф.

1) Резкое отличие по атомному строению и св-в атомов исходных компонентов, кот. образуют Пром. Фазы

2) Отличие кристаллической решетки от исход. A и B . (имеет свою крист. реш.)

3) На Диаг. Сост. Пром. Фазы отделены от тв. раств. гетерогенной или биэлем. м.

гетерогенные области — области переход через которое св-ва системы являются скачком

4) Пром. Фазы существуют ~~существо~~ либо в интервале концентраций либо при постоянной концентрации

Какие Пром. Фазы существуют?

Виды (ТИПЫ) Промет. Фаз:

I Электронные соединения (фазы НМ-Розери)

Cu, Ag, Au, Fe, Co — с одной стор.

Be, Zn, Cd, Al, Sn, Z — с др. стор.

они хар-ся опред. электронной концентрацией.

$C_{эл} = e/m$ $3/2$, $21/13$, $7/4$

-I $3/2$, β -фаза, П.Ц.К. решётке

Примеры: $Cu_3 Sn$, $Cu_3 Al$, $Cu_5 Si$

-II $21/13$, γ -фаза, сложн. КУБич. решётка
элементар. ят. - 52 ат.

Примеры: $Cu_5 Zn_8$, $Cu_{31} Sn_8$, $Cu_3 Al$

-III $7/4$, ϵ -фаза, Гексагональн. решётка

● Общее для эи. — нет полного упорядочения
— фазы существуют в
интервале концентрации ΔC .
— на диаграм. сост. присуству-
ют все три фазы (β , γ , ϵ -фаза)

14.11.2011

металлы

Диаг. Сст. $Cu - Zn$

σ -фаза

$Cz - Mn$

$V - Mn$

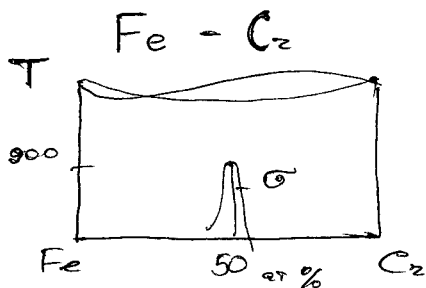
$Fe - Cz$

$Mo - Fe$

решётка сложная - тетраэдр. с искаж. 30%

σ -устойч неуст. ($Fe - Cz$)

σ - хрупкая фаза т.е. при наличии σ -фазы даёт хрупкость сплава.



появления σ -фазы огрени-
чивает или

нержавеющая сталь содержит хром (Cz) $\sim 20\%$

Фазы Внедрения

раствор внедрения $\frac{z_B}{z_A} < 0,59$
(O, N, C, H, B)

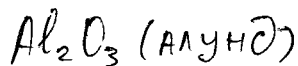
ограниченные — до опред.
концентрации

Есть данные вещества по концентрации вл.
образуют фазы внедрения.

Mo, W, Zr, Ta, Nb, Fe — C, N, O, N.B.P
ОЦК, ГЦК, ГПУ

оксиды, карбиды, нитриды, бориды

$$T_{пл} > T_{плA}$$



● особенность таких фаз — область гомогенности.

Nb_2C | NbC | TiC — Фазы

°3-33 | 44-50 | 33-50 — концентрация углерода %

↑
раствор
вызывается

Не бывает недостатка
металла.

TiC фазе внедрения карбидов Ti

Фазы Лавеса

— соедин. типа AB_2

$$z_A / z_B = 1 : 1,2$$

$$\Delta z \approx 20\%$$

количество ~ 270 соединений

• острый тип связи

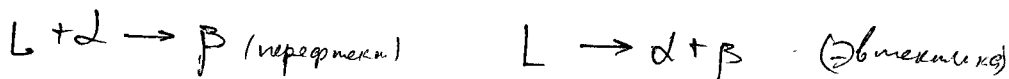
Сложная кубич. решетка

- C-15 ($MgSi_2$) — кубич. реш.

C-14, C-31 ($MgZn_2$, $MgNi_2$) - легкого H

Образ. ф.л. могут простые и переход Me.

Большинство ф.л. Лавеса является неконгруэнтно. - название



Конгруэнтное - когда ^{состав} тв. вещества (соедин.) совпадает с составом жидкости.

Конгруэнт. соединения



ф. Лавеса - материалы являясь сверхпроводящими
 ZrV_2 $T_K \approx 8,8 \text{ K}$ высокая плотность тока
 HfV_2 $T_K \approx 8,7 \text{ K}$

Фазы β -w

структура типа A_3B (A-15)
75 атом

вещ-во
 атом A — IV — VI гр
 атом B — Ga Si $^{75}Ge, Al, Cu$ ОЦК —
постоянный состав

найденные основные сверхпроводящие вещ-ва. Nb_3Sn - T_K 18

10^5 A/cm^2 NbTi
Nb₃Sn

ITER.
термо яд. реактор.

«Всепроводник» Nb₃Ge $T_K = 23.2 \text{ K}$ - хрупкий

промеж фазы постоянного состава
(x c)

интерметаллоид

нет области гомогенности

50% и 50% {49,5%, 45,5%} 49,9%, 50,1%

ΔH - высокие теплоты образования (вещество
очень устойчиво).

$\Delta T \rightarrow$ большие различия по радиусу.

(разница в валентности) разброс по табл. Менделеева

хим. соедин. могут образов. $\rightarrow$ Me-Me
Me-Me образует. металлиз. связь $\rightarrow$ Me-металл
Ni₃Al, NiAl

Me-металл образуется ионная связь
ковалент.-с

Ф

тв. раствор $\rightarrow$ ПФ перемен. сост. $\rightarrow$ ХС пост. сост.

металлы $\rightarrow$ метал. и. к. $\rightarrow$ ионн., ковалентн.

ион связи гар-мон для полупроводников. соедин. и/с

A^3B^5 : GaAs, GaSb, InAs

A^2B^6 : CdTe

Ga As (арсенид галлия) — хороший полупроводник

более широкая запрещенная зона
радиация. стойкость
солнечные преобраз 30%

в 2 раза дороже Si

резко отличается св-вами от веществ его образующих.

Тпл: Ga - -29°C As - $\sim 650^{\circ}\text{C}$

Ga As - -1239°C

End of промек. фазы

Литер. составили

разд
тема:

Кристаллизация металлов

Кристаллизация — переход из жидк. в кристаллич. состояние

Кристаллизация — процесс превращения в-ва из жидк., газов, аморфной фазы в кристаллическую

Параметры: P (давление)
 T (температура)

Аморфное в-во ^{соет.}

Дальний порядок: Трансляция возможна не ∞
Ближний — : наличие порядка не растет. ^{лишь} _{ранее}

нет кристаллич. строения
не соблюдается дальний порядок
отсутствие Т. кристаллизации

Первичная кристаллизация — переход из жидк в крист.

Вторичная — — — — — металл из одной реш.

переходит в другую

Zn 892

ГПУ

Вторич. крист.

ЦЦК

полиморфный переход

лекция Ковтун Г.П.

11.11.2011.

Любой процесс может протекать, если свободная энергия уменьшается

пятица

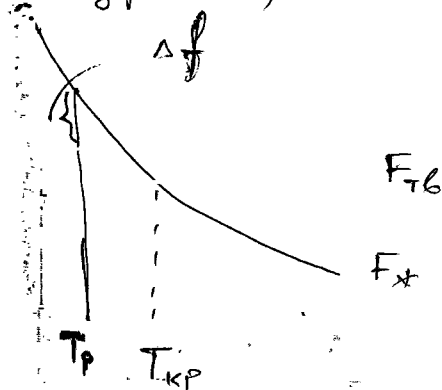
Движущая сила процесса кристаллизации.

$$\Delta F = H - TS$$

Энтальпия (содержание)

свободная энергия

$S_{\text{ж}}$ больше $S_{\text{тв. сост.}}$



$$(T_{\text{кр}} - T_p) = \Delta T$$

$$\Delta F = 0$$

температура кристаллизации $F_{\text{ж}} = F_{\text{тв}}$
свобод. энт-ии равны

чтобы ^{ме} кристаллизовать ^{нужно} переохлаждать ^{темпер.} T_p .

ΔT

1) $\Delta T \rightarrow V_{кр} \rightarrow$

чем быстрее скорость переохлаждения, тем

2) $\sum C_i \rightarrow \Delta T \leftarrow$

↓
чем ниже температура тем больше величину переохлаждения нужно дать.

	Sn	Pb	Cu	Ni	Fe	$\sum C_i - \min$
max ΔT	118	80	250	319	295	

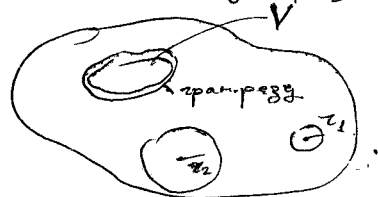
Fe. $T_{кр.}$
(1139)

$\sum C_i$ max (max. пер.
 $\Delta T = 10 \div 30^\circ C$

В процессе кристаллизации есть тв и жидк фазы.

$\Delta F_{об.} = -\Delta f V$

↑
объем тв. фазы



Δf - изм. св. энергии на ед. объема тв. фазы.

Граница раздела характеризуется поверх. натяж.
+ S (площадью)

$\Delta F_{об.} = \Delta F_{об.} + \Delta F_{нов} = -\Delta f V + S \sigma$

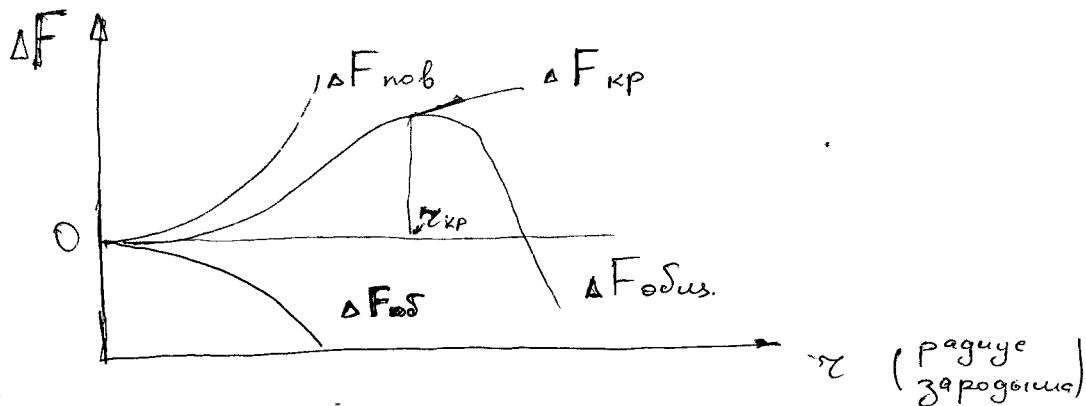
объем

объем тв.
поверх

коэф
поверх. натяж

не границе тв и жидк фазы.

график изменения свобод. энергии



max $\Delta F_{\text{обс.}}$: $r_{\text{критич.}}$; $\Delta F_{\text{кр}}$

задача: определить $r_{\text{кр}}$ - ? $\Delta F_{\text{кр}}$ - ?

$$\Delta F_{\text{обс.}} = -\Delta f \frac{4}{3} \pi r^3 + 64 \pi r^2$$

~~FB~~

$$\frac{\partial \Delta F_{\text{обс.}}}{\partial r} = 0$$

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma}{\Delta f}$$

$$\Delta F_{\text{кр}} = \frac{1}{3} 64 \pi r_{\text{кр}}^2 \Delta f$$

результ.
явл-ся
флуктуация
системы

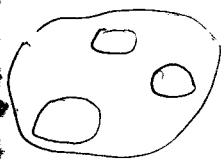
$$\Delta F_{\text{кр}} \leq 0$$

Почему?

т.к. в тв. и ж. ср.

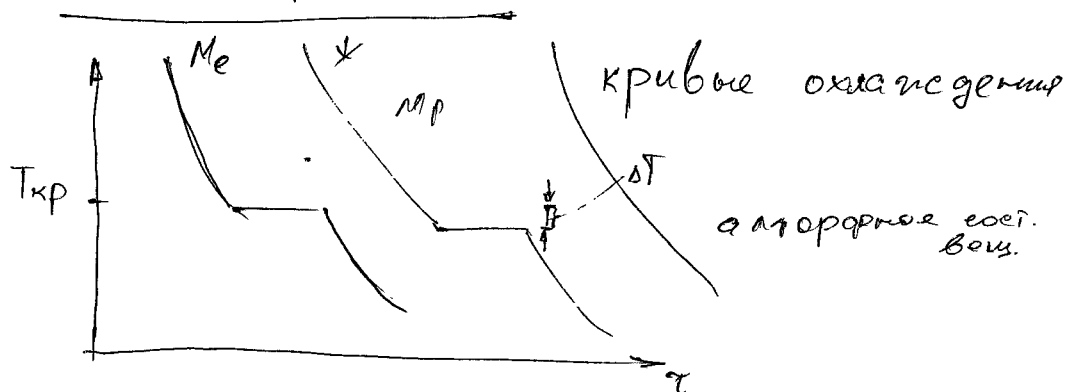
есть флуктуации энергии.

— нет равномерного распределения энергии.



как влияет $\Delta T \sim (C_{кр}) \Delta f = \Delta T \Delta S$

$$Q = T_{кр} \Delta S$$



Процесс кристаллизации сопровождается выделением тепла (теплота кристаллизации)
 $Q = T_{кр} \Delta S$

$$\left. \begin{aligned} F_{\star} &= H_{\star} - T S_{\star} \\ F_{\tau\theta} &= H_{\tau\theta} - T S_{\tau\theta} \end{aligned} \right\} T = T_{кр} \quad F_{\star} = F_{\tau\theta}$$

$$\underline{Q = H_{\star} - H_{\tau\theta}}$$

$$\tau_{кр} = \frac{2\sigma}{\Delta T \Delta S}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_{крис.}}$$



Чем больше переохлаждение, тем меньше будет критический радиус

Параметры, определяющие скорость кристаллизации вещества

- 1) Скорость зарождения центров кристаллизации

$$\gamma \text{ ц} - N \left(1/\text{см}^3 \cdot \text{сек} \right)$$

2) линейная скорость роста центр. крист.

$$\text{с.р.} - v \left(\text{см}/\text{сек} \right)$$

Попытка найти связь между N, v, V_t

$$V_t \sim f(N, v)$$

↑ кол-во
за крист.
в единицу
времени

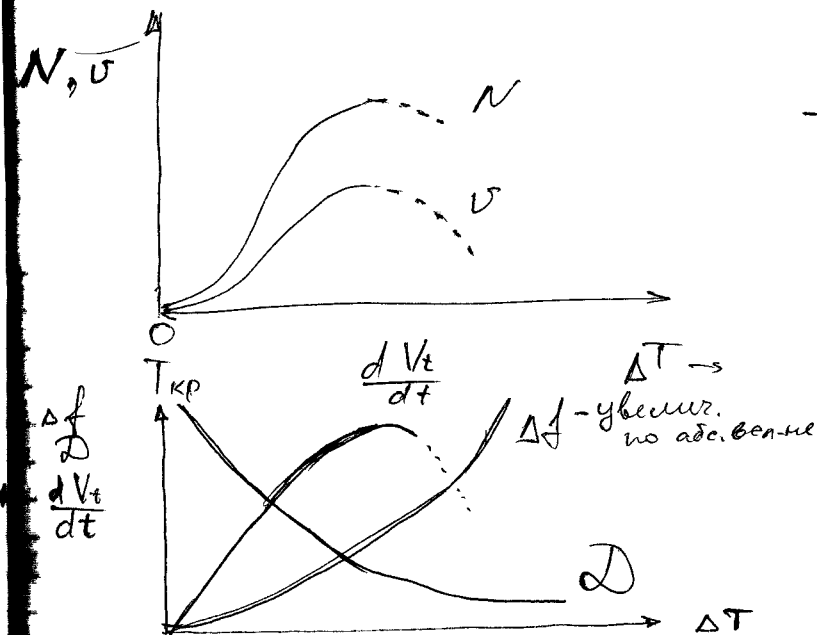
$$V_t = V_0 \left(1 - e^{-\frac{1}{3} \pi v^3 N t^4} \right), \text{ где}$$

V_0 - макс. объем крист.

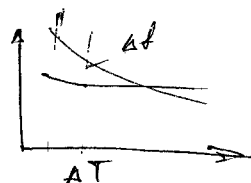
t - время кристаллизации.

$$V_t \rightarrow ; \quad \frac{dV_t}{dt} \rightarrow v \rightarrow N$$

Вопрос: $v, N = f(\Delta T)$ Будет зависимость



--- затруднен процесс кристаллиз. почему?



D - коэф. самодиффузии атомов

D - коэффициент самодиффузии атомов
 dV_t/dt - скорость роста

лекция Ковтун Г.П.

25.11.2011

пятница

Диаг. состояние решетки - по горизонтали

Кристаллизация

Гомогенная кр.

Гетерогенная кр.

ПАВ Поверхностно Активное Вещество -

вещ.-ве ~~приводящ~~ к разрыву почтис. поверхности
энергии ~~поверхности~~

Львов Институт Физ.-Хим. Механики

Зародки тв. фазы формируются в виде
дендритов $\rightarrow$ ^{сеч} I фаза
II фаза, III фаза

Распредел. заполняющий преимущественно отпи-
сается от состава дендритов.

Границы зёрен - границы дендритов

В деформир. кристаллическом веществе
- нет дендритов.

† 38067) 91 34 313

ks. József

ks. Robert 067 7893700

050 7196 857 Юрия Захарченко

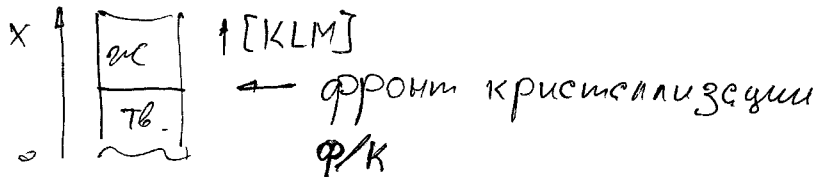
12.12.21

тетрадь

лекция Ковтун Г.П.

до этого объёмная кристаллизация

Направленная кристаллизация — крист-уц. материал
вдоль определённого кристаллографич. к-ва.

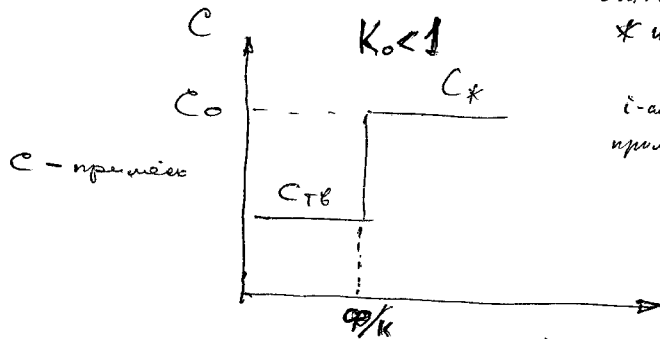


Чем интересна направленная кристаллиз.?

$$K_0 = \frac{C_{тв}}{C_*}$$

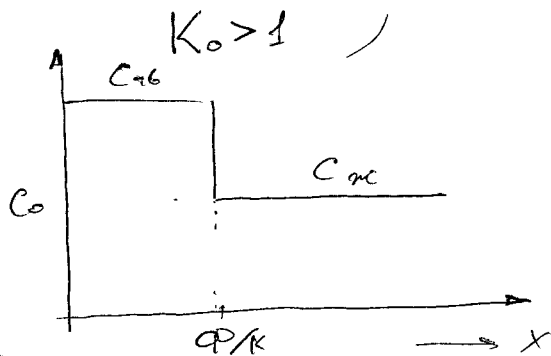
— коэф-нт распределения

отношение растворимости в жидкой и твердой фазе.



и-ая примесь C_0

$K_0 < 1$ Примесь выдвигалась из тв. фазы в жидкую.



$$C_i = C_0$$



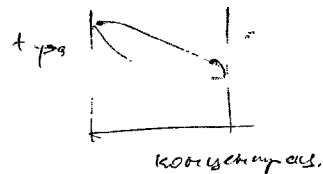
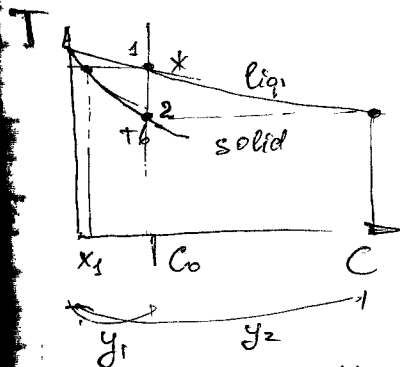
Распределение примесей в слитке неравномерно: больше примесей в междоузлиях - граница зёрен.

C_0 - начальная концентрация примесей

$$C_{тв} = K_0 C_0$$

$$C_* = C_0 / K_0$$

Диаграмма (масса зёрен)



$$1. \quad K_0 = \frac{x_1}{y_1} = \frac{x_1}{C_0} = \frac{C_{тв}}{C_0} \Rightarrow C_{тв} = K_0 C_0$$

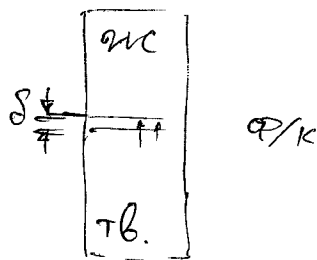
$$2. \quad K_0 = \frac{C_{тв}}{C_*} = \frac{C_0}{C_*} = \frac{C_0}{C_0 / K_0} \Rightarrow C_* = C_0 / K_0$$

$$K_0 = \frac{C_{тв}}{C_{ж}}$$

Ряд факторов, влияющие на величину K_0

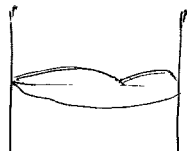
1. Термодинам. св-ва кри-в АиВ в тв. и жидк фаз.
2. Кинетические процессы на ф/к тв. и ж. фаз
3. Полнота массообмена на ф/к
4. Форма ф/к

Кинетиз. процессы. Все процессы связанные с перемещением x -ти на границе кристаллизации



Полнота масс обмена

этот величину $\delta \rightarrow 0$ свести к $\min$



Форма ф/к при dT/dx в x -ти t -ра высе.

2) скорость кристалл. Тепловые условия на ф/к, полнота T , скорость кристалл. Размер кристалла, высеется

U скорость
 dT/dx T
размер $R(ol)$

Увеличение диаметра $\rightarrow$ увеличение радиального t -ного градиента.

$$K_{эфф} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) e^{-\delta/2}}$$

0 -

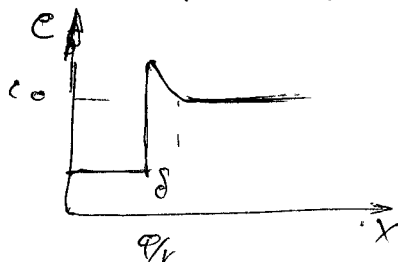
2 -

δ - толщина (обедненный) слоя из ϕ/K

$\frac{\delta V}{D}$ - безразмерный параметр кристаллизации

$$K_0 < 1$$

скопление примесных элементов



Коэф -т распределения K_0 .

Методы оценки: 1. Графический м-д, на основе ДС

$$\operatorname{tg} \alpha = K_0$$

2. Расчетные м-ды, с использованием TD величин компон. А и В.

$$\ln K_0 = \ln \frac{C_T}{C_X} = \frac{\Delta H_{ал} + \Delta H_X - \Delta H_T}{T \cdot R} - \frac{\Delta S_{ал} + \Delta S_X - \Delta S_T}{R} \quad (*)$$

где $\Delta H_{ил}$ - теплота плавления при $T_{пл}$

$\Delta H_*, \Delta H_T$ - теплоты смешения в т. жидк. фазе

$\Delta S_{пл}$ - энтропия плавления при $T_{пл}$

$\Delta S_*, \Delta S_T$ - " " смешения в т. жидк. фазе

$$\Delta H_*, \Delta H_T, \Delta S_T, \Delta S_* = 0$$

$$\Delta H_{пл,i} = T_{пл,i} \Delta S_{пл}$$

Учитывая и подставляя в (*)

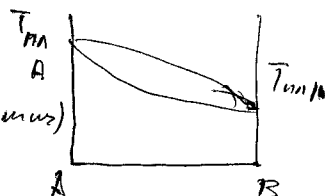
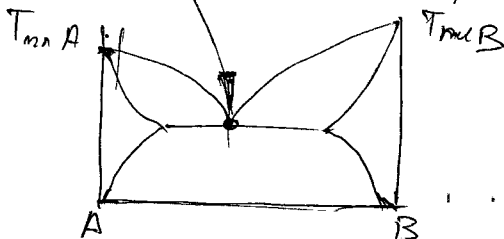
$$\ln K_0 = \frac{\Delta H_{пл,i}}{R} \left(\frac{1}{T_{пл,осн}} - \frac{1}{T_{пл,i}} \right)$$

Важно!

$T_{пл,осн}$

- нужно брать из ДС.

(Тэвентис)



K_0 - некоторая ТР величина д/системы (AB)

Существует корреляция K_0 с безразмерной $\Delta H_{ис}$ (теплота испарения) (коэф. распределения)

$S_{тах}$ - max растворимость при $T_{осн}$

$T_{пл}$ - теплота плавления

Контрольная работа. (Вариант №1)

Диаграмма состояния $\text{Cu} - \text{Zn}$

лекция Ковтун Г.П.

09.12.2011
пятница

Направленная кристаллизация используется для
вырезывания ^{моно} кристаллов

Выр. монокристалл — состояние вещ-ва, где
можно сказать, что
отсутствует гранич. разделение
большее угловых

Угол
разориент.
— в поликрист.

Монокристаллы образуют различные вещ-ва
— в осн. геотехнические.

Зерно-
монокристал.
само зерно
— субструк-
тура.

Монокристаллы
и
отдельного элемента, так
арсенид Ga, Cd Te, Cd Zn Te.

Na Cl

Применение монокристаллов в технике: томограф
(детектор — монокристалл)

Арсенид галлия
(дорог)

→ детектор
→ преобразование солн. энергии

В инж

W, Mo, монокристаллы используют для деформирования — прокатка

Твёрдые монокристаллы — гетероструктуры.

Алмаз — высокая t-ра, давление при получении.
C — техни

Сапфир. Al_2O_3 — закристаллизовать расплав. ЦЕЗИЙ

Монокристаллические пластины кремния Si вытравливают с помощью дисков, покрытых искусственными алмазами.

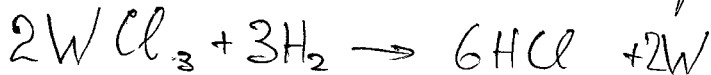
Методы получения монокристаллов (физ.-химич.)

TiO_2 — в природе "усы" — волосы Венеры 100-150

Искусственный TiO_2 — обладают прочностью близкой к теоретической!

1. Кристаллизация из паровой фазы — этикетки
слои — или монокр. структуру рог. системы

2. Из соединений — метод переносной реакции.



2WCv₃

схема метода зонной плавки

W (мм)

~ 1000°C

3. Выращивание из расплава (основной метод)

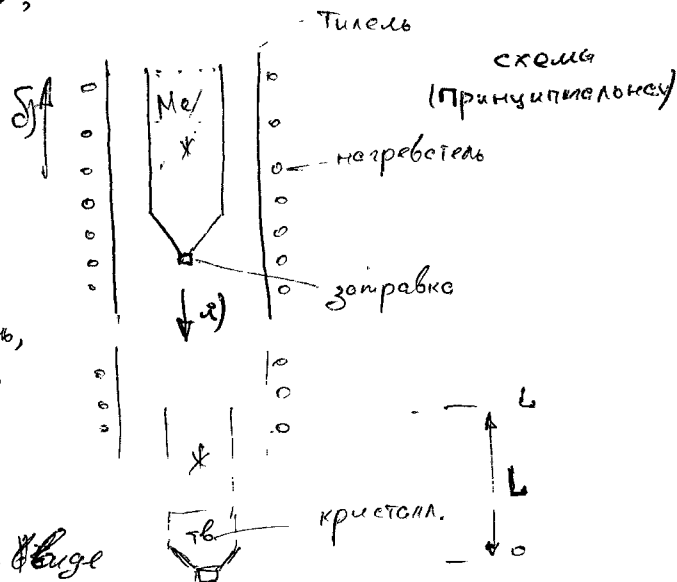
- Бриджманс;
- Чохральского;
- зонная плавка;
- Вернейм;

метод Бриджмана:

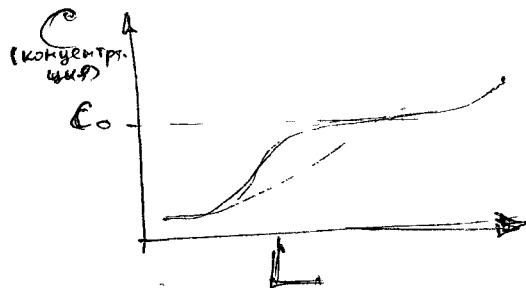
затравка - монокристалл
из того же вещества

- тигель можно опустить,
выводя из зоны нагрева,
- нагреватель поднять
вверх.

в.в.в. целогого т.п.у.з.м.к.
композиции — в кристаллит. виде



примеси
распределение



$$K_0 = \frac{C_r}{C_{\text{жл}}}$$

Ликвация по удельному весу —

примесь будет распределяться в завис. от удельного веса.

Al

$d_{Al} \approx 2,5 \text{ г/см}^3$

$d_{Fe} \approx 7,8 \text{ г/см}^3$

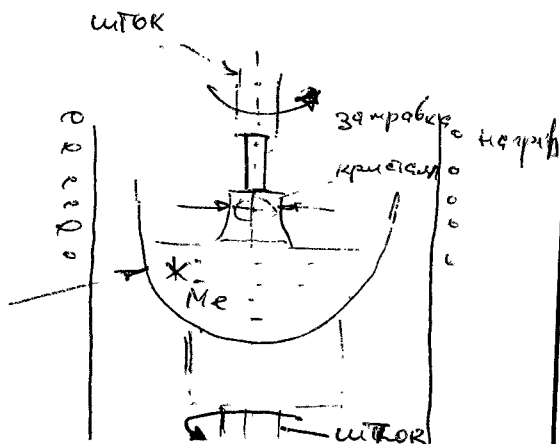
$\frac{d}{W} \sim 10$
 ~ 20

метод Чохральского

$\Phi(k/m)$

схема:

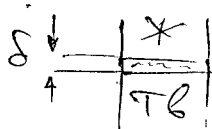
тугель
(кварц)



Принцип работы:

- 1) затравка на штوكе соприкасается с поверхностью жидкого металла
- 2) вытягивается кристалл из расплава

$\Phi_1 < \Phi_2 < \Phi_3$ Si
 σ -задан $0,5 \text{ мм/мин.}$



слой обеднённый (δ)

- 3) За счёт вращения верхнего и нижнего штук в разных направлениях $\rightarrow$ зона (σ) будет активно перемешиваться

требуемое по примесям 10^{15} ат/см^3 (Si)

80% кристаллов получают м-дом Чохральского

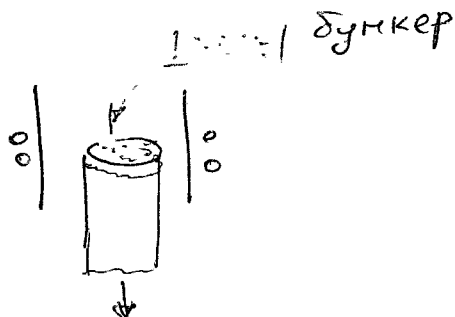
Vi
Si
Ga

материал пилит: кварц, магнезит, графит...

Возможна подпитка материала в тигле.
Важно контролировать диаметр монокристалла.

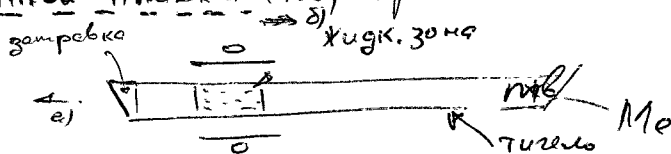
метод Вернея

добавляется из бункера
материал, далее
плавится - опускается -
формируется



метод зонной плавки (перекристаллизации)

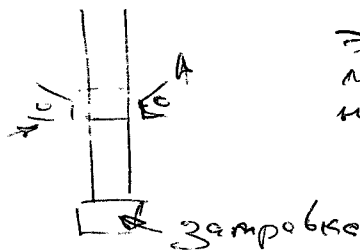
схема А
(гориз)



и очистка

схема Б (вертек)

лучевая
плавка



лучевой
нагреватель

оптимальная зона плавки

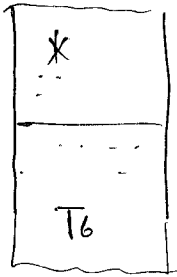
высота -

- поверхность и т.д.

ди

компенсирует силу уд. веса.

Тепловые условия на фронте кристаллизации



фронт
кристаллизации

На ф/к реализуется
условие равновесия

$$K_S G_S = K_L G_L$$

$$A_S = A_L$$

K_S, K_L - коэф. теплопроводности веш-ва в тв. и ж. фазе

G_S, G_L - grad t -ра в ж. и тв. фазе
градиенты

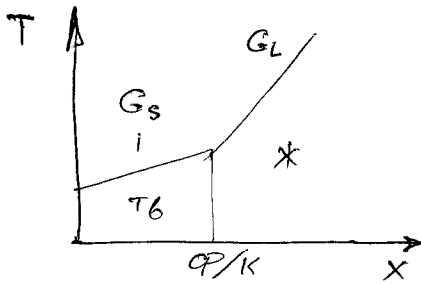


График градиентов t -ур.

Реальное состояние

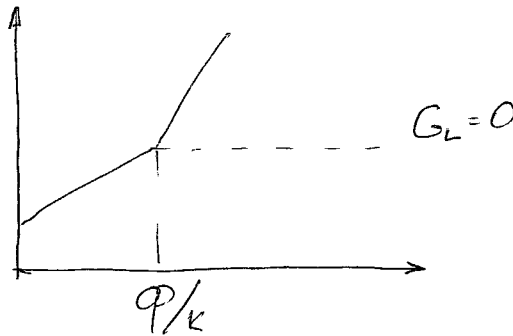
Перемещение ф/к: $K_S G_S = K_L G_L + \underline{Q \rho v}$

Q - теплота плавления

ρ - плотность веш-ва

v - скорость перемещ (ф/к) фронта кристаллиз.

v - скорость фронта/кристалла.



$$v_{\max} = \frac{K_S G_S}{Q \rho}$$

но $v_{\text{реал}} < v_{\max}$

$v_{\text{реал}}$.

1) Вещество - кристалл

2) цель

→ рафинирование (1)

→ структурное состояние (2)

↓
многокристалл

↑
много дефектов

W, Re, M_0	$\underline{Si}$	C
$V = 3-5 \text{ мм/мин}$	$V < 1 \text{ мм/мин}$	$\sim 0,3-0,1 \text{ мм/мин}$

Бездислокационный кристалл

плотность дислокаций
 S_i

$$d \sim 10^1 \text{ см}^{-2}$$

Me

$$d \sim 10^4 \text{ см}^{-2}$$

2) **Морфология поверхности раздела** на ϕ/k
 ↑
 структура, микроструктура "строение"

Типы поверхности раздела. (вторич)

- слоистая (ступенчат.)
- ячеистая
- дендритная

дефектная — разное разделение * и тв. части.
— струя газа

Способ отлить —

↑
разделение тв. и ж. фазы много возможно.

Параметры, определяющие морфологию поверхн. раздела.

1. Наличие примесей (концентрация), вязкость материала.
2. Скорость кристаллизации — U
3. Градиент тем-ры на фр/к. $G_{фк}$

① Слоистая структура — формируется если:

чистый материал $C_0 \leftarrow$; скорость малая $U \leftarrow$;
высокий градиент тем-ры $G \rightarrow$

т.е. практически равновесные условия
слоистая структура $\rightarrow$

1.1 атомно гладкая

1.2 атомно шероховатая

критерий Джексона α — критерий образования

$$\alpha = \frac{Q}{RT_{пл}} \gamma$$

Q — теплота плавления
 $T_{пл}$ — тем-ра — и —
 R — газоб. постоянная

γ — коэф-т
 $\sim 0,5 \div 1$

$$\frac{Q}{T_{in}} = \Delta S$$

Энтропия
стечения

$$\alpha = \frac{\Delta S}{R} \gamma$$

- критерий И, тек сое (через ΔS)

$$\alpha > 2$$

отлично гладкая

$$\alpha < 2$$

— " —

шероховатая

поверхн. (Мо)

Скорость роста

1.1

от 1.2

отлич.

к 10^3

легче и быстрее росте.

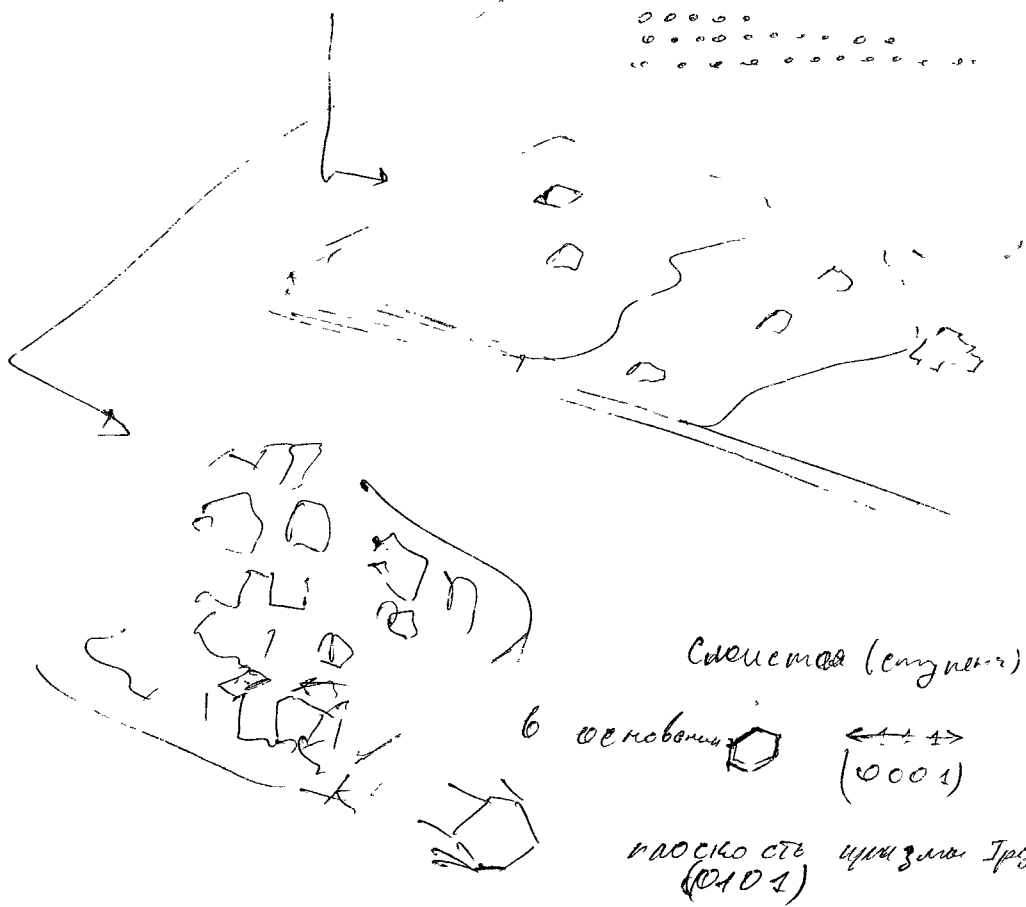
качественное

различие

1.1

и

1.2.



о о о о о
о о о о о о о о
о о о о о о о о

Система (супер)

6 оснований



← →
(0001)

плоскость кристалл. Рост
(0101)

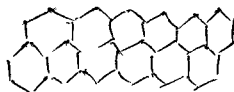
любая
вытекает
из условия
S

(1120) - плоскость призма II рода

по мере роста индексов...

② Ячеистая структура - фрагментация которой является

место границы



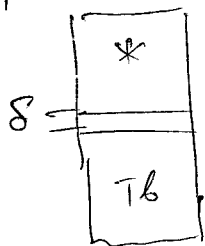
$U, G, G_0 \rightarrow$

основной фактор формирования чл. стр.

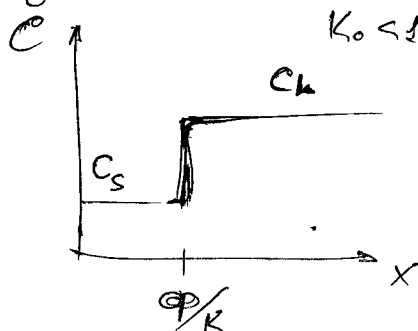
Фрагментация

Формирование
разрывного

ячейки стр. $\rightarrow$ изменение концентрации
перехода и др.

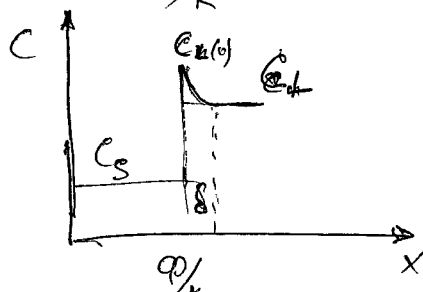


$$\left(\frac{\delta U}{\delta} \right)$$

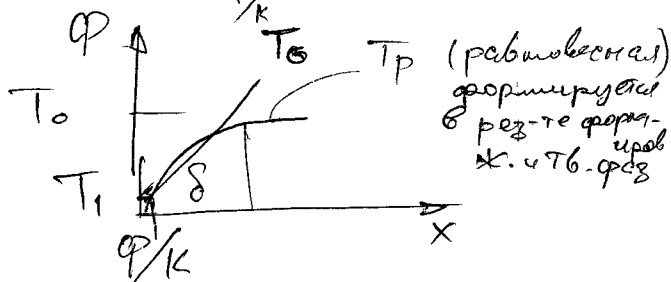
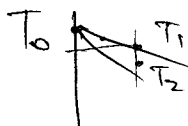


Уменьшение концентрации
превращается
закоу

концентрации
по exp-му

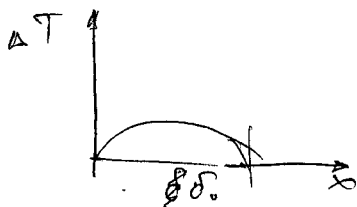
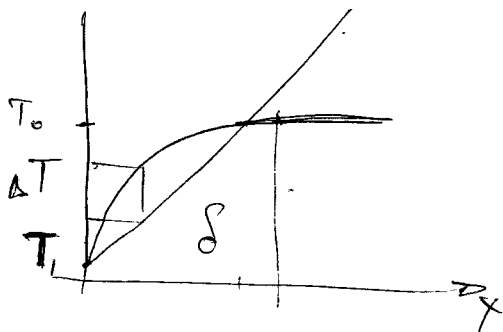


В зоне δ равновесная
тем-ра повышается

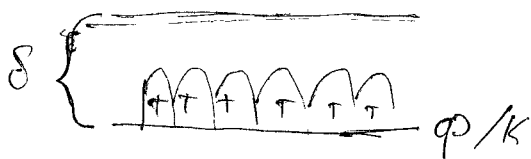


Градиент t -ры формирует t -ру

T_G - температура формируемая $\frac{dT}{dx}$ в инд. ф



Концентрационное пересыщение - отличие между реальной t -рой растек и равновесной



if $K_0 < 1$, граница обогащается примесями, элементными.

гетерогенное зародышеобразование и рост в зоне δ

Все зависит от C, σ, G

Условие возник-я (формирования) действит. структуры

$$\frac{G_L}{\sigma} \leq \frac{m(1-K_0)C_L(0)}{D_L K_0}$$

G_L - градиент жидкой ф

σ - скорость кристаллизации

D_L - коэф-т диффузии примесей ж-ты в жид. фазе

$C_L(0)$ — концентрация примесного элемента на
фронте эвтектой фазы

m — степень повышения t -ра ликви-
да по мере измен. концентр
примеси в зоне δ .

K_0 — равновесный коэф. — распределения

9.02.2012г
четверг.

Тема. Возврат и рекристаллизация металлов.

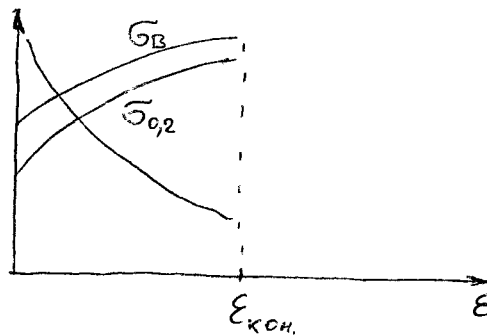
Запрещая доп. энергии при деформации $\rightarrow$ вн. энергия растет.

Наклепный металл — металл продеформирован.

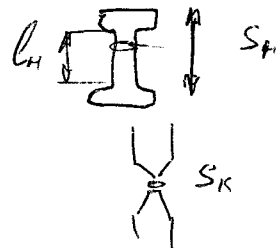
Наклеп — повышение прочностных хар-р Мс в результате его деформации.
(прокатка)

Результат $\rightarrow$ накопл. дополнитель. энергии

испыт. σ
прочност. δ



$\sigma_{0,2}$ — условный предел текучести



относит. пластичность

$$\sigma_B = \frac{P}{S}$$

$$\sigma_{0,2} = \frac{P}{S} \quad \epsilon = 0,2\%$$

$$\delta = \frac{l_k - l_n}{l_n} \cdot 100\%$$

растяжение.

$$\psi = \frac{S_n - S_k}{S_n} \cdot 100\%$$

сл-ва
Мс (при сжатии)

прочность
условный предел текучести
удлинение, сужение

Процесс отжига $\sigma_B, \sigma_{0.2}, \delta, \psi$ стремящаяся в исходное состояние

время

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

коэф

Q - энерг. актив. процесса

R - газ. постоянная

T - температура

переход — — — — —
металла от наклеп. сост. к основ.
мелу.

Процессы приводящ. к

называются

1) к изменению св-в

2) изменений ^{структурного} состояния

Возврат и
рекристаллизация
металлов.

Возврат — переход к исходному состоянию.

В. — совокупность процессов повыш. струк. соверш. - во кристаллическ. св без изменения размеров и формы зерен ограниченной больше угловыми границами. (*)

(*) (повыш. структурного совершенства металла (крист. и частичного восстановления его св-в.

Возврат (термин) : - отдых (1)
- полигонизация (2)

агломерация
↓
полигонизация

1) Металл после отдыха. Отдых - частичное

восстановление св-в металла после их воздействия внешними факторами (деформация и др. — радиация, упрочнение)

Без структурных изменений!!!

Особенности отжига:

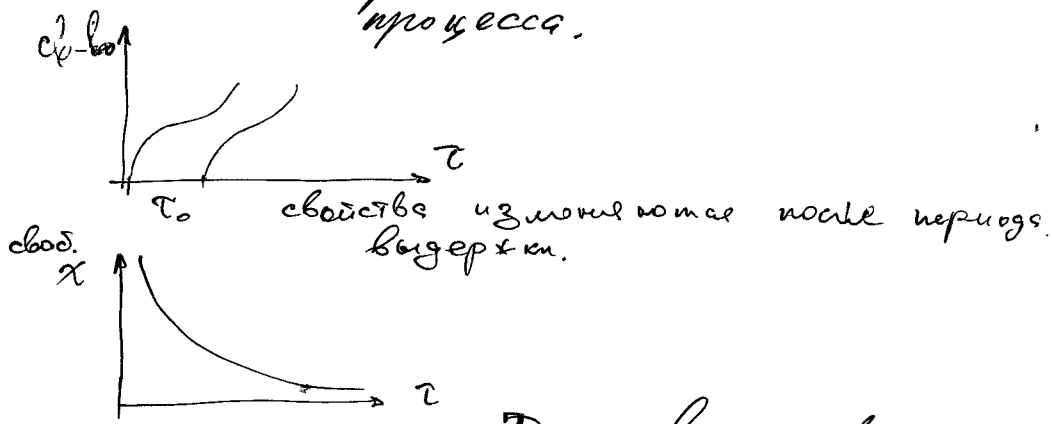
① Частичное восстановление св-в: теплопроводность λ

$$\left[\begin{matrix} \lambda \\ H_V \\ G_B \\ \delta \end{matrix} \right] \text{ меньше.}$$

$$\begin{matrix} \rho & \leftarrow & 20..30\% \\ H_V, G_B & \leftarrow & 10..15\% \\ \delta, \psi & \rightarrow & \end{matrix}$$

② Нет инкубационного периода. (инк. пер-д)

Инк. период $\equiv \tau_0$ - время необходимое до начала протекания того или иного процесса.



структура не меняется

Долг восстановления.

③
$$\chi = 1 - \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Q - энергия активации для гл. восст.
 R - газ. пост. св-в.

$$\frac{d\chi}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

max в нат. момент времени.

④ $T_{отж} \approx 0,3 T_{пл.}$

$T_{пл}$ - t-ра плавления Me

t-ра отжига (процесс)

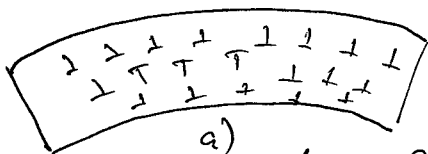
Причины отжига.

дефекты
дислокац.
поверхност.

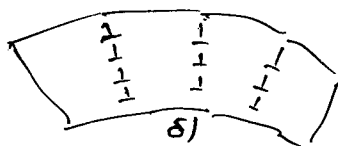
электро сопротивление ρ
< при отжиге
> при прокатке.

Перераспределение и уменьшение плот.
теплот. дефектов и дислокаций

(2) Политонизация — процесс поволн.
структурной совершенств.
деформированного металла за счёт перераспре-
деления дислокаций с образованием
многоугольных субзерен.



а)



б)

при нагреве $< 0,3 T_{пл}$, плотность дислокаций

уменьшается (активизируются $\perp$ и $\top$) В каждом отдельном
зерне своя структура:



Политонизация может быть
не всегда.

$$T_{пол.} < 0,3 T_{пл.}$$

Кремнистое железо

Политонизация в процессе отжига.

1. Время
2. Температура

т. Кюри $\frac{\text{параметр}}{\text{дисл.}} \rightarrow$
хим. сост.
температ. реакции

Рекристаллизация

при $T \rightarrow T_c$ ^{повыш.}
стадия возмратс переходит в стад. Рекре-ции

Рекресталлизация — процесс зарождения и ^{рост} новых зёрен после механ. — термической обработки, приводящих к новому структурному совершенству и уменьш. внутренней энергии метал.

Проц. РЕКРИСТАЛЛИЗ. происходит путём возникновения и движения или поочередно двух типовых зёрен

Стадии Р-ции:

первичная	Р-д	(1)	ПР
собираемая	Р-д	(2)	СР
вторичная	Р-д	(3)	ВР

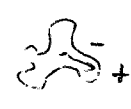
1) ПР (первичная) — процесс зарожд. — в чистом металле Р-ции и их рост до макс. ^{соприкосновения с соседними рекристалл.}
ЗР-ция обработки — металл превращ. в металл образ с полностью новой зёрном

ной структурой.
процесс (2)

- Новое структурное состояние
- практически полное восст. св-в Мет. (до деформ.)

Новая зёрновая структура:

Центры Р-ции — даны от сферы

и — разн. кривизны и спираль при обходе. 
ком. уменьш. и положит. от точки к точке.

Где? феррит ЦР. → в местах тех искажений кристаллиз. решётки.

- (-стычки границ зёрен (углы $> 20^\circ$ разгнуты).
трайные стычки
- включение вторичных фаз)

→ повыш. плотность дислокаций и др. дефектов.

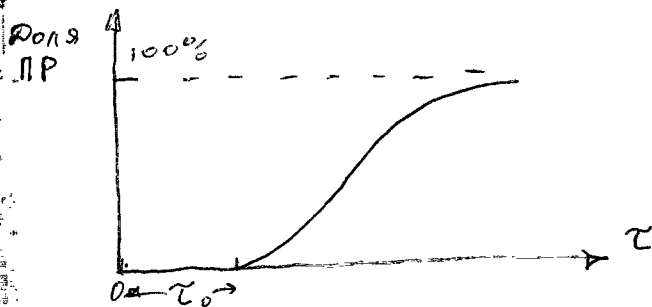
так $1 \mu\text{м} \div 0,1 \mu\text{м}$.

КАК? форми Ц.Р.

- ① форми малых угловых ^(суб.) границ зёрен
- ↓
- ② Больших угловых границ зёрен.
- ↓
- ③ Миграция больших угловых границ зёрен приводит к формированию структуры зёрен (равнооси.)

1) Более совершенная структура новообразованных зёрен (меньше дефектов)

2) у ПР есть инкубационный период.



τ_0 - инкуб. период.

$$T = \text{const}$$

Время необходимое для перераспределения дефектов.

(подготовка и форми вторич. зёрен)

продолжая время нагрева $\tau > 1 \text{ часа}$ (усл.)

С.Р (собираемость) - укрупнение зёрен за счёт соседних т.е.

Вместо 3-5 формируемая 1 зерно.

Уменьшается своб. эн-я системы за счёт упр-я

Зернограничная поверхностной энергии.

$$\sigma_{\text{сум}} = \sum \sigma_{\text{сг}} \cdot S$$

↑ суммарная поверхность.

$$S_1 \leftarrow (\text{уд.-е площади } 10 \rightarrow 1)$$

может начаться

(3) В.Р. (вторичная) — образование новых зерен в структуре после сорб Рекристаллизации.

Границы зерен минимизируют «угловую свою кривизну». — средняя структура — мелкозернистое состояние → переход в более крупную структуру. → укрупнение зерен.

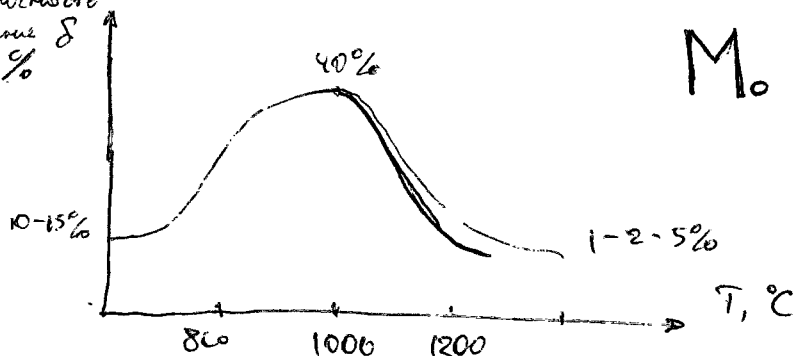


6 сторон: зерно будет расти или уменьш. — и — исчезнет

Наиболее стабильное зерно с 6 сторонами $\angle 120^\circ$

Плотность дефектов не зависит от абс. равновесной

пластичность
удлинение δ
%



М. (C, C)

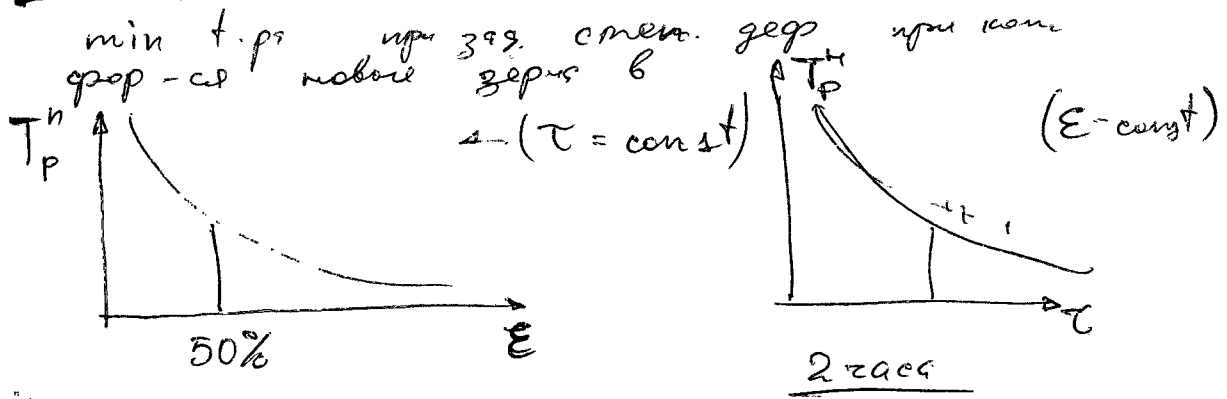
↑ время
при нагреве
внедрения

При повыш. темп до 1200°C

Неравномерное распределение.

ϵ — степень деформации
 T — температура

Тем-ра начала рекристаллизации: T_P^H



$\epsilon = 50\%$
 $\tau = 2200$ с | T_P^H (можно тоже задать T_P^H)

Наиболее приемливы те материалы, в кот. T_P^H минимальна.
Факторы влияющие на T_P^H

1. Чистота металла $\sum C_i \rightarrow \min$

Чистые металлы менее стойкие.
 Al и дюраль (сплав) $T_P^H \leftarrow$ (уменьш.)
 200° ~ 200 (использ.)

$|\tau_{кр} - \tau| = \Delta \tau \quad \Delta \tau \rightarrow , T_P^H \rightarrow$

2. C_i — мала
 $C_i \leftarrow$

$T_P^H \rightarrow$

примесь
 $\downarrow$
 в. раствор

Чистый металл и легированный (примесный металл) наиболее резко изменяется
 $T_P^H \rightarrow i$ мот
 $T_P^H \sim$

1% ат. % легирование - сильная реакция T_H

Однофазный сплав

Многофазный сплав - дисперсионное упрочнение

$$\varepsilon = 50\% \quad | \quad T_P$$

$$\tau = 2 \text{ sec}$$

$$T_P^H \sim (0,2 \div 0,3) T_{пл} \quad - \text{чистое Me}$$

$$T_P^H \sim (0,35 \div 0,4) T_{пл} \quad - \Sigma C. \sim n \cdot 10^{-2} \text{ ат. \%}$$

$$T_P^H = (0,5 \div 0,6) T_{пл}$$

$$(многофаз.) \quad T_P^H = (0,6 \div 0,8) T_{пл}$$

16.12.2012 лекция Ковтун Г.П.
сверт.

Движущая сила процесса рекристалл

При прокатке (волочении) материал запасает избыток свободной энергии

Движ. силой Рекристалл. явл-ся уменьшение свободной энергии F

$$\Delta F = \frac{\Delta F}{V}; \frac{\Delta F}{S} = P_{зв} (P_{об}, P_{гр}, P_{пов})$$

Перв. P
Содир P
Вторич P

объемная
границная
поверхностная

$P_{0.5}$ Объемная $\rightarrow d$, вакансия
напряж. I, II рода

P_{gr} Граничная $\rightarrow$ поверхность зёрен
эф. ΣS ун., по P_{gr} ун.

$P_{пов}$ Поверхн. $\rightarrow$ Разные кристаллографич.пл-ти
имеют разные значения
поверхностного натяжения.

Cu, As, Fe $\gamma_s(111)$ и $\gamma_s(100)$
I больше II для больше 3-30%

$g_b \rightarrow P_{0.5}$ (Перв. P) т.к. резко уменьшается P
различных деформаций.
Max-н возврат св-в металла.

$g_b \rightarrow P_{gr}$ (Содир. P) - рост зёрен ΣS_i ун.
уменьш. площадь границ.

теплопров.
теплоемкость
электропроводность
твёрдость
пластичность

$-P_{0.5}, P_{gr}, P_{пов}$ (Вторичн. P)

ополнен. Факторы, влияющие на проц. Перв. P-ции

химический, фазовый состав для T_p^H ($\epsilon=50\%$
 $\tau=2$ час)

Чистый металл 99,9999% (6N)

T_p^H (0,2-0,3) $T_{пл}$

Металлы технической чистоты 99,90 ÷ 99,99

T_p^H (0,35-0,4) $T_{пл}$

Сплав (однородный) - твёрдый раствор
 T_p^H (0,5-0,6) $T_{пл}$

предел.

РЗМ
 L_a
N.
99,99%
свободна от,
по металл,
по физич.
высвободн.
99,99%
4N 6N
(6N)

4. Старение сплавов (многофазные)

$$T_p^H (0,6 - 0,8) T_{пл}$$

тв. раствор.
вторичн. фаз.
Co, Fe, Cu, Al, Mg

Пример: 1) Ni - Cr - Al - Ti - Co

2) Ni - Cr

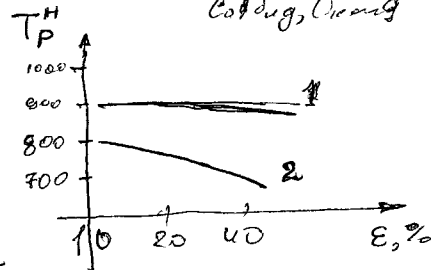


рис.

T_p^H → должно быть как можно выше

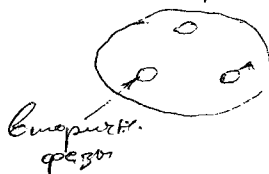
Выделяющиеся частицы в стареющем сплаве → влияют на свойства

Влияние размера частиц вторичных фаз:

Варианты 1. $\tau_a > 0,1 \text{ мкм}$ $C \leq 1\%$ (мало)

к рис.

L_a - раст. из-за частиц. $\gg \tau_a$: T_p^H повышается (монотонно)



на границе возникает
упругие напряжения

(у. релак.-у.)

2. $\tau_a < 0,1 \text{ мкм}$ L_a - мало

$\sum C_i \gg 1\%$ (много) : T_p^H повышается

концентр.
в фаз

$$P_{дв} < P_{тор}$$

T_p^H растёт

$$P_{тор} \approx \frac{3f}{d} \cdot E_{лр}$$

f - объёмная доля частиц
 d - диаметр
границы зоры

$T_p^H \uparrow$

Повышение T_p^H , при этом повышается:
Е дефект упаковки

— наруш. средостоя слоев ПУ

2) Доля ковалентной связи повышалась

3) ~~Э~~ Сила П-Н связи

сопр. пер. атомы
со стороны
решетки

Внешние факторы на пром. РЕКРИСТАЛЛИЗ.

$$D = f(\epsilon, \dot{\epsilon}, T, \tau)$$

$$N = \frac{\Delta n}{\Delta \tau} \left[\frac{\text{числ}}{\text{ед.вр}} \right] \text{ скорость зарождения ц.р.}$$

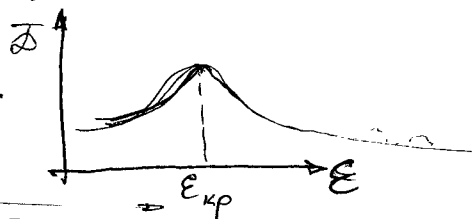
$$G = \frac{\Delta D}{\Delta T} \left[\frac{\text{мм}}{\text{ед.вр}} \right] \text{ скорость роста центров зарождения}$$

ϵ степень деформации.

критич. степень деформации
 $\epsilon \sim (1-15)\%$

малые деформации $\Rightarrow$ большая однородность по материалу в целом. $\Rightarrow$ разн. стел.

Эксп. — Где тах степени деформации: центры кристаллизации —



$\dot{\epsilon}$ скорость деформации. Внешнее $\dot{\epsilon}$

выглядит монотонной

$$\epsilon > \epsilon_{кр} \quad \dot{\epsilon} \nearrow \quad T_p \searrow$$

$$\text{при } \epsilon < \epsilon_{кр} \quad \dot{\epsilon} \text{ не монотонна}$$

T, τ температура, время

$$N = N_0 \exp(-Q_N/RT)$$

$$G = G_0 \exp(-Q_G/RT)$$

Q_N — энергия активации зарожд.

Q_G — — — — — роста центр.

$T \nearrow$ $N, G \nearrow$

Перв. Р

$$\tau = A \exp\left(\frac{Q_p}{RT}\right) : T \uparrow : \tau \downarrow$$

Q_p - энергия активации проц. рекристаллиз.



инкубационный период

$$4 \frac{\Delta T}{\Delta \tau}$$

скорость нагрева

$\uparrow$ $D \downarrow$
всичт. зерна

Табл.

Размер зерна от факторов $D \sim f(T, \frac{\Delta T}{\Delta \tau}, \epsilon, \text{ф.с.})$

факторы воздейств.	N	G	D после Перв. Р
T (степ.-ро)	$N = A \exp(\dots)$ $N \uparrow$	$G \uparrow$ Слабее N	Уменьшается
степень деформации ϵ	$\uparrow$	$\uparrow$ слабее N	уменьшается
скорость нагрева деформации	$\uparrow$	$\uparrow$	слабо зав
неравн. примеси (втор. вид)	$\uparrow$	$\downarrow$	уменьшается

Диаграммы рекристаллизации - степень величин
ны зерна в зависимости

Диагр Р-цели I рода

$\bar{D}$

тем.

Особенности

(по Кану) II том

- 1) Чтобы возникли ПР нужна ϵ_{min} минимальная деформация.
- 2) Если деформация мала нужно повысить T
- 3) Если время нагрева увеличивать, то это уменьшает T_P ↓.
- 4) $\bar{D}$ (ср. размер бел-ных зерен) больше зависит от ϵ и меньше от t -ры нагрева.
- $D_{min} \downarrow$, если $\epsilon \uparrow$ Тем же низка высокая
- 5) $\bar{D}_{нач} \uparrow$ велич. велич. $\epsilon \uparrow$ нужно так продеформировать зер ПР →
- 6) Если время увеличить $\tau \uparrow$, то размер зерна $\bar{D} \uparrow$ увеличивается.

Динамическая рекристаллизация

ε ил. деф. + Отжиг } — статическая рекр-ция происходит.

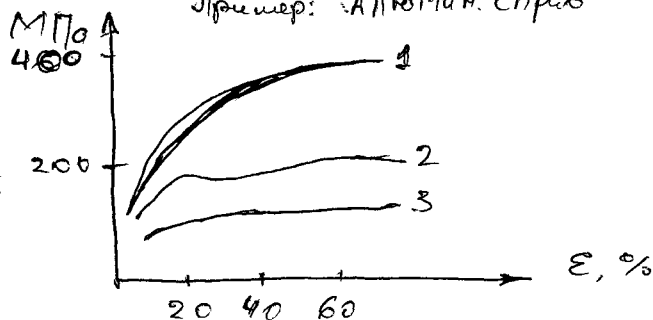
ε (дефор.) с одновременн. нагревом наз-т ДинамичР

Динамическая Р-ция — рекристалл. в процессе горячей деформации

Возврат, рекристалл. (упрочн. разупрочнение) либо I либо II в зависимости от t -ры

Пример: Алюмин. сплав

прочность
после
деформации

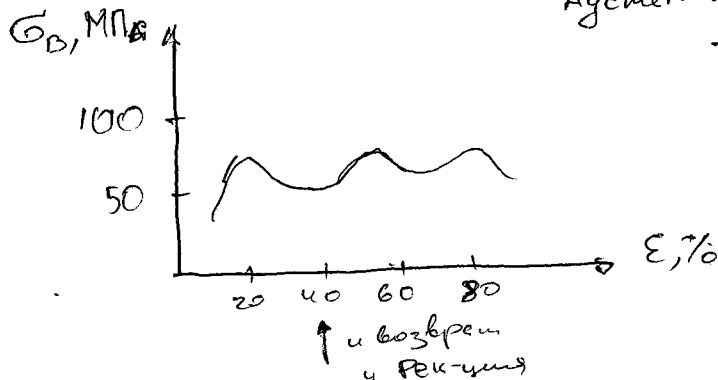


1) Деформация при 20°C (комн.)

2) — " — при 200°C

3) — " — при 400°C

2 — есть процесс возврата (снижения)
3 — деформированная и сразу восстанавливается.
Аустенитная сталь



$T_{деф} = 1100^\circ C$

$$\frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \sim \frac{E}{2 \cdot E_{г.упр.}}$$

— коэф. упрочнения

2 — коэф. деформации

прирост прочности
ед. деформации

Отличие Дин-кой Р-ции от Стат. Р-ции

1. Субструктура Дин. Р-ции менее стабильна по сравнению со структурой мет.-рас после статист. рекристал.

2. Рекр. зерна после Дин. Р-ции имеют более ровный, плотный ден.
Твёрдость

$$H_V \text{ ДР} > H_V \text{ СР}$$

3. Центр Р-ции при Дин. Р-ции наход.
у краевых исходных зерен "языки"

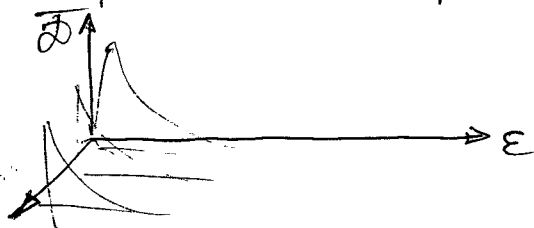
4. Текстура — ориентированное распределение составных частей тверд. тела
кристалл.

Текстура деформации ~~не~~ совпадает с текстурой Рекристал

$$\frac{DR}{CR}: \quad TD = TP$$

$$\frac{DR}{CR}: \quad TD \neq TP$$

Строим Диаграммы Динамич. Рекристал.



Различают 2 вида
Диагра. Дин. Р-ции
— II рода
— III рода

II род

$\bar{\sigma}$

принципиальные различия:
после деп и Т деформ.

III род

$\bar{\sigma}$

после деп и Т деформации + $T_{отж}$

Текстура

Текстура — ориентированное расположение в твердом теле образующих его частей.

Мех. ч — кристаллографическая текстура вдоль определенных кристаллографич. направлений.

Осевая структура

Полная текстура — Т-РА вдоль опред-го кристаллографич. направления
— расположение зерен в осев. - н плоскости,

$\{hkl\}$ числ. $\langle uvw \rangle$

$\square \square \square \{001\} \langle 110 \rangle$

$\square \square \square \{110\} \langle 112 \rangle$

$\square \square \square \{0001\} \langle 1120 \rangle \quad \% = 1,633$

Текстура определяет анизотропию св-в материалов.

100 110 — в вл. плоскостях различия

Текстур-
ированный
металл
Эл. магн.

Текстура рекристалл. зр. б.
лекция Ковтун Г.П.

23.02.2012
четверг

Тема: Стали и сплавы

Сплав — материал, состоящий из двух или более компонентов.

Сталь — это сплав, где $Fe > 50\%$
Сплав $Fe < 50\%$

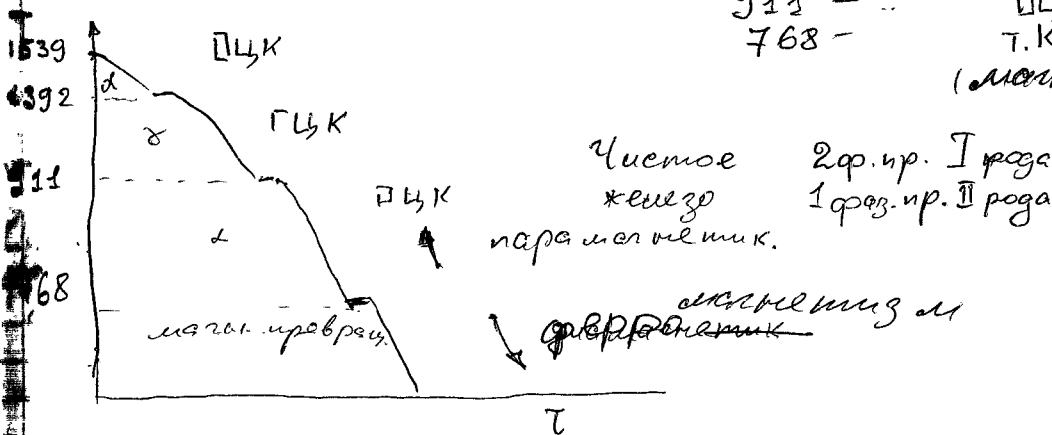
Нарисованная сталь $1^X H18 T10$

Сплавы могут быть и без железа, никель + хром.

По объему потребления [место замещения стали]. Основной вл. диаграмма Fe-C

Fe. $T_{пл.} = 1539^\circ C$

1539-1392°C - ПЦК α
 1392-911°C - ПЦК δ - $\alpha \rightarrow \delta$
 911 - ПЦК α
 768 - Т. Кюри
 (магн. превращ.)



Полиморфное - изм. типа кристаллич. решетки.

I рода - изменение плотности
 скачок TD функций
 тепловой эффеки $Q \neq 0$.

II рода: Жидк. - кристаллич. чет.
 ПАР - твердое тело, пар - жидк.
 Сверхпроводимость I рода.

I рода - плотность не меняется р-const
 кристаллич. структуру
 Не изменяется TD ф-ции

Изменяется II рода производные TD ф-ции
 теплоемкость, коэф. V расширения, сжимаемости.
 могут изменяться магнитные св-ва. (симметричные решетки)

II рода - непрерывность магнитных св-ва.

дополн. - применение остаточной намагниченности после снятия H внешнего (пост. магнит)

Парамагнетик — внешнее магн. поле действ. на внутр.

Вулн. внешнего магн. поля — др. магнет. магн. св-ва магн. сравнимы с диамагнетизмом.

Если убрать ~~в~~ ^{из} ~~Н~~ ^Н — то безв-во ^{магн.} ~~перейти~~ ^{св-ва} ~~св-ва~~
Нет остаточной намагниченности.

Диамагнетик — не реагирует на $H_{внеш}$.

Дисп. Сост Fe-C

1. Равновесн. сост. Γ Fe - 6,67% (Fe_3C) / цементит

1.1. Однофазные состояния

1.
 α -Fe.

Γ α -Fe — высокотемпературный феррит

Перевтективная реакция

- аустенит — твердый раствор C в γ -Fe
С_{max} 2,14%

- феррит — тв. раствор углерода в α -Fe

С_{max} ~ 0,02%

Св-ва аустенита
феррита

более прочный

$\sigma = \sim 300 \dots 350$ МПа $\delta = \sim 30 \dots 40$

$\sigma = \sim 250$

$\delta = \sim 50$

- цементит

- нестабильная фаза $Fe_3C \rightarrow Fe + C$

- шестой углерод — пластичн., стержни.

1.2. Двухфазные состояния.

- $L \rightarrow A_{\gamma} + C$

4,3% C) эвтектическое

1147°C

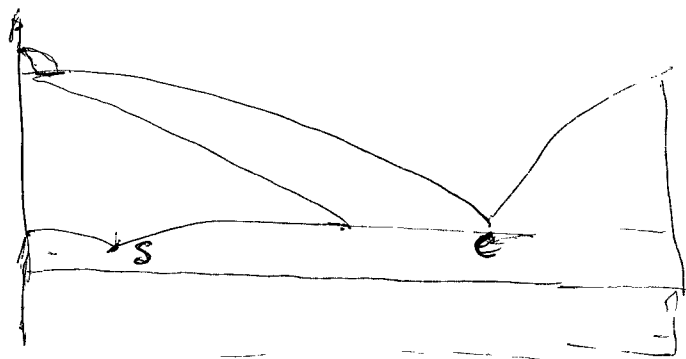
ледобурит — эвтектическое
Смесь феррита

727°C

$A \rightarrow F_{\text{феррит}} + C$ и цементит

перлит

эвтектическое



перлитная
сталь

перлит — смесь Феррита и цементита $\Phi + \Psi$

может приобретать

разное строение.

им. { сорбит
↓
тросит
↓
бейнит

" $\Phi + \Psi$ соотношение
рис. цементит в феррите.

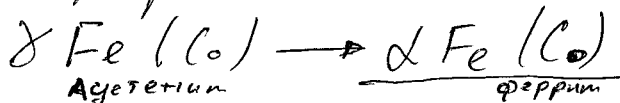
разное строение.
соот.

ИГОЛЬ.
структур.

2. Неравновесные состояния

первичной
вторичной
третичной.

Мартенситные превращения — неравновесное превращ. - с ... стали быстрее охлажд.



{ иголки
игольчат
сперсенсы

Мартенсит — пересыщенный тв. раствор с углерода в α -Fe
искаженный куб — тетрагональность $c/a > 1$



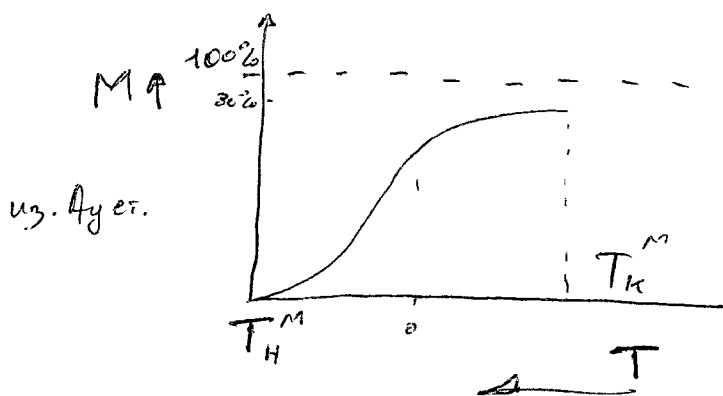
особенности мартенсит. фазы.

- бездиффузионное превращение (периода)

выделение март. фазы есть ориентированным (углы $60^\circ, 120^\circ$ — крайний 60°)

- мартенситное превращ. → мгновенное 10^{-7} с (осн) полный процесс 10^{-3} с.

- превращ. Мартенсит. → в интервале t_r .



T_H^M - нач. t-ра мартенс. превр.
 T_K^M - конечн. t-ра мартенс. превр.

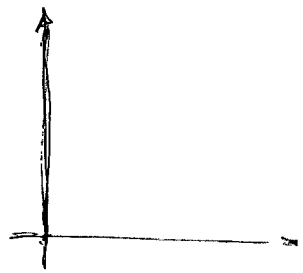
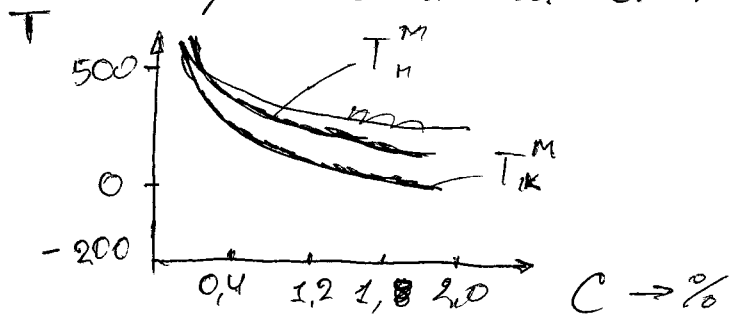
100

50

Аустенитно-мартенситная сталь

- T_H^M, T_K^M зависят от содержания C углерода

при повышении C : $\rightarrow T_H^M, T_K^M \downarrow$ пониж.



Другие металлы:

Co, Ti, Zr $FeNi$ $Ti-Mo$

Обратное превращение — диффузионное превращение
 (не мгновенное)

Мартенситная фаза очень прочная

При содержании $C \geq 3\% \Rightarrow$ **ЧУГУН** в смысле Fe с углеродом.

Структура двухфазная $\rightarrow$ $\begin{matrix} \text{Au} + \text{C} \\ \text{Fe} + \text{C} \end{matrix}$...

Классифицируют Чугуны:

Белый чугун: Fe_3C - смесь углеродистого + железа

св-ва: Твердый и хрупкий. не год. для обработки

серый чугун: углерод в виде графита в свободном сост.

более пластичен, легче обрабатывается. графит имеет свою структуру

ковкий чугун: C - в хлопьевидной форме или в шарообразной форме

поддаются обработке!

$\delta, \%$

плат 0,2 - 0,5

хлоп. 5 - 10

шаров. 10 - 15

10 - 20%

прочность

Легко обрабатывается резанием

(т.е. прочн. "сглаживает")

Лакт. тр. фрикционные св-ва

Лакт. гашение вибрации

Лакт. м. тейные св-ва (трубы, батареи)

Лакт. дешевые

для производства чугунов и сталей используют

Fe_2O_3 (70%)

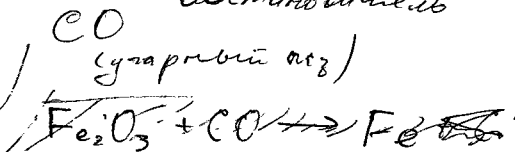
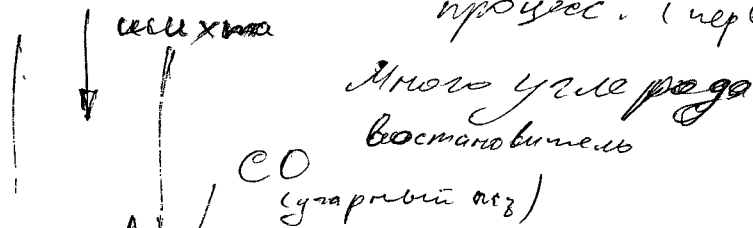
Fe_3O_4 (60%)

FeCO_3 (40%)

красная оксидная

магнитной —

Окатыши — обвалцованные по Fe руды содрж. ^{магнетит}
 Доменный процесс: восстановительный ^{процесс} (первый)



Мартеновский процесс: получение стали из чугуна с тем же содержанием углерода

Электросталь
 Дуговая печь
 Электродуг. плавка — и —

Группа примесных элементов

C	Mn	< 0,7
	Si	< 0,4
	S	< 0,06
	P	< 0,07

$$N, O, H \approx 10^{-2}$$

Выбор ^{группы} примесных эл-ментов.

Mn, Si — полезные примеси (раскиснители)

S, P — вредные примеси

т.к. FeS — образуется с чистой Fe при 988°C
 эвтектику Fe-FeS

St (красноломкость) Fe-FeS, на границе зёрен

P (фосфор) (хладноломкость)

газовые примеси нитриды, оксиды, по границам зёрен.
 пузырьки (флаконы) — источник первичного разрушения.

Сталь

Углеродистые
Fe-C

Легированные

(по содержанию углерода C) - доэвтектоидные < 0,8%
- эвтектоидные ~ 0,8%
- заэвтектоидные > 0,8%

углерод-е стали - простые (S ~ 0,06)
(P ~ 0,07) (содержим
углерода)

Ст 1, 2, 3 ... 6

Ст 3 (C ~ 0,25% - 0,28%)
установки вакуума

а) по

б) по

в) по мех. св-вам и хим. сост.

Углеродистые конструкционные - качественные
(P < 0,035 S < 0,04)

Ст 05, 10, 40, 80

Ст 40

(C ~ 0,40)

Высокая прочность 600 МПа
20%

пружина, рессоры, распредел.

лекция Ковтун Г.П. 27.02.2012
попедаевых

Инструментальные углеродистые стали

У 7 - У 12

(расширение, конформы)
свирля - вын. прочность)
твёрдость.

содержание (углерода) в десятых долях % 7% 12%
легиров. + термическая обработка : - закалка (750-800°C)
- отпуск (150-170°C)

нагрев - нагрев до + тр. с целью стабилизации
или иного состояния

Мартенсит, феррит.

Стали перлитно-мартенситные.

р. классификации:

Стали ~~фн~~ занимают 80% общ. объема.

В атомном реакторостроении используют
легированные стали —

— стали со спец. введенными легирующими добавками с целью улучшить физико-механических св-в.

Аустенитного Ферритного хар-ра, Мартенсит.

911°C — фазовый переход $\alpha \rightarrow \delta$
727°C — фазовый переход $\delta \rightarrow \alpha$?

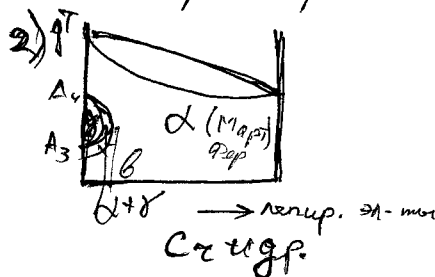
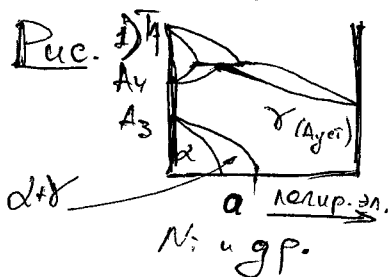
Если легировать — изменение? Будет? $\uparrow$
Одни повышают, другие понижают.

1) Группа никеля (Ni)

Ni, Mn, Co, Pt, Cu — расширение δ -области

2) Группа хрома (Cr)

Cr, Si, Al, W, V, Ti — расширение α -области



- 1) Если концентрация легир. элемента $C_{Ni} > a$ — δ -область, аустенитной хар-р.
- 2) $C_{Cr} > b$. α -область

Fe — α -ЦК
Cr — α -ЦК

$C_{Cr} \geq 14\%$

факторы:

Степень растворимости легирующих

$\Delta \tau \sim 8\%$ - полная растворимость

$\Delta \tau \sim 15\%$ - частичная растворимость

25.0
17.0

$$\frac{|\tau_{Fe} - \tau_{л.э}|}{\tau_{Fe}} \cdot 100\% = \Delta \tau$$

отношение электронных концентраций = $\frac{Fe}{\text{лег. эл. тов.}}$

$\alpha_{Fe} e/m \leq 1,38$ хорошо

$\alpha_{Fe} e/m \leq 14,8$ хорошо.

Карбидо-образующие элементы.

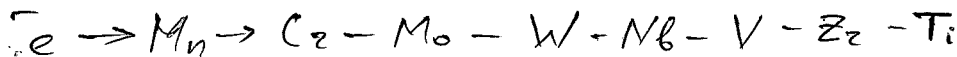


Легирующие эл.-ты образуют вторичные газы (карбиды, оксиды, нитриды, гидриды)

Группа элементов не образ. карбидов в сталях:
(Ni, Si, Cu, Co, Al)

Группа элем.-ов образуют карбиды
(Mn, Cr, Mo, W, Ti)...

Располож. эл.-тов, по стойкости к карбидам



in устойчив.

max устойчивости

Эл.-ты справа от Fe (VIII) менее ^{кар}стойкие карбиды
левее от Fe - более стойкие

Бл. Менделеев

Концентрация легир. эл.-тов мало (Mn, Cr, Mo, W)

и т.д. частично замещать C в цементите (Fe_3C),

$(Fe, Mn)_3C$; $(Fe, Cr)_3C$ - легированный цементит,
присутствующий элемент замещает часть атомов Fe.

Карбиды (группы)

1- ~~растворяющиеся~~ в Fe

2- не растворяющиеся в Fe

I гр: Me_3C
 $Me_{23}C$ $Cr_{23}C$
 Me_7C

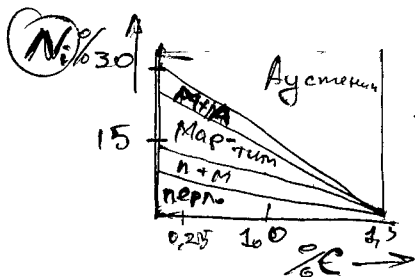
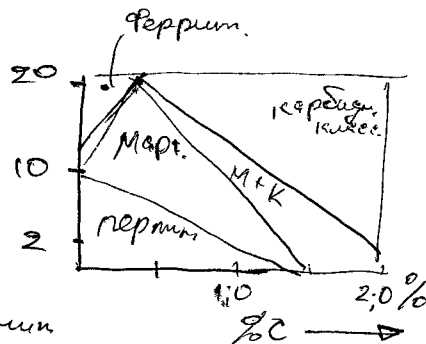
II гр: MeC
 Me_2C

Класс сталей карбидообразующие

- 1) Аустенитные
- 2) Ферритные (перлитные)
- 3) Ауст. М
- 4) ФФ - М
- 5) Карбидообразующие.

Диагр. сост. Гийе

(C_2)
 легир. эл.



Ni : Аустенит
 Март. + А
 Мартенсит
 перл + М
 перлит

Маркировка... сталей

C₂ - X
 Ni - H
 W - B
 Si - ~~Si~~ C
 Mn - Г
 Mo - М

Ti - Т
 Co - К
 Al - А
 Cu - Д
 Nb - И
 P - П

РЗМ: - 27

N - А
 V - Ф
 B - Р

1 X 18 H 10 T
 10% углерод

0.11 - C Ni-10 Ti-18
 C 2.18

Тонкости легированных сталей.

15x
25XГТ

конструкц.

 $C \sim 0,15$ $C_{\Sigma} \sim 1,5\%$
 $C_{Mn, Ti} \leq 1,5\%$

9XΦ

инструмент. стали легированные

 $C = 0,9\%$ $C_{\Sigma}, V \leq 1,5\%$ Если содержание $> 1\%$ нет $\rightarrow$ углерода

X 12 M

4X38P2M2

 $C \geq 1\%$ $C_{\Sigma} 12\%$ Mn $1-1,5\%$ $C \sim 0,4\%$ $C_{\Sigma} \sim 3\%$ $W \sim 1\%$ $V \sim 2\%$ $Mn \sim 2\%$

ЭИ 445

Легированные стали: - рессорно-пружинные
- подшипниковые

Марки Сталей так же!

Нержавеющие стали. (коррозионно-стойкие)

Обязательно содержат $C_{\Sigma} \geq 12\%$ стойкие в воздухе, кислот, и др. аг. сред.

Бывает

 $C_{\Sigma} \leq 20\%$ (14)
 $\rightarrow$ образование оксидной пленки.
отд. $\sim 29-30\%$ По причине того, что в тв. сост. образуется б-фаза
т.е. хрупкости сплава $Fe-C \in$ б-фаз - хрупкий.1.1. Хромистые стали. Fe, C_{Σ}, C

инверт: 1X13

 $C \sim 0,1\%$ $C_{\Sigma} \sim 13\% \pm$ Мартенс-Ферр.

Закалка 1000

Отпуск 700

X 13

 $C \sim 0,40$ $C_{\Sigma} \sim 13\%$

Мартенсит

Закалка 1000
Отпуск 200

X 28

 $C \sim 0,15$ $C_{\Sigma} \sim 28\%$

Ферр.

Закалка 1000

Отпуск 700

Самые простые, дешевые шир.потреб. товары.

1.2 Хромо - никелевые стали

наиболее

часто встречающиеся

$C \sim 0,3\%$ $C_{r2} \sim 18 \div 20$

$N_i \sim 8-20$

$C \sim 0,08-0,12$ $C_{r2} \sim 18$ $N_i \sim 9-12$

Никель для коррозионных свойств сильно
Структура не основе аустенитной (высокая проч.
плотность + прочность повышается)

Никель - дорог (дерево...)

Стабилизация аустенитной фазы

Закалка $1100-1150^{\circ}C$

Примеры: $10 \times 18 H 9$

$C \sim 0,1\%$ $C_{r2} \sim 18\%$ $N_i \sim 9\%$

! $500-700^{\circ}C$ самодиффузия при смешивании легирующих элементов

Образование карбидов C_{r2} и $C_{r4} \Rightarrow$ содерж Ce, Fe, Cr и др.
до 12% (легирующего), не выполняет свойство, Cr
вводится Ni или Ti добавка Ti $\sim 1\%$

$10 \times 18 H 9 T$ - карбид титана TiC реактивн.
- сталь ~~это~~ основная не тепло
вход не
нес

1.3. Хромо - марганцевые стали

$Ni \rightarrow Mn$ (частичн. полная замена) если не сильные требов.
по коррозионн

Примеры: $10 \times 18 H 9 T \rightarrow 10 \times 14 G 14 H 3 T$

архитектура
большой транс

ХИМ. промышленность:

$09 \times 15 H 8 Ю$

$08 \times 12 H 6 M 2 T$

растворит все
серьез. деформации

Прочность $\sigma_B \sim 400-500 MPa$

можно повысить

холодная деформация $\epsilon \uparrow \%$ $\sigma_B \uparrow$ $\delta \%$

$\epsilon \sim 80-90\%$ $\sigma_B \sim +120-140 MPa$

Жаростойкость (способность противостоять
высокой t-ре)

Вопрос. Хром: вопрос жаростойкости

C₂ ~ 12-14%
C₂ ~ 25%
C₂ ~ 30%

500 ÷ 700 °C
до 1000 °C
1400 °C

12 X 25 H 16 Г 7 А Р - работа до 1100 °C

А-М, А-Р (опред фазы Аустенизации)
Аустеринизация

НИХРДМ

1 X 20 H 80

t ~ 1100

C ~ 0,10 ÷ 0,15

Слав-2:

1 X 25 H 05 t ~ 1150 (C ~ 0,15

C₂ - 23-27%
Al - 4,5-5,5%
остальн. Fe

ромельс
X 23 H 05 T ~ 1200 °C

Арматурная сталь

18 Г 2С (C - 0,18 Mn - 2% Si - 1%)

25 Г 2С (C - 0,25 Mn - 2% Si - 1%)

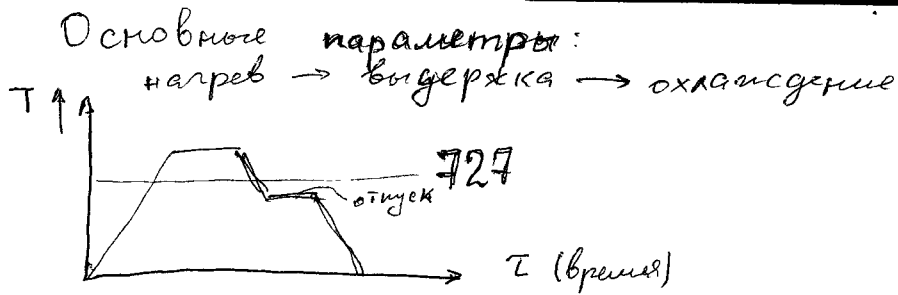
Литм. - Литм. Родивз.
термолит
стойкость

Основы термической обработки сталей

хим. состав
- фазов. состав

(степень легирования)
(могут обрз. резист. фазы)

мех. обработка - процесс связанный с нагревом
охлаждением с целью изменения структуры
сталей без изменения хим. состава.



Отжиг — I рода: снятие упругих напряжений; первичная рекристаллизация; реализовать стадию возвр. ~~(нет)~~ фазовых превращений.

II рода: для фазовых превращений всегда существует инкубационный период — углерод уходит и перераспределяется.

Закалка — процесс связанный с нагревом стали выше тем-ры фазового превращения и последующим быстрым охлаждением. получение опред. структурного состояния после 3-ки (метаморфическое).

Отпуск — операция состоящая в нагреве ниже тем-ры превращения для получения устойчивого состояния.

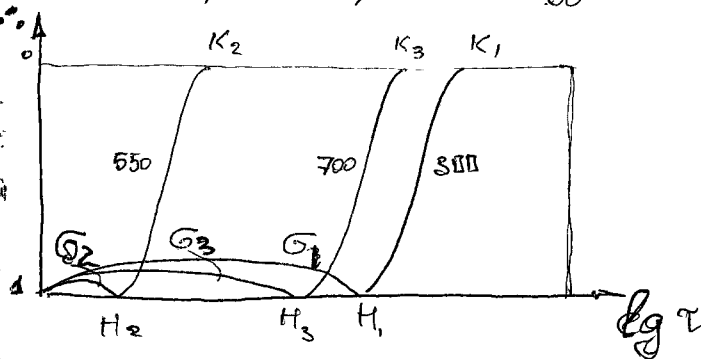
Старение — так же материалы, где нет фазового превращения, для получения устойчивого структурного состояния.

Для изучения Терм. Обр. строятся диаграммы Изотермич. Превращения (ДИП) ст.

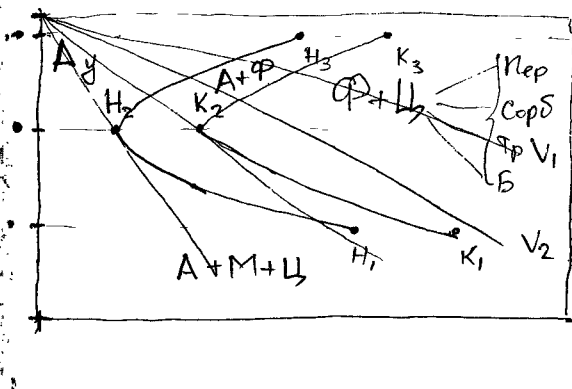
— графическое изображение фаз. сост. стали при ее охлаждении ниже 727° в зависимости от тем-ры и времени охлаждения.

Показывает кинетику роста аустенита в зависимости от времени выдержки. Как изображается:

4. Построение кривых распада аустенита:
(количество распадавшегося аустенита - по $0Y$
логарифм времени (удобней) - по $0X$)



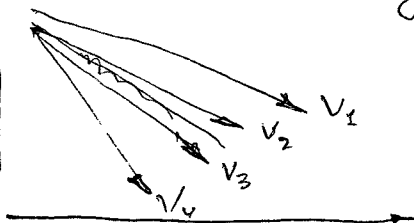
Кривые распада аустенита



Диагр. Изотерм. Превращения

Ау - Аустенит
А+Ф - феррит + цементит
Ф+Ц - феррит + цементит

τ_1, τ_2, τ_3 - инкубационный период - время необходимое для начала процесса распада аустенита



СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ
 $V_4 > V_1$

$V_{кр}$ - критическая - касается кривой ДИП т.е. $V \geq V_{кр}$; Ау $\rightarrow$ М

В зависимости от скорости охлаждения можно получить разный структурный состав

Почему? $\tau_2 < \tau_3 < \tau_1$

$$\Delta F = F_A - F_{\phi(\pi-\tau)}$$

коэф. диффузии углер.
 $F_{Au} > F_{\phi(\pi-\tau)}$ отапливает свободной энергией

$$\sigma_{н-г} \sim 10^{-3} - 10^{-2} G$$

$$\sigma_{п-н} \sim 30 \text{ МПа}$$

$$\sigma_{теор} \approx 0,15 G$$

2. Торможение дислокаций примесями атомами.

"облако Коттрелла" - вихрь вокруг дислокации

$$E_{прим. ат} \approx G b \epsilon$$

$$\epsilon = \left| \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} \right|$$

примеси O_2 - з-а сит. век. р. Бюрьерс

τ_0 - основн. мет. τ - примеси

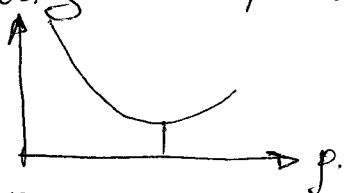
$$\left\{ \frac{\tau_{пр}}{\tau_{ос}} = 0,59 \right. \text{ условие заметности}$$

примеси внедрения — будут много на границе зёрен.
Развитие разрушения по гр-н. зёрен — низкотемпературн.
хрупкость.

3. Взаимодействие между дислокациями.

Флуксимации, статичное дислокации. Возникновение дислокационного порога в результате взаимодействия повышение плотности дислокаций.
связь напряжения течения.

$$\tau_{тег} \sim G b \rho^{1/2}$$



4. Влияние границ зёрен.

Меняется коэрентность.

любая разориентация — большая проблема

Несовпадение зёрен — разориентация.

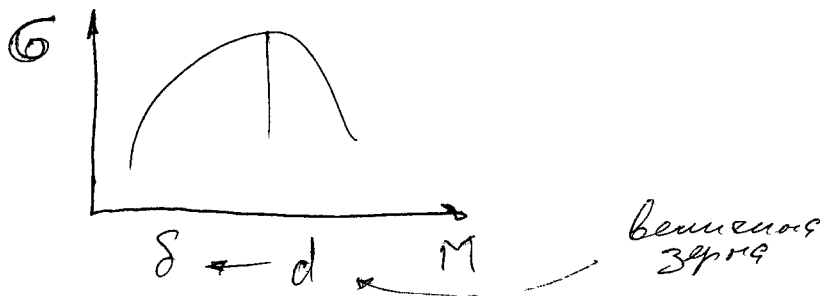
большие напряжения для пересек. границы.

уравнение Холла - Петча:

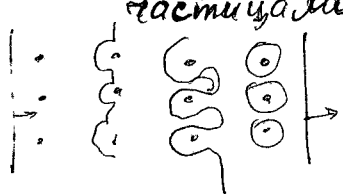
$$\sigma_T = \sigma_0 + k_d d^{-1/2}$$

d — величина зёрна

— напряжение течения для материала монокристалла
— коэф., характеризующ. передачу через границу зёрна



5. Поглощение дислокаций дисперсными частицами



$$\tau_{кр} = G \cdot \frac{b}{\lambda}$$

модуль
сдвига

Источники Франк-Рида:
генерация дислокаций.

Природа дислокационного упрочнения

$$\Delta G_{диск. упр} \approx G \cdot b \cdot z$$

$$z = \frac{\sqrt{f}}{Z} - \text{число}$$

разм. (расстояние)

$z \approx \frac{1}{\lambda}$ 100 нм (чем меньше размер частиц, тем больше расстояние между ними).
объем.

Примесные элементы на дислокации

Модуль сдвига частицы > модуль сдвига основы

$$G_{частиц} > G_{осн.}$$

Высокопрочные стали (несколько классов)

① Мартенситно стареющие (обознач. "мартенсит")

Fe + Ni (15-20%) + Ti: Al, Mo, Co, Nb, ... металлы

основы

C ≤ 0,03% (чтобы не образ. карбиды)

Au (Ni) пачинает с Т-рой 800-850°C
засаживать при 20°C - для
фетир. дугинойт. марш.

Старение 480-500°C - для формирования
и фетир.

В стали

NiTi Ni₃Ti NiAl вторичные
фазы

← расстояние между осн. ~ 100Å

- равномерно распредел.-но

- коэр. связыва

- различия в G

- различия в удельных объёмах V.

непрямые между гетич. и объёмом

03 H 18 R 9 M 5T

$\sigma \sim 2000 \text{ МПа}$ ^{активно}

$\delta \sim 10-12\%$ ^{или стикер}

T ~ 450°C

② ^{Зримо тич. (класс)} При стали (пластичность наведённая прев-
роценным)
0,3 C, Ce-9, N-8, Mo-4 Mn-2 Si-2

Закалка 1000-1100°C → деформация 400-500°C -
ε 60-80

→ старение при 400°C

G_B ~ 2000 МПа

G_{над} ~ 3000 МПа

δ ~ 20-30%

G₀ ~ 7000 МПа

закалка
старение
выделение
дисперсных
зачетн.

доформировать за счёт некий

Тема: Прочность металлов при
высоких температурах $0,5 T_{пл}$

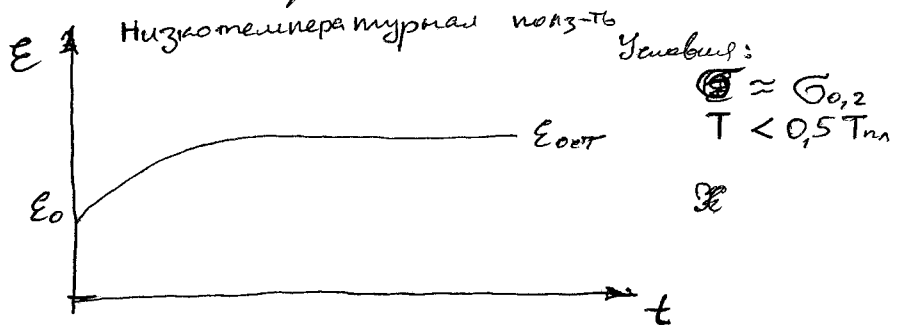
основной параметр.

Жаропрочность — способность металлов
противостоять внешним нагрузкам
при повышенных температурах.Внешние нагрузки: — статические
— циклические
— динамические
— в различных полях ($\vec{H}, \vec{E}$)При повышенных t -рах реализуется ряд мех. яв.,
кот. ~~важ~~ способны влиять на процесс
деформации.

1. Увелич. пластичность металлов
2. Возврата — частичное восстановление стр.
3. Рекристаллизация.
4. Кот. др-ты самодеформации — повышаются.

Плазучесть (явление) — деформация ^(начало) метал-
лов под действием внешних нагрузок
в условиях высоких температур.Плазучесть — основной параметр (нужно
изучить, чтобы понять характер)
Изучают кривые плазучести.Кривая плазучести — графическое
изображение все изменение деформации
металла от времени при пост-
тан-ре и нагрузке. $T = \text{const}$ $\sigma = \text{const}$.Условно выделяют: — низкотемпературная $T < 0,5 T_{пл}$
— высокотемпературную $T > 0,5 T_{пл}$

Рис. Степень деформации в зависимости от времени

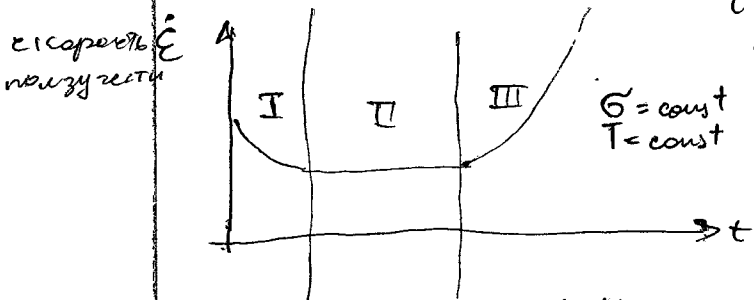
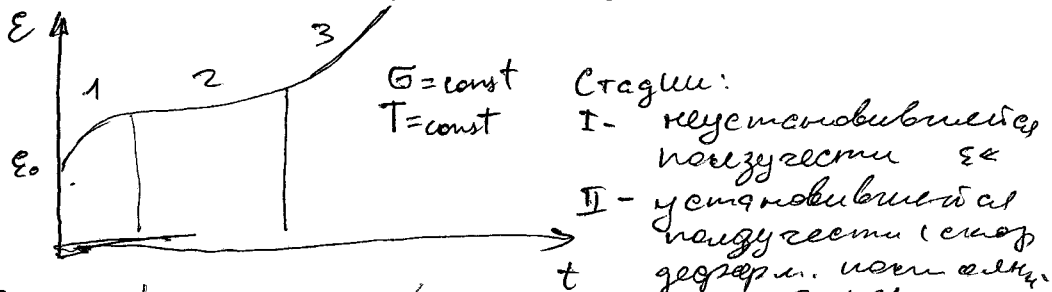


$\epsilon_0 \sim 77K$
 $P \sim 4,2K$

ϵ_0 - мгновенная деформация, кот. возникает в образце под действием приложенной нагрузки - упругая деформация

$\epsilon_{остаточная}$ - остаточная деформация, кот. формируется в образце под действием приложенной нагрузки. $\epsilon_{ост} \leq 1\%$

Высокотемпературная ползучесть $T > 0,5 T_{пл}$



Ползучесть I и II стадии.

I ап. $\dot{\epsilon} = A t^{-m}$, $0 < m \leq 1$

1.1. При $(0,1 - 0,3) T_{пл}$ $\epsilon \sim n \cdot 0,1\%$

(логарифм) $m=1$ $\epsilon = a \ln t + const$ $a = const$

1.2 возраст T выше $5 \cdot 10^8$

$$m = 2/3$$

$$\dot{\epsilon} = \beta t^{1/3} + \text{const} \quad \leftarrow \text{(использовать по Аррени)} \\ \uparrow \text{коэф.}$$

не укладывающ. в 1.1, 1.2. Существуют зависимости

Ист. механизм "испытывания" (ряд источников деформации)
 σ_a (напряж. активации) различны.

$$\left(\frac{\sigma}{E} \right)$$

σ_{a1} - мин $\rightarrow$ σ_{a2} - средн. σ_{a3} - макс
 $\uparrow$ энергия активации

$\sigma_{a1} < \sigma_{a2} < \sigma_{a3}$
испытывание σ_{a1} различных единиц деформации.

II ст. II $\dot{\epsilon} = \text{const}$ накапливается в течение II ст. определённой деформации.

1) σ (высокие напряжения) $\geq E \cdot 10^{-4}$, $T < 0,5 T_{пл}$

$$\dot{\epsilon} = A \exp(B\sigma), \text{ где } A, B - \text{коэф-ты, хар-е св-ва метал-а}$$

2) σ (малые напряжения) $\sigma \sim (10^{-4} - 10^{-6}) E$

$$\dot{\epsilon} = A_2 \sigma^n, \text{ где } n = 4 \div 5 \text{ г/счётых мет} \quad \leftarrow \text{модуль Юнга}$$

3) σ (очень малые) $\sigma < 10^{-6} E$ $T = (0,7 \div 0,8) T_{пл}$

$$\dot{\epsilon} = A_3 \sigma$$

Пост. напряжения, медленно t ра.

III ст. II характер-о резким возрастанием $\dot{\epsilon} \uparrow$

- пластическ деформация

- диффуз

течение.

Разупрочнение преобладает над упрочнением

ТА разрушение по границе зерен.

Тх разрушение транскристаллитно.

Хар-ки, характеризующие Ползучесть

Предел ползучести $\sigma_{\epsilon/t}^T$
Предел длительной прочности σ_t^T

T - темп. E - деформация. t - время

$\sigma_{\epsilon/t}^T$ - напряжение, при кот. металл деформируется на ϵ (при деформации T и t) за промежуток времени t (часы)

$$\sigma_{0,2/100}^{1000} = 35 \text{ МПа}$$

$$\sigma_t^T = \sigma_{100}^{1000} = 45 \text{ МПа}$$

Пог деформируется на 0,2% при 1000°C за 100 ч разрушается

Чтобы определить $\sigma_{\epsilon/t}^T$ и σ_t^T необходимо построить ряд кривых



$$\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$$

$\epsilon(t)$ $\dot{\epsilon}(t)$

Практически все перлитовые стали — длительные жаростойкие.

$\left. \begin{array}{l} \text{Ni} \\ \text{Ni-Cr} \\ \text{Ni-Co} \end{array} \right\}$

Какие принципы где (Ni Cr Ti Al) Mo, V
75% 20% 3% 1%

$$T = 700^\circ \text{C}$$

$$\sigma_B \sim 105 \text{ МПа}$$

(при краях среза 1-2 мм)

$$\sigma_{100}^{300} \sim 50 \text{ МПа}$$

Характеристики высокой жаропрочности

- высокие силы связи между атомами
- $E \uparrow$
- $T_{пл} \uparrow$
- ΔH $\Delta H_{субл} \uparrow$
- D - самодиффузия $\downarrow$
- T_p высокие

Комплексы

тугоплавкие металлы
1000-1200 °C

IV гр. табл. Менделеева

V гр.

	$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{прев.} \text{ } ^\circ\text{C}$	$E \text{ КПа/мм}^2$		$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	E
Ti	1668	882	10^4	V	1920	$13 \cdot 10^3$
Zr	1825	862	$8 \cdot 10^3$	Nb	2468	$9 \cdot 10^3$
Hf	~ 2200	1840	$14 \cdot 10^3$	Ta	~ 3000	$18 \cdot 10^3$
ГПУ $\rightarrow$ ЦК				ЦК		

VIA гр.

Использование в космич. и атомной энергетике

	$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	E
Cr	1875	$25 \cdot 10^3$
Mo	2620	$33 \cdot 10^3$
W	3382	$41 \cdot 10^3$
ЦК		

- 1) II A ГПУ $\rightarrow$ ЦК
- 2) кубов. и приращен внедрения

IV $\rightarrow$ VIA $T_{xp} - 100$ Cr, W - 3000

Наиболее кубовителюм к приращен внедрения

IIA группа

10^6 см^{-2}

$10^{-6} - 10^{-8}$

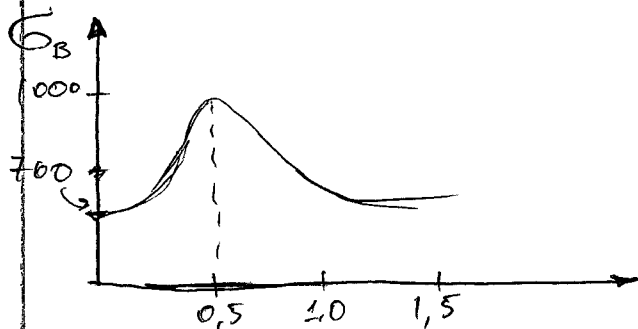
Низкая растворимость

Ковал. связь - склонность к хрупкости

Сплавы на основе γ -КЧ металлов

Mo

1. $Mo + 0,5\% Ti$ (ТМ США)



на титке 0,5% -
таж пластичность

"феномен Ti"

$\delta_{max} \sim 0,5\%$

Причина: херомо взаимодействуют TiC
C, N, O. - мелкодисперс $10^{-4} - 10^{-5} \%$
своего титана TiO TiN

ОДС стали (окают ирию)

- нейтронизация прилисей внадрення
- модификация структуры
- легирование

✓ 2. $Mo + 0,5Ti + 0,1Zr$ (ТЗМ)

✓ 3. $Mo + 1,25Ti + 1,15Zr + 0,15 C$ (ТЗС)

4. $Mo + 0,15Zr + 0,4Ti + 0,01 C$ (ВМ-1)

W

1. $W + 0,12 Zr$

4. $W + 3,5Ta$

2. $W + 0,6 Nb$ } *

3. $W + 25 Mo$ }

* G_B^{1650} — в 3-4 раза выше, чем у чистого W

Nb

1. $Nb + 30Ta + 0,8Zr$

2. $Nb + 15W + 5Mo + 1Zr$ (F-48)

$\sigma_B \sim$ в 3 раза выше, чем у чистого Nb
удельная прочность $\frac{\sigma_B}{G}$ выше, чем у $Mo + 0,5Ti$

Ta

1. $Ta - 7,5W$

2. $Ta - 30Nb - 7,5W$

3. $Ta - Hf - W - Re$

Распространены
Mo, Nb сплав

сплавы с доб-ми Re

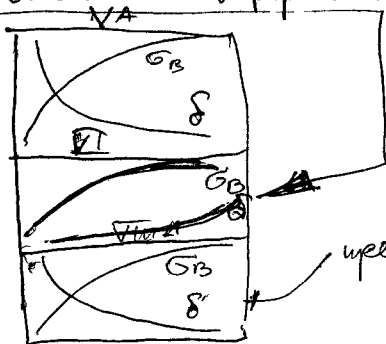
— редкий и дорогой металл
тугоплавкий
ГПУ решетки модуль упругости
пластицин
эмиссионные св-ва

$W + Re$
 $Mo + Re$

БР — 27 ВП ($W + 27\% \text{ доз. Re}$)
МР — 47 ВП ($Mo + 47\% \text{ Re}$)

Термопара
1500°

Г.К. "Рентгеновский эффект"



σ — прочность

δ — пластичность

предел растворимости

Разработана
сплав

W-Mo-Re (1:1:1) + пластичная
характеристика

произ-во
в США
в 2000
10 т/год

Re - O, N, C

ReO - "смазывают" зёрна
деформации + большой вклад
Дополнительный деформационный
механизм двойникования

Ввод Re - из-за ^{сильной} электронной структуры,
увеличивает связь
атомов в кристалле.

ΣIA
р.

$\frac{l}{m} \rightarrow$
O, N, C $\rightarrow 0$

Диаграмма использования материалов
в термостойкости.

W
Mo TZM
Nb
(C2+Ti)

Al

$T_m = 658$

$E = 7 \cdot 10^4 \text{ МПа}$

$d = 2,7 \text{ г/см}^3$

Не окисляется 0,002 мм
уд. прочность превышает сталь
 $1 \text{ т Al} \approx 5 \div 6 \times 1 \text{ т Fe}$

Высокая электропроводность Ag Cu Al

Конструкционные материалы $\rightarrow$

1. Al + Cu + Mg (дюралюминий)
~4% ~4% А. Вильямс

процесс старения при $T_{\text{ком.}}$

5- фаза: Al_2SiMg - упрочняет

500 - закалка

2. $Al - Zn - Mg - Si$

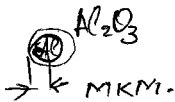
[Boeng-777]
сделан.

3. $Al - Be - Mg$

4. $Al - Li - Si - Mg$

"Комкор" "Ту-144"

5. САП - Спектральная Алюминиевая Пудра



Прессуются спеканием



Be - хрупкий, токсичный

Тема: Трафаретирование и обработка
металлов в вакууме.

лекция Ковтун Г.П.

02.04.2012г
понедельник

Вакуумная прокатка.

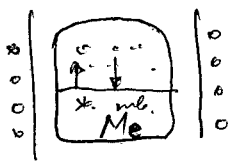
$MoNb$, $SiNb$,

Электронно-лучевая плавка
в вакууме.
(10^{-4} мм.рт.ст.)

отд.
Вакуум
металлургия
дифф.
сорбц.
титан.
насосы.

Определение

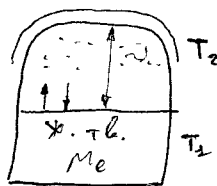
Насыщенный пар - пар, находящийся в равновесии с жидкой или твердой фазой



$$P_{н.п.} = w \sqrt{\frac{2\pi RT}{m}}$$

давление
насыщ. пар

Гуре Кудряков - Кендигтаре



Атом доходит до стенки без соударения —
молекулярный режим
 $T_1 > T_2$

$\rho_{ост} \approx 10^{-4}$ мм.рт.ст.

Часто испаряемые материалы — стоксы, т.е. $\rho_{ост}$

Раствор — система из ^{однородных} атомов разных типов — молекул, при этом не исключ

опред. и стехиометрических соотношений (в отличие



$P \approx \sum P_i$ от интерференций.
(закон пар. давления)
Парц. давл. — равновесн. давление i -го компонента.

З-н Рауля — зависимость отбносительного понижения парц. давл. i -го компонента от его содержания.

A — растворитель

B — растворённое вещество, тогда

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A - n_B}$$

— ЗАКОН РАУЛЯ.

где

P_A^0 — давление пара для чистого эт-на

P_A — парциальное давление (и.д.)

n_B, n_A — число молей растворителя и раств-го вещества

Разбавленные растворы: если n_B — мало, или $n_B \rightarrow 0$.

$$\frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = N_B \quad \text{используем долю компонента B.}$$

$$N_B = 1 - N_A$$

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = 1 - N_A$$

$$P_A = P_A^0 N_A$$

Более употребител.
формулировка
З-на Рауля

Закон РАУЛЯ

2)

Идеальные растворы

судят по энергии смешивания

$$U_{AB} = \frac{1}{2} (U_{AA} + U_{BB})$$

$$\Delta U_{AB} = 0$$

$\Delta V = 0$; $\Delta H = 0$ нет изменения теплоемкостей.
объем теплота Атом А и В равноценны друг другу.

$$p_i = p_i^* N_i$$

Реальные растворы

$$U_{AB} \neq \frac{1}{2} (U_{AA} + U_{BB})$$

Случаи: 1) $U_{AB} < \frac{1}{2} (U_{AA} + U_{BB})$

энергия атомов выше, чем энергия смеси

$$\Delta U_{AB} > 0$$

$$\Delta H > 0 ; \Delta V > 0$$

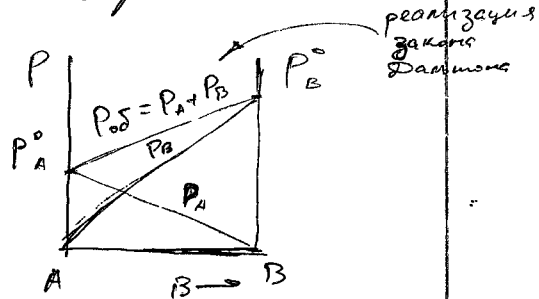
с поглощением тепла. Систему относят к мех. смеси.

2) $U_{AB} > \frac{1}{2} (U_{AA} + U_{BB})$, $\Delta U_{AB} < 0$

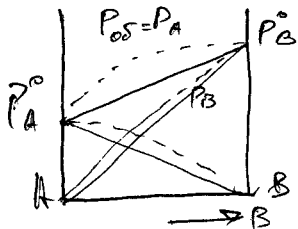
$\Delta H < 0$; $\Delta V < 0$; с обрат. раствором выдел. тепла

выделение тепла

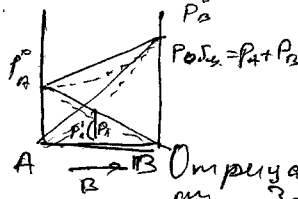
1) Идеальный Вариант



2) Реальный вариант



"Положительное отклонение от закона Рауля"



для тв. растворов

2)

Отрицательное отклонение от Закона Рауля

Среднее Законмерности д/ид. сист. на законел. д/реакц. сист.

Def: Активность

летучести

$$a_A = \gamma_A P_A \quad - \text{концентрация}$$

$$f_A = \gamma_A P_A^i \quad \text{для реальных раств.}$$

эффективное давление д/реакции растворов.

γ_A - коэффициент активности

$$\gamma_A = \frac{P_A^i}{P_A} \quad - \text{отклонение системы от идеальности}$$

P_A^i - паров. давление чист. А для чист. А д/ид. сист. для реальных раств.

$$1 < \gamma_A < 1$$

могут быть. Для того чтобы перейти от идеальной системы к реальной...

P_A - паров. давление компонента А.

При переходе в вакуум меняется своб. энергия:

$$F = F_0 + RT \ln P$$

свободн. энергия при стандартном состоянии

$$P_1 = 1 \text{ атм.} \sim 10^3 \text{ мм.рт.ст.} \Rightarrow \Delta F = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = RT \ln \frac{10^{-2}}{10^3}$$

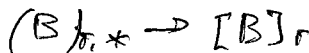
$$P_2 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ мм.рт.ст.} \quad \Delta F \approx 10 \text{ кДж}$$

Тепловые параметры процессов в вакууме.

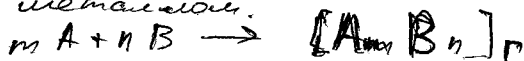
Р_{атм.} реакция - обезгаживание реактора

Механизмы удаления примесных элементов

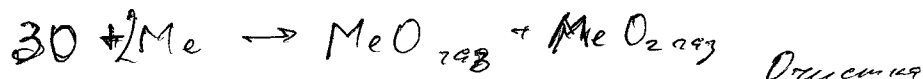
1. Цеп. в ат. мед.



2. Испар. примесей соединении с основным металлом.

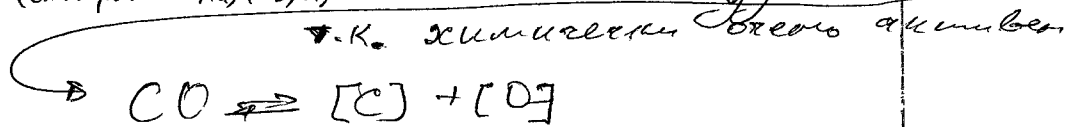
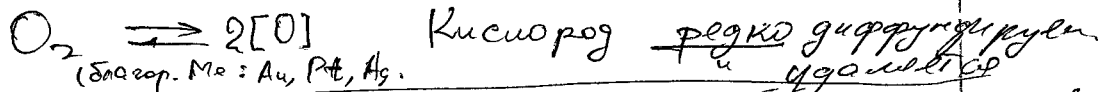
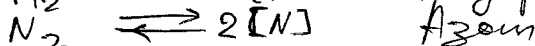
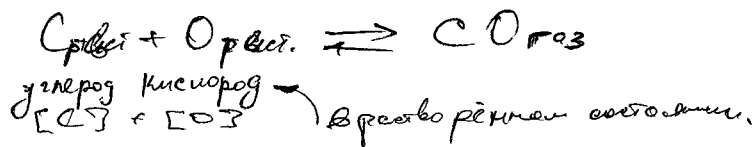
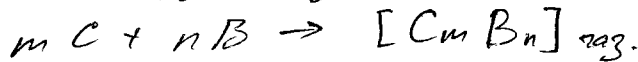


Пр-т: образование летучих оксидов.



Очищение металлов от кислорода, путем введением кислорода.

3. испарение примесей путём соединения друг с другом.



Nb, Zr, Hf

10^{-3} % нужно, чтобы остаточное давление 10^{-7} — 10^{-9} мм рт. ст.

Влияние Давления на скорость испарения.

лекция Ковтун Г.П.

5.04.2012
четверг.

для i-ых компонентов з-н РАУИЯ

$$P_i = P_i^{\circ} N_i - \text{идеал. раств. р.}$$

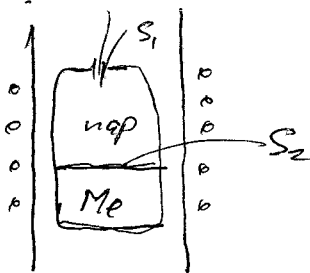
$$P_i = P_i^{\circ} \gamma_i N_i - \text{реальн. раств. р.}$$

вводится
коэф. активности

$$P_i^{\circ} = w_i \sqrt{\frac{2JRT}{M_i}}$$

давление насыщ. пара
ур-е Кнудсена - Ленгмюра

В изотерм. условиях



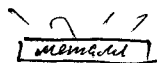
ячейка Кнудсона

$$S_2 \gg S_1$$

(диффузионный метод)

Через малое отверстие происходит диффузия массы пар

метод: измерение вытек. др.-лу



$$P = \alpha_i W_i \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_i}}$$

~~коэффициент~~ α_i - коэффициент испарения - степень истощения от идеального.

Давление газов остаточного внешнего среды.

Молекулярный режим не всегда выполняется. Поверхность может взаимодействовать с остаточными газами внешней среды.

На поверхности образуются MeO , MeC , MeN , поэтому поверхность постоянно загрязняется, поэтому реально $\alpha_i < 1$

В зависимости давления от T $P \sim f(T)$

ΔH — теплота испарения / сублимации | Кое-во теплоты для перевода в пар. сост. | кот. необходимо

Хар-ст. связи вещ-ва

чем $T_{пл}$ $\rightarrow$, тем ΔH $\nearrow$

$\Delta H \sim f(T)$ | в интервале $T_{пл}$ $\Delta H = const.$

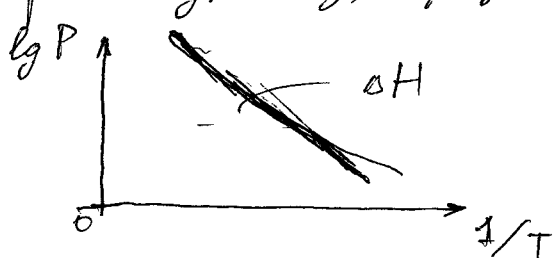
упругость пара

$$\lg P_i^{\circ} = A - \frac{\Delta H}{2,303 RT}$$

$$\boxed{\lg P^{\circ} = A - \frac{B}{T}}$$

где $B = \frac{\Delta H}{R} = \frac{\Delta H}{4,574}$

решение ур-е для определения упругости пара



$$P^{\circ} = W \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

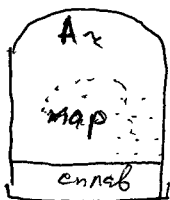
Нужно знать $\rightarrow P_i^{\circ}$ — упругость паров пара
 Как зависят $\rightarrow W$ — скорости испарения
 ния? $P_{вн}$ от внешнего давл.

$$P_{вн} \leq 10^{-4} \text{ мм.рт.ст.}$$

$$\frac{10^{-2}}{10^{-1}}$$

Az плавок, ковка...

Величина P_i° — не зависит от $P_{вн}$ — давл. внешнее.



$T = \text{const}$ Долгие времена установ-
 ливается постоянство T -ра.

P_i° — термодинамич. велич.

скорость испарения: W — кинетическая величина.

Рост. на W вольфрам 7-2600%

Рост (мм.рт.ст) в вакуум

$$W (10^{-9} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1})$$

~ 256

6 атомов	~ 250	($\times 10^{-9}$ $\frac{1}{сек}$)
1	~ 60	
10	~ 29	
70	~ 4	
200	< 1	

Газовые примеси, их удаление.

1. Молек. испарение
2. Летучие окислы
3. $CO + [C] \rightarrow CO$
 $2[C] + O_2 \rightleftharpoons 2CO$

опер.ч. обезуглерожива-
ния.

Закон Сиверта

3.

$$[C] = K \sqrt{P_{H_2}}$$

$$[H] = K \sqrt{P_{H_2}}$$

$$[H] \downarrow P \downarrow$$

$$[C] \sim e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

$$[C] = K \sqrt{P_{H_2}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

растворимость
газовой
среды

3-ч: Растворимость
газа в металле
~ $\sqrt{P_{H_2}}$

T - const

ΔH - тепло растворения
газа в металле
T - температура

- зависимость растворения
газа в металле в зависи-
мости от давл. и t-ры: P_{H_2}, T .

K - const равновесия

$$[C] \sim \frac{1}{e^{\frac{\Delta H}{RT}}}$$

$$1) T \uparrow \frac{\Delta H}{RT} \rightarrow 0 e^{\frac{\Delta H}{RT}} \rightarrow 1 [C] \uparrow$$

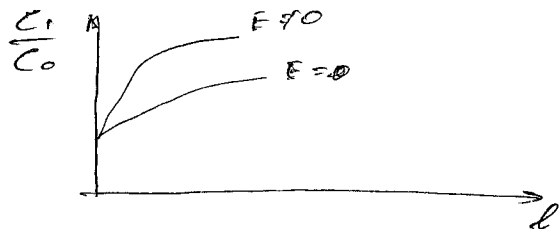
$$2) T \downarrow \frac{\Delta H}{RT} \rightarrow \infty e^{\frac{\Delta H}{RT}} \rightarrow \infty [C] \downarrow$$

T,
P_{H₂}

Вопрос: как добиться мин содержания
водорода в металле?
(максимум при T, P_{H₂})

Чтобы добиться движения зоны $\vec{v} \rightarrow U_i$

Примесный ток за счёт коэф-та
разделения совнар. с примесным током
34



Получены R_e, R_u, U_s

max C_i
методом

вакуумное пространство $\gg$

Влияние растворов газов на св-ва металлов

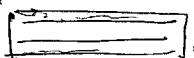
- Газовые среды могут образовывать пленочные образования (Me_2O_n , Me_2S_n , MeN оксиды, карб. и нитриды)

$C_n H_m$ - остатки углеводородов в ~~воздухе~~

- а) хрупкость увеличивается
- Пр-р: W
- 1) отпек в "масляной" среде $C_n H_m$ $\delta \rightarrow 0$
 - 2) — — — в вакууме крекингных сред $\delta \sim 10-15\%$
- Хрупкие карбиды W

- Насыщение поверх. слоев газом

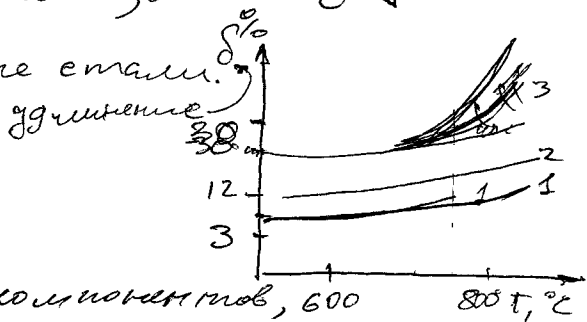
δ (хлесткость) уменьшается



- Объемное поглощение газов

$\delta \downarrow$

Работы ① жаропрочные стали.



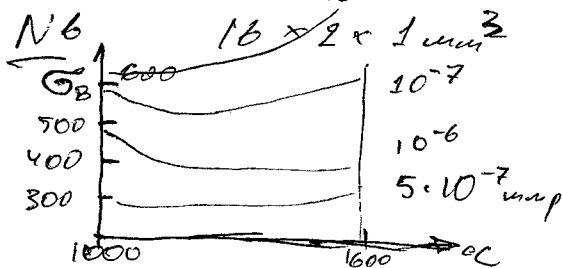
ЭИ - 437В

- 1 - плавка на воздухе
- 2 - плавка в вакууме
- 3 - плавка исходных компонентов, 600 полная плавка

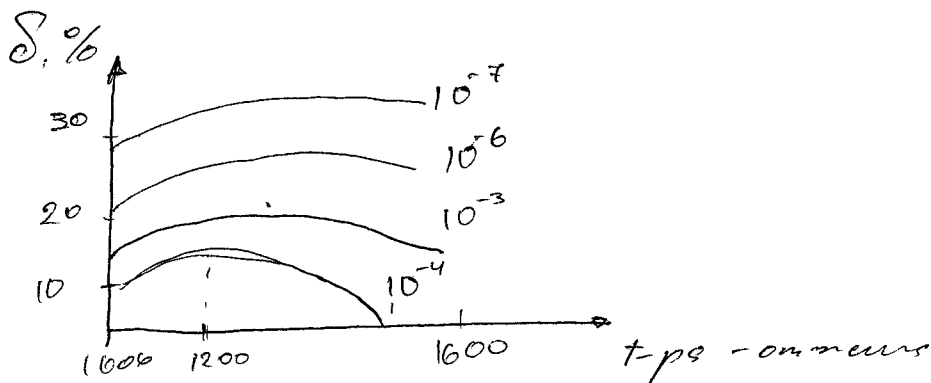
На пр. $Mo, W,$
 Nb, Ta
 Zr, Hf

50° $200-300^\circ$ $T_{xp} - t - p^\circ$ хрупкое
 $\sim 0^\circ$ и переход
 $\sim 0-20^\circ$

Пример: Роль вакуумных сред $\Sigma C_i \cdot 10^{-2} \%$



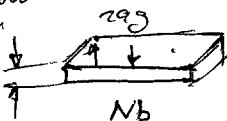
отпекался и исследовался
протек и раст хруп-кост



В процессе взаимодействия газа с металлом

нагрев при $T = 1000$
 $P_{\text{внеш}} \approx 10^2 \text{ мм}$
 $\gamma \approx 0.47$

толщина



Как изменяется итоговая концентрация газовой составляющей? (ΔC)

$$\Delta C = \frac{\kappa \alpha t P}{h}$$

$T = \text{const}$

P - внешнее давление газа
 t - время выдержки
 α - вероятностный коэффициент поглощения газа металлом

$\alpha_{\text{max}} = 1$

циркуляц.
 фр.-ло
 g/Z_T

$$\Delta C = 5,8 \frac{n_2 \cdot p t S M_{Me}}{\sqrt{M_2 T_2} m_{Me}}$$

для ЦИРКУЛЯЦИИ

степень поглощения металлом газов O, N, H

n_2 - число молекул в газ.

P - внешнее давление газов.

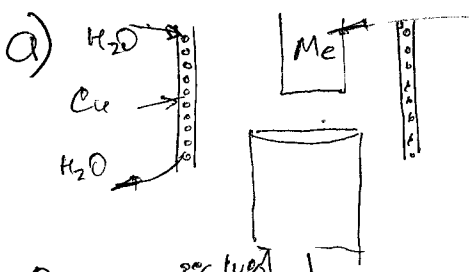
t - время

S - поверхность M_0 , M_{Me} - атом. вес. M_0

T_2 - t -ps газа

m_{Me} - масса M_0 .

НУЖНО $P \downarrow$, $t \downarrow$, $S \downarrow$, $T \uparrow$ для того чтобы уменьшить поглощение металлом газов.



— Zn + 1% Nb

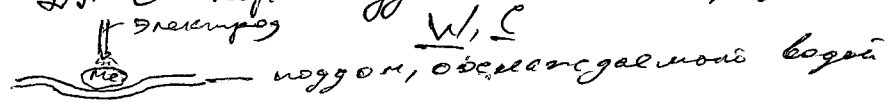
плазма: $e^- + Me^+ H^+ N^+$

Вакуум 3% (4%) ↓

- "+" :
- 1) Большие массы слитков > (тонны)
В зоне перелива - в инертной среде
 - 2) Хим. состав сплава сохраняется

- "-"
- 1) Слабая очистка
 - 2) Структура слитка неравномерная
нужно 2-3 переплавки

б) Для изготовления лабораторных образцов
ДП с неаэродируемым электродом

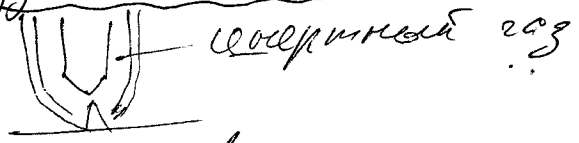


! Основной электрод не плавится

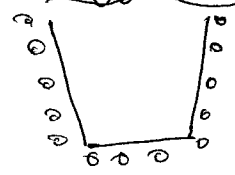
"-": Избегать загрязнения металла

3. Плазменно-дуговая плавка

Плазмотроны



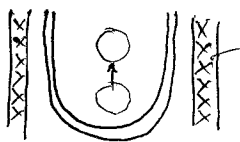
4. Индукционная плавка



Птиль - керамика (не только)
медной плитки с
разрывом

"-": низкий КПД (~10%)

5. Плавка во взвешенном состоянии



магнитное силовое поле

Образец (Fe) висит в пространстве и плавится

Al
Mg
Be

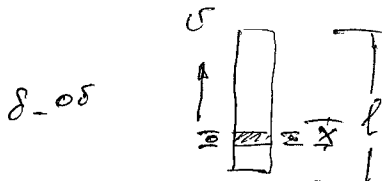
"-" нельзя удерживать большие образцы

(перекристаллизация)

6. Зонная плавка

$$K_0 = \frac{C_{тв}}{C_{ж}}$$

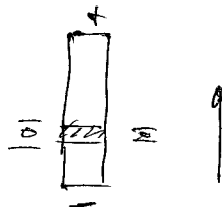
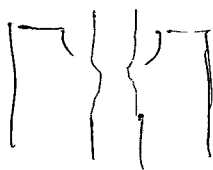
$$K_{эфф} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)e^{-\delta \cdot l}}$$



$\delta - \text{об}$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - K_{эфф})e^{-\frac{K_{эфф} \cdot x}{l}}$$

Частич



7. Зонная плавка с электропереносом

$$U_i = U F_i$$

$$F_i = F_z + F_n$$

кулоновск. сила связи
сила электро

$$F_z = z_i E$$

$$F_{ni} = e n l \sigma_i E \quad F = \frac{(z_i - |e| l \sigma_i) E}{z_{эфф}}$$

$$F_{эфф} = z_{эфф} E$$

Влияние электронов превышает действие кулоновской

Вакуумная металлургия

Рафинирование Met-ов в вакууме.

Дистилляция металлов в вакууме (перегонка)

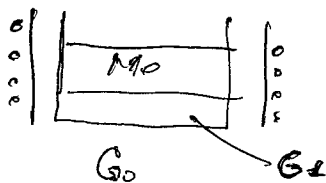


Схема однократной перегонки:
испарение + конденсация
 $G_k = G_0 - G_1$

Присходит разделение
примесных элементов

$$\begin{aligned} P_{пр}^{\circ} &> P_{Me}^{\circ} \\ P_{пр2}^{\circ} &< P_{Me}^{\circ} \\ P_{пр3}^{\circ} &\approx P_{Me}^{\circ} \end{aligned}$$

Упрощает паров примесей (1-3)
относительно упрощ.
паров металлов.

В конденсате: Me-осн + примесей
легко летуч.

в G_1 : Me-основной + примеси малолетучие

Перегонка из твердого состояния: СУБЛИМАЦИЯ

Релей:

$$\ln \frac{G_0}{G_t} = \int \frac{dy}{x-y}$$

A - осн. в-во
B - примес. в-во

G_0 - масса в-ва исходная
 G_t - " " " " момент t врем.
 x - содерж. примесной комп. в расплаве
 y - " " " " в паровой фазе.

3-й РАУНУ
зр. - КНУДСЕНА

Мартин превращение зр. Релей

$$\lg \frac{G_0}{G_1} = \frac{P_A^{\circ} \sqrt{M_B}}{P_1^{\circ} \sqrt{M_B} - P_B^{\circ} \sqrt{M_B}} \left(\frac{P_B^{\circ} \sqrt{M_A}}{P_A^{\circ} \sqrt{M_B}} \lg \frac{x_1}{x_0} - \lg \frac{100-x_1}{100-x_0} \right)$$

x_0 - начальное содерж. (компонента) A в G_0
 x_1 - конечное содерж. компонента A в G_1
 x_0, x_1 - молярные доли

$\delta_A \rightarrow 1$
 $\delta_B \rightarrow 0$

$$\beta_{ug} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

коэффициент
разделения.

$$\beta_{real} = \frac{\gamma_A P_A^0}{\gamma_B P_B^0} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

γ_A коэф.
активности

$$\beta_{real} = \frac{P_A^0}{\gamma_B P_B^0} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

γ_B - коэф. актив.
примесного эл-та
неизвестен методом.

для оценки

Давление упругости для примеси и
основного летучих известно.

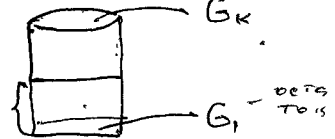
$$\lg \frac{G_1}{G_0} = \frac{1}{\beta_{ug} - 1} \lg \frac{x_1}{x_0}$$

$$\left[\frac{x_1}{x_0} = \left(\frac{G_1}{G_0} \right)^{\beta_{ug} - 1} \right. \quad \text{— для остатка}$$

$$\left[\frac{x_K}{x_0} = \frac{1 - \left(1 - \frac{G_1}{G_0} \right)^{\beta_{ug}}}{G_K / G_0} \right. \quad \text{— для конденсата}$$

$\frac{x_1}{x_0}$ — изменение концентрации примесного эл-та
в остатке.

$\frac{x_K}{x_0}$ — изменение концентр.
примесного эл-та в конденса-
те.



На практике берутся ур-ние и
строятся графики зависимости
при T = const



M - молекулярный вес основного металла

M_i - примесного металла

P° - упругость пара (чистого)

P - примесного элемента

δ_i - коэффициент активности примесного эл-та

C_i° - содержание примесного элемента до плавления металла

вещ-на $\alpha_i = \frac{\delta_i P_i^\circ}{P} \sqrt{\frac{M}{M_i}}$ - коэф-т очистки примесного эл-та

Если $\alpha_i \leq 1$ - для примесного эл-та в данном основном металле, то говорят, что нет очистки от примесного эл-та.

- " $\alpha_i > 30 \div 100$ - заметная очистка 6-10%

- " $\alpha_i > 100$ - эффективная очистка $10^{-6} \div 10^{-7} \%$

$P^\circ = w \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$ - вакуум. плавня
- молекулярные условия испарения

Способы плавок:

1 Электронно-лучевая плавка - электрон под действием Δ напряженной попадает на металл (или смесь) и его Екин передается в тепловую

$$E = \frac{m\sigma^2}{2} = eV$$

$$U = 600 \sqrt{V} \text{ км/сек}$$

$P = IV$ - мощность

Напряжение в зависимости от вида эл-ных пучков

$$V \sim 10-35 \text{ кВ}$$

$$V \sim 30-40 \text{ кВ}$$

Attention X-rays!

Эмиттер электронов не должен засориться.

2 Дуговая плавка

а) с расходуемым электродом
б) с нерасходуемым электродом