

Министерство образования Российской Федерации
Тверской государственный университет

М. Б. ЛЯХОВА

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ

Учебное пособие

Тверь 2002

УДК
ББК

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор кафедры физики
Тверского технического университета
А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры
физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков
Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Ляхова М.Б.

Основы физического металловедения: Учеб. пособие.—Тверь: Твер. Гос.
Ун-т, 2002.—184 с.

ISBN

Пособие содержит изложение основных сведений и положений физическо-
го металловедения. Пособие предназначено для студентов физических специ-
альностей университетов.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ТвГУ, протокол
от _____ № _____

УДК 159.9 : 51 : 681Ю3

ББК Ю9в641

© Ляхова М.Б., 2002

ISBN

© Тверской государственный
университет, 2002

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	6
1. Металловедение и его задачи	6
2. Критерии металлического состояния вещества	7
3. Классификация металлов	10
4. Применение металлов	11
Глава 1. ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ	14
1.1. Кристаллическая структура и пространственная решетка	15
1.2. Элементы симметрии кристаллических многогранников	18
1.2.1. Точечные операции симметрии I рода	19
1.2.2. Точечные операции симметрии II рода	22
1.2.3. Теоремы о сочетании точечных элементов симметрии	26
1.3. Кристаллографические категории и сингонии	27
1.3.1. Кристаллографические категории	27
1.3.2. Кристаллографические сингонии	28
1.3.3. Индексы Миллера	30
1.4. Точечные группы симметрии	31
1.5. Симметрия структуры кристаллов	38
1.5.1. Решетки Бравэ	38
1.5.2. Элементы симметрии кристаллических структур	45
1.5.3. Пространственные группы симметрии	50
1.6. Элементы кристаллохимии	52
1.6.1. Атомные и ионные радиусы	52
1.6.2. Координационное число и координационный многогранник	53
1.6.3. Определение стехиометрической формулы вещества	54
1.6.4. Типы связей в структурах	55
1.6.5. Плотнейшие упаковки частиц в структурах	57
1.6.6. Построение структур с помощью координационных многогранников	60
1.6.7. Структурный тип	61
1.7. Симметрия физических свойств кристаллов	62
1.7.1. Предельные группы симметрии	62
1.7.2. Основной принцип симметрии в кристаллофизике	65
1.8. Реальное строение металлических кристаллов	67
Глава 2. ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ	73
2.1. Три состояния вещества	73
2.2. Энергетические условия процесса кристаллизации	75
2.3. Механизм процесса кристаллизации	77
2.4. Форма кристаллических образований	81
2.5. Строение слитка	82

2.6. Превращения в твердом состоянии	83
2.6.1. Полиморфизм и аллотропия	83
2.6.2. Аллотропия олова	86
2.6.3. Аллотропия железа	86
2.6.4. Магнитные превращения в металлах	87
2.7. Закалка из жидкого состояния. Аморфное состояние металлов	87
 Глава 3. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. НАКЛЕП И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ	89
3.1. Прочность металлов. Упругая и пластическая деформация	89
3.1.1. Механические характеристики металлов	89
3.1.2. Механизмы упругой и пластической деформации	92
3.1.3. Явление сверхпластичности	95
3.2. Механизмы разрушения	96
3.3. Явление наклепа	100
3.4. Процессы рекристаллизации	101
 Глава 4. СТРОЕНИЕ СПЛАВОВ	108
4.1. Методы получения и классификация сплавов	108
4.2. Механическая смесь	109
4.3. Химическое соединение	109
4.4. Твердый раствор на основе одного из компонентов сплава	111
4.5. Твердый раствор на основе химического соединения	114
4.6. Упорядоченные твердые растворы	115
4.7. Электронные соединения (фазы Юм-Розери)	117
4.8. Фазы Лавеса	117
4.9. Фазы внедрения	118
 Глава 5. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ	119
5.1. Правило фаз Гиббса	119
5.2. Общие правила построения диаграмм состояния	121
5.3. Экспериментальное построение диаграмм состояния	123
5.4. Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (I рода)	125
5.5. Правило отрезков	127
5.6. Диаграмма состояния для сплавов неограниченной растворимостью в твердом состоянии (II рода)	129
5.7. Диаграмма состояния для сплавов ограниченной растворимостью в твердом состоянии (III рода)	131
5.7.1. Диаграмма с эвтектикой	131
5.7.2. Диаграмма с перитектикой	134
5.8. Диаграмма состояния для сплавов, образующих химические соединения (IV рода)	136
5.8.1. Диаграмма с устойчивым химическим соединением	136
5.8.2. Диаграмма с неустойчивым химическим соединением	138

5.9. Диаграмма состояния для сплавов, испытывающих полиморфные превращения	139
5.10. Кристаллизация сплавов в неравновесных условиях	141
5.10.1. Непрерывная кристаллизация жидкого раствора.....	142
5.10.2. Неравновесная кристаллизация твердого раствора	145
5.11. Диаграммы сплавов с тремя компонентами.....	146
5.12. Упрощенные методы изучения диаграмм состояния многокомпонентных систем	155
5.13. Связь между свойствами сплавов и типом диаграммы состояния	157
 Глава 6. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ.....	160
6.1. Характеристики режима термической обработки	160
6.2. Классификация видов термической обработки	161
6.2.1. Отжиги первого и второго рода	161
6.2.2. Закалка.....	162
6.2.3. Отпуск или старение.....	162
6.2.4. Специальные виды термической обработки	163
6.3. Термическая обработка и диаграмма состояния.....	164
 Глава 7. ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ СПЛАВЫ	167
7.1. Историческая справка	167
7.2. Диаграмма состояния сплавов железа с углеродом.....	168
7.2.1. Свойства и структура железа	169
7.2.3. Свойство и структура цементита	171
7.2.3. Диаграмма состояния Fe–C	172
7.3. Основные виды термической обработки стали.....	180
7.4. Четыре основных превращения в стали	182
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	184

ВВЕДЕНИЕ

1. Металловедение и его задачи

Металловедение — наука, изучающая строение и свойства металлов и сплавов, устанавливающая связь между их составом, строением и свойствами и разрабатывающая пути воздействия на их свойства.

Металлы являются объектами исследования во многих разделах современной физики, и в связи с этим металловедение как наука тесно переплетается со многими смежными научными дисциплинами. Теоретическими основами металловедения являются такие науки, как кристаллография, физика твердого тела, физическая химия. В свою очередь на металловедение опираются такие научные дисциплины, как общая металлургия, технология металлов, коррозия металлов, теория прочности и другие.

Металловедение отличается от смежных наук своими целями, среди которых можно выделить три основные.

Первой задачей металловедения является изучение структуры и свойств металлов и их сплавов.

Под термином "свойства" понимают физические свойства: механические, электрические, магнитные, тепловые и другие.

Термин "структура" включает в себя широкий спектр понятий.

Макроструктурой называют внешнее строение слитка или куска металла, которое можно увидеть невооруженным глазом или при помощи оптических приборов с небольшим увеличением, например, лупы. Таким способом можно изучать внешнюю форму крупных естественных и искусственных монокристаллов, их двойниковые образования, а в некоторых случаях и строение поликристаллических слитков. Например, в прокатанном кремнистом железе зерна могут достигать по диаметру 1–2 мм и после соответствующей подготовки поверхности видны невооруженным глазом.

Под *микроструктурой* понимают внутреннее строение слитка, которое можно выявить при помощи оптического или электронного микроскопа. При исследовании микроструктуры определяют количество фаз, их форму, размеры, взаимное расположение и относительное содержание в сплаве. Если сплав однофазный, то основной интерес представляет изучение формы зерен, их ориентации и распределения зерен по размеру. Если зерна или фазы во всех трех измерениях имеют приблизительно одинаковые размеры, то микроструктуру называют изотропной или *полиэдрической*, если зерна или фазы вытянутые и можно выделить какое-то преимущественное направление в их ориентации, то микроструктуру называют анизотропной.

Кристаллическую структуру металлов, то есть тип кристаллической решетки, периодичность расположения атомов в ней, а также дефектность строения изучают дифракционными структурными методами, например методами рентгеноструктурного анализа. Эти методы достаточно сложны как в экспериментальном исполнении, так в расшифровке дифракционных картин, но позволяют получить информацию о количестве фаз в сплаве, определить типы их

кристаллических решеток, оценить субзеренное строение поликристаллов и так далее.

В понятие "структура" входит также *дефектность кристаллической решетки* реального кристалла, которую изучают многими методами, в том числе при помощи оптической и электронной микроскопии.

Кроме того, для магнитоупорядоченных веществ большое значение имеет *структура магнитных доменов*, которую, как правило, выявляют при помощи оптического микроскопа методами порошковых осадков или магнитооптических эффектов Керра и Фарадея.

Вторая задача металловедения — установить связь между составом, структурой и свойствами металлов и сплавов.

Известно, что все физические свойства металлов и сплавов, прежде всего, зависят от их химического состава. Однако значительная часть свойств существенным образом зависит от структурного состояния вещества, то есть типа кристаллической решетки, степени ее дефектности, количества фаз, их конфигурации, формы и распределения зерен по размеру и так далее. Такие свойства называются *структурночувствительными*. Например, для ферромагнитных материалов такие характеристики как коэрцитивная сила и остаточная намагниченность являются структурночувствительными, а намагниченность насыщения и температура Кюри, которые в основном определяются составом вещества, — *неструктурночувствительными*.

В задачи металловедения входит определение конкретных зависимостей или корреляций между составом, структурой и свойствами металлов и сплавов. В большинстве случаев данные о таких зависимостях получают из экспериментально полученных соотношений между параметрами структуры и свойствами для сплавов различного химического состава.

Третьей задачей металловедения является разработка путей воздействия на свойства металлов и сплавов. Эта задача является наиболее важной с практической точки зрения, так как именно на этом этапе металловедение дает рекомендации о том, как получить необходимые для конкретного применения физические свойства сплавов. Поскольку реальная структура формируется на всех этапах получения металлических изделий, а именно в процессе выплавки, механической обработки и термических воздействий, то для реализации необходимых характеристик изделий необходимо по известным зависимостям между составом, структурой, способом получения и свойствами выбрать соответствующие режимы обработки изделия.

2. Критерии металлического состояния вещества

Приступая к изучению металловедения, прежде всего, необходимо ответить на вопрос: что такое металл? Еще М.В. Ломоносов определял металлы, как "светлые тела, которые ковать можно". Это простейшее определение не потеряло своего значения и сейчас, поскольку металлический блеск и пластичность являются неотъемлемыми признаками металлов. Однако с точки зрения современной науки более типичными свойствами металлов и их сплавов являются

высокие тепло- и электропроводность. При комнатной температуре удельная электропроводность металлов составляет 10^{-8} – 10^{-6} Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$. Теория твердого тела выбирает в качестве главного физического критерия металлического состояния температурный ход электросопротивления $\rho(T)$: у металлов при $T \rightarrow 0$ К $\rho \rightarrow 0$, в то время как у неметаллов (полупроводников и диэлектриков), при $T \rightarrow 0$ К $\rho \rightarrow \infty$.

Отмеченные свойства металлов обусловлены их электронным строением. В металлах валентные электроны, находящиеся на внешних оболочках, не связаны с определенными атомами, а оторваны от них и принадлежат всему куску металла в целом. Такие электроны называют коллективизированными или электронами проводимости, так как они способны легко ускоряться во внешнем электрическом поле и их упорядоченное движение представляет собой электрический ток. Высокая электропроводность металлов связана с большой плотностью электронов проводимости, которая составляет 10^{22} – 10^{23} см $^{-3}$.

Металл можно представить в виде остова из положительно заряженных ионов, которые представляют собой атомные ядра с внутренними электронами, и коллективизированных электронов, образующих электронный газ, "омывающий" ионный остов. Ионный остов периодически, правильно расположен в пространстве и образует кристаллическую решетку. Электронный газ компенсирует силы взаимного электростатического отталкивания положительно заряженных ионов, обеспечивая их связь в твердом теле, которая называется металлической связью. В металлах электроны проводимости есть всегда в отличие от полупроводников, где они появляются только при определенных воздействиях, например, температуры и освещения.

Более подробно позволяет описать металлическое состояние современная квантовая теория твердого тела. Как известно, электроны в изолированном атоме располагаются на дискретных энергетических уровнях. При образовании твердого тела каждый энергетический уровень изолированного атома расщепляется на близко расположенные подуровни, образующие энергетическую зону. Энергия электрона в твердом теле может принимать только некоторые, а не любые значения, при этом зоны разрешенных значений энергий разделены зонами запрещенных для электронов значений энергий.

По характеру заполнения зон электронами все твердые тела можно разделить на две группы (рис.1). К первой группе относятся металлы, у которых над целиком заполненными зонами располагается частично заполненная зона — зона проводимости. При приложении слабого электрического поля электроны в зоне проводимости, увеличивают энергию, легко переходя на более высокий энергетический уровень и создают в металле электрический ток. Например, для натрия в зоне проводимости находятся $3s^1$ элек-

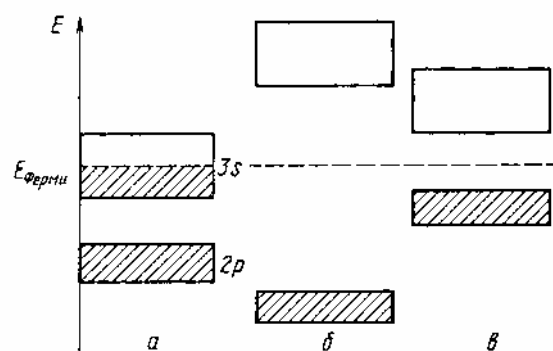


Рис.1. Схема энергетической зонной структуры твердых тел: *a* — металл (Na, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$); *б* — диэлектрик; *в* — полупроводник

троны, а электроны в более низких заполненных зонах и атомное ядро с порядковым номером $z = 11$ составляют ионный остов.

Максимальная энергия электронов проводимости в частично заполненной зоне металла при $T = 0$ К называется *энергией Ферми* (E_F). Энергии E_F соответствует так называемая *поверхности Ферми*, которая представляет собой изоэнергетическую поверхность в пространстве квазиимпульсов свободных электронов и отделяет область, занятую электронами, от области, в которой их нет при 0 К. Каждый металл характеризуется своей поверхностью Ферми, в простейшем случае это сфера, но для большинства металлов она имеет сложный вид. С точки зрения современных представлений определение металла как твердого тела, обладающего поверхностью Ферми наиболее фундаментальное. Построение поверхностей Ферми и их изучение — важная область физики металлов, поскольку большинство свойств металлов определяют электроны на поверхности Ферми или вблизи нее. Поверхности Ферми рассчитываются теоретически и определяются экспериментально главным образом по анализу поведения электронов металла в магнитных полях.

Для второй группы твердых тел характерно отсутствие частично заполненных зон. Над целиком заполненной валентной зоной располагается пустая, не занятая электронами зона проводимости, причем эти две зоны разделены запрещенной зоной. У диэлектриков ширина запрещенной зоны значительна (более 3 эВ) и приложение электрического поля не может вызвать электрического тока, так как для преодоления широкой запрещенной зоны электронам нужна очень большая энергия. В полупроводниках запрещенная зона гораздо уже, чем в диэлектриках (менее 1 эВ) и при получении достаточной для преодоления запрещенной зоны энергии электроны "перескакивают" в верхнюю зону проводимости, где могут легко ускоряться под влиянием электрического поля, создавая электрический ток. Эта дополнительная энергия может быть получена, например, за счет повышения температуры, что и объясняет увеличение электропроводности у полупроводников с ростом температуры.

По сравнению с полупроводниками у металлов даже при 0 К наблюдается большая электропроводность, а ее снижение при нагреве вызвано рассеянием электронов на тепловых колебаниях кристаллической решетки, а также на нарушениях правильного периодического расположения атомов в кристаллической решетке. С дефектами решетки связывают и наличие некоторого остаточного электросопротивления у металлов при 0 К. Однако в ряде металлов (Nb, Zr, Hg, Pb, V и других) и сплавов (Nb_3Sn , NiTi , TiMn , Nb_3Al , Ta_3Sn и других) при очень низких температурах наблюдается полное исчезновение электрического сопротивления — эффект *сверхпроводимости*. Этот эффект объясняется тем, что при определенных условиях в металле возникает особое притяжение электронов друг к другу за счет их взаимодействия с кристаллической решеткой и образования связанных электронных пар. Металловедение сверхпроводящих сплавов в настоящее время развивается очень активно.

3. Классификация металлов

Из известных 106 химических элементов 83 - металлы. В периодической системе металлы расположены слева от ступенчатой линии, проведенной от бора (В) к астату (At) (табл.1). Вблизи этой границы ряд элементов можно отнести по одним признакам к металлам, а по другим признакам к неметаллам (например, Bi, Sb). Для этих элементов, называемых *полуметаллами*, характерно с одной стороны наличие электропроводности вплоть до 0 К, а с другой, меньшая по сравнению с металлами концентрация электронов проводимости ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$), причем с ростом температуры электропроводность полуметаллов растет, так как число электронов проводимости увеличивается.

Каждый металл отличается строением и свойствами от других, тем не менее, по некоторым признакам их можно объединить в группы (табл.1). Прежде всего, металлы можно разделить на две большие группы — черные и цветные металлы.

Черные металлы имеют темно-серый цвет, большую плотность (кроме щелочноземельных), высокую температуру плавления, относительно высокую твердость и во многих случаях обладают полиморфизмом (см. п.2.6). Наиболее типичным металлом этой группы является железо.

Цветные металлы чаще всего имеют характерную окраску: красную, желтую, белую, обладают большой пластичностью, малой твердостью, относительно низкой температурой плавления, для них характерно отсутствие полиморфизма. Наиболее типичным металлом этой группы является медь.

Черные металлы в свою очередь можно подразделить следующим образом:

1. *Железные металлы*: железо, кобальт, никель, которые являются ферромагнетиками, и близкий к ним по свойствам марганец. Кобальт, никель и марганец часто применяют как добавки к сплавам железа, а также в качестве основы для различных сплавов, похожих по своим свойствам на высоколегированные стали. Большинство ферромагнитных материалов имеют основным компонентом железо или кобальт.

2. *Тугоплавкие металлы*, температура плавления которых выше, чем железа (выше 1539°C) применяют как добавки к легированным сталям, а также в качестве основы для соответствующих сплавов.

3. *Урановые металлы* — актиноиды, имеющие преимущественное применение в сплавах для атомной энергетики.

4. *Редкоземельные металлы (РЗМ)* — лантан, церий, неодим, празеодим и другие лантаноиды и сходные с ними по свойствам иттрий и скандий. Эти металлы обладают весьма близкими химическими свойствами, но различными физическими, например, температурами плавления и испарения. В природных условиях лантаноиды встречаются в виде смеси и вследствие трудности разделения ее на отдельные элементы для легирования различных сплавов часто применяют так называемые смешанные сплавы РЗМ: *мишметалл*, содержащий 40-45% Се и 45-50% всех других РЗМ; *ферроцерий* — сплав церия и железа с заметными количествами других РЗМ; *дидим* — сплав преимущественно неодима и празеодима. Такие РЗМ, как самарий, неодим, гадолиний, эрбий и дру-

гие, широко применяются в качестве одного из основных компонентов в магнитотвердых сплавах.

Все редкоземельные металлы принято подразделять на легкие РЗМ — от лантана до европия и тяжелые РЗМ — от гадолиния до лютеция (табл.1). Такое деление связано с различием их свойств, например, в соединениях РЗМ с кобальтом реализуются различные типы магнитного упорядочения: с легкими РЗМ — ферромагнитный, а с тяжелыми — антиферромагнитный.

5. *Щелочноземельные металлы* в свободном металлическом состоянии не применяются, за исключением особых случаев, например, в качестве теплоносителей в атомных реакторах.

Цветные металлы подразделяются на следующие группы:

1. *Легкие металлы*: бериллий, магний, алюминий, обладающие малой плотностью.

2. *Благородные металлы*: серебро, золото, металлы платиновой группы: платина, палладий, иридий, родий, осмий, рутений. К ним может быть отнесена и полублагородная медь. Обладают высокой устойчивостью против коррозии.

3. *Легкоплавкие металлы*: цинк, кадмий, ртуть, олово, свинец, висмут, таллий, сурьма и элементы с ослабленными металлическими свойствами — галлий, олово, ртуть.

По строению электронных оболочек металлы принято разделять на нормальные и переходные. У нормальных металлов внутренние электронные оболочки полностью заполнены. К таким металлам относят Na, Cu, Mg, Al, Pb и другие.

У переходных металлов не достроены внутренние *d*- и *f*-оболочки, которые экранированы внешними полностью заполненными *s*- и *p*-оболочками. К переходным металлам относятся следующие:

- группа железа — 3d-металлы;
- группа палладия — 4d-металлы;
- группа платины — 5d-металлы;
- группа лантана — 4f-металлы;
- группа актиния — 5f-металлы.

4. Применение металлов

Применение металлов определяется их распространенностью в природе, а в историческом аспекте — развитием техники.

В табл.1 повторена металлическая часть периодической системы. Под символом элемента указывается: дата открытия элемента, то есть выделения металла в более или менее чистом виде — первая строчка и дата промышленного применения металла — вторая строчка.

Применение металлов началось с меди, серебра и золота. Человечество еще не было знакомо с металлургией, не было разработано способов получения металлов из руд, а эти металлы в отличие от других, встречаются в природе в чистом самородном виде. Затем начали применять металлы, которые относительно легко восстанавливаются (олово, свинец) или их достаточно много в

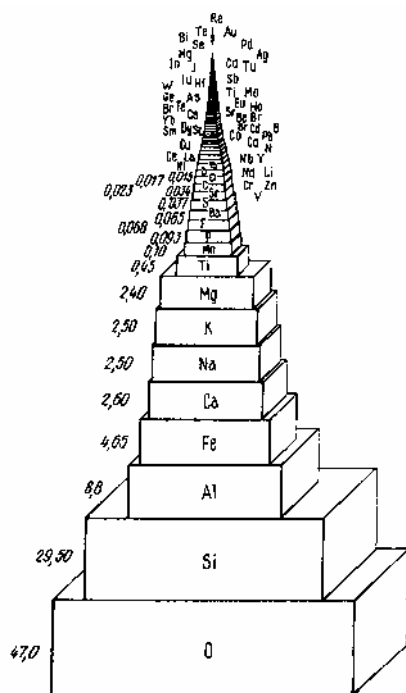


Рис.2. Эпюра распределения элементов в земной коре

природе (железо). Большинство металлов было открыто в XIX веке, хотя тогда не все они получили промышленное применение.

Содержание металлических элементов в земной коре представлено на рис.2, который показывает насколько велико различие в содержании разных металлов на нашей планете.

В табл.2 приведены сведения о мировом объеме производства различных металлов. Основную долю в изготовлении и применении металлов имеет железо в виде его сплава с углеродом — стали, что связано с рядом причин: малой стоимостью, наилучшими механическими свойствами, возможностью массового изготовления и большой распространенностью его руд в природе. Стали в мире производится больше, чем всех остальных металлов и их сплавов вместе взятых (более 90 % всего производства).

Таблица 2. Мировое производство металлов в тыс. тонн

Металл	1850 г.	1900 г.	1929 г.	1964 г.	1980 г.
Железо	4 000	40 000	120 000	437 000	718 000
Марганец	0	200	3 500	10 000	—
Алюминий	0	7	1 000	6 100	17 000
Медь	52	560	2 000	5 760	9 400
Цинк	80	550	1 4500	3 850	6 200
Олово	100	850	1 800	3 050	5 400
Никель	0	2	56	400	760
Магний	0	0	2	150	370
Вольфрам	0	0	10	60	—
Молибден	0	0	2	45	—
Титан	0	0	0	30	—
Сурьма	10	20	30	60	—
Кадмий	0	0	0	15	—
Ванадий	0	0	1	10	—
Серебро	0	0	—	—	—
Ниобий	0	0	0	4	—
Тантал	0	0	0	1	—
Золото	0,4	0,6	0,9	1,2	—
Платина	—	—	—	—	—

Таблица 3. Относительная стоимость металлов

Металл	Стоимость	Металл	Стоимость	Металл	Стоимость
Железо	1	Олово	22	Ванадий	750
Свинец	2,5	Хром	25	Ниобий	800
Цинк	3	Кобальт	35	Тантал	1 500
Алюминий	6	Висмут	50	Палладий	5 000
Сурьма	6,5	Ртуть	65	Золото	11 000
Медь	7,5	Титан	90	Рений	12 000
Магний	8	Вольфрам	120	Иридий	25 000
Марганец	10	Молибден	170	Платина	27 000
Никель	17	Серебро	500	Родий	45 000

Стоимость металла — очень важная характеристика металла, поскольку именно стоимость определяет возможность и целесообразность его применения в промышленности. В табл.3 показана относительная стоимость разных металлов, где за единицу принята стоимость железа, точнее, простой углеродистой стали. Приведенные данные о стоимости приблизительны, так как не учтены конъюнктурные обстоятельства рынка и ряд других факторов. Необходимо отметить, что рыночная стоимость металлов определяется не только технологией его получения, его распространенностью в земной коре, наличием промышленно разрабатываемых месторождений, но и, сильным образом, рыночным спросом. Последний в свою очередь зависит от необходимости применять металл в чистом виде или в качестве компонента в сплавах с конкретными свойствами. Например, с момента открытия новой группы магнитотвердых сплавов типа Nd-Fe-B рыночная стоимость неодима выросла в несколько раз.

Глава 1. ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Кристаллография — это область науки, в задачи которой входит описание структуры и свойств конденсированных состояний вещества и их связи с пространственными соотношениями атомов и межатомных сил.

Пространственные соотношения атомов и межатомных сил характеризуют правильность, закономерность и симметрию внутреннего строения кристалла. Вследствие закономерности и симметрии внутреннего строения симметричны физические свойства кристаллов и их многогранные внешние формы. Следствием закономерности и симметрии структуры являются однородность, дискретность и анизотропия кристаллов.

Закономерность и симметрия структуры кристалла — следствие динамического равновесия многих сил и процессов. Внешние воздействия, например, электрическое или магнитное поля, механическое усилие или введение чужеродных атомов в кристалл, могут несколько нарушать это динамическое равновесие и соответственно изменять свойства кристалла. Это открывает широкие возможности управления свойствами кристаллов.

Представление о кристалличности металлических зерен, из которых состоит подавляющее большинство металлических материалов, является фундаментальным для всего металловедения. Это представление, возникшее в XIX в., позволило рассматривать строение металлов и сплавов с позиций строгой физической теории.

Первоначально кристаллография развивалась в тесной связи с минералогией. Наблюдения естественной плоской огранки природных кристаллов послужили основой для предположения об упорядоченном расположении атомов в кристалле, получившего впоследствии прямое экспериментальное доказательство при изучении дифракции рентгеновских лучей. Было показано, что возникновение огранки не является обязательным признаком кристаллического состояния. Например, металлические зерна, как правило, не имеют огранки, которую можно получить лишь в определенных условиях кристаллизации. Атомы же в кристалле при любой его форме располагаются строго периодически.

В современной кристаллографии можно выделить четыре направления, которые в известной мере связаны одно с другим:

- 1) геометрическую кристаллографию, изучающую различные формы кристаллов и законы их симметрии;
- 2) структурную кристаллографию и кристаллохимию, которые изучают пространственное расположение атомов в кристаллах и зависимость его от химического состава и условий образования кристаллов;
- 3) кристаллофизику, изучающую влияние внутреннего строения кристаллов на их физические свойства;
- 4) физико-химическую кристаллографию, которая изучает вопросы образования искусственных кристаллов.

К первым двум направлениям классической кристаллографии примыкает учение о дефектах структуры реальных кристаллов. Интерес к изучению разного рода дефектов кристаллической структуры вызван тем, что они оказывают

решающее влияние на многие физические свойства металлов, в том числе прочность, пластичность, магнитные свойства. Для металловедения важно то, что в настоящее время экспериментально можно определять количество и расположение разного типа дефектов кристаллической структуры в различных сплавах, изучать появление, перераспределение и исчезновение этих дефектов при различных видах механической и термической обработки. Это открывает новые возможности для целенаправленного формирования оптимальной кристаллической структуры с заданным количеством и распределением дефектов структуры, которые обеспечивают требуемые свойства материалов.

1.1. Кристаллическая структура и пространственная решетка

Структуру кристалла можно представить себе как бесконечные симметричные ряды, сетки и решетки из периодически чередующихся частиц.

В реальных кристаллах закономерное чередование частиц всегда немного нарушено из-за их теплового движения и ряда других причин. Если не учитывать дефекты кристаллического строения, то можно рассматривать физическую модель кристалла — *идеальный кристалл*, в структуре которого нет нарушений, то есть все одинаковые частицы расположены симметричными параллельными рядами. Такой ряд всегда нужно рассматривать как бесконечный. Расстояния между частицами в большинстве кристаллических веществ составляют несколько ангстрем, поэтому даже на длине в 1 мм в кристалле располагается $\sim 10^7$ частиц, что практически можно считать бесконечным числом.

Кратчайшее из возможных расстояний между одинаковыми точками в ряду называется *элементарной трансляцией* или *периодом трансляции*. Если сдвинуть точки бесконечного ряда на один период трансляции вдоль направления трансляции, то все одинаковые точки передвинутся на одинаковые расстояния, и ряд совместится сам с собой (рис.1.1).

Так производится *симметричное преобразование*, которое называется преобразованием с помощью трансляции, или просто *трансляцией* — ряд симметрично сдвигается на один период трансляции a . Повторяя произвольную точку ряда с помощью трансляции a , получим бесконечный периодический ряд идентичных точек на расстояниях $a, 2a, 3a, \dots, na$. Одинаковые точки, связанные между собой трансляциями a в бесконечном ряду, называются *узлами* ряда. Необходимо особо подчеркнуть, что узлы не обязательно должны совпадать с материальными частицами вещества, это могут быть и одинаковые точки между частицами.

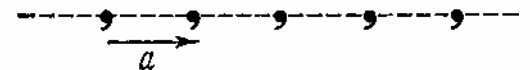


Рис.1.1. Симметричный бесконечный ряд с трансляцией a

Повторяя одинаковые точки с помощью другой трансляции b , не параллельной первой a , получим двумерную плоскую сетку, которая полностью определена двумя *элементарными трансляциями* a и b (рис.1.2) или тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой. Параллелограммы, вершины которых являются узлами, называются *ячейками сетки*. В общем случае пло-

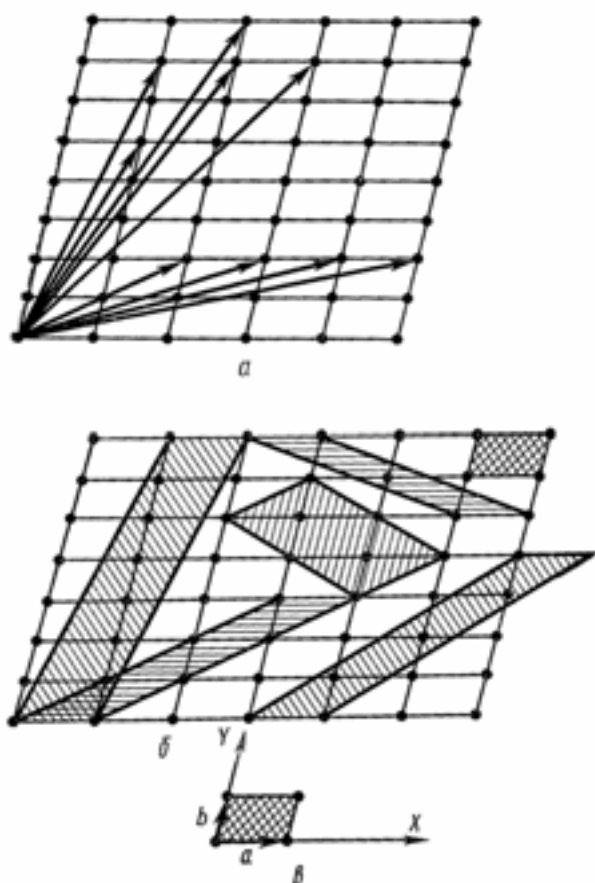


Рис.1.2. Плоская сетка: разные основные трансляции (а) и элементарные ячейки (б), примитивная ячейка (в)

элементарную ячейку можно выбрать по-разному, но площади всех таких ячеек одинаковы независимо от их формы, так как площадь, приходящаяся на один узел, есть величина постоянная для данной сетки.

Таким образом, плоскую сетку можно определить тремя способами:

- 1) как пару элементарных неколлинеарных трансляций,
- 2) как систему эквивалентных узлов, которые могут быть получены один из другого с помощью параллельных переносов,
- 3) как систему одинаковых элементарных ячеек, заполняющих плоскость без промежутков и совмещающихся друг с другом с помощью параллельных переносов.

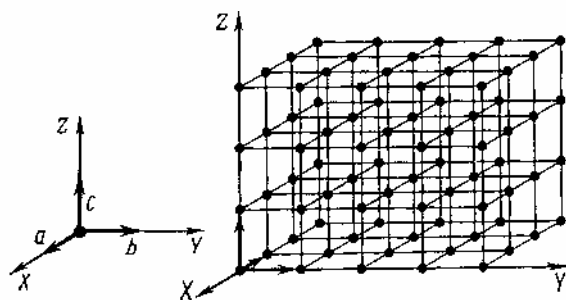


Рис.1.3. Пространственная решетка

скую сетку можно определить любой парой трансляций, не лежащих на одной прямой, однако принято выбирать кратчайшие трансляции и именно те, которые лучше всего отражают симметрию сетки.

Если выбрать в плоской сетке элементарную ячейку, то, повторяя ее с помощью трансляций a и b , можно получить плоскую сетку, заполняющую всю плоскость без промежутков. Элементарную ячейку можно выбирать по-разному, но принято, чтобы она удовлетворяла следующим условиям: наилучшим образом отражала симметрию сетки, если можно, то имела бы прямые углы, обладала бы наименьшей площадью.

Примитивной элементарной ячейкой называется ячейка, внутри которой нет узлов. Каждый узел, находящийся в вершине такой ячейки, принадлежит одновременно четырем ячейкам, следовательно, на одну ячейку приходится лишь $1/4$ от этого узла, а всего на одну ячейку приходится $4 \cdot 1/4 = 1$ узел. Примитивную

Приложим теперь к произвольной точке три не лежащие в одной плоскости (некомпланарные) элементарные трансляции (рис.1.3) и повторим ее бесконечно в пространстве. Получим *пространственную решетку*, то есть трехмерную систему эквивалентных узлов. Основную тройку трансляций, так называемую *трансляционную группу Γ* , можно выбрать по-разному, но принято выбирать

трансляции кратчайшие и соответствующие симметрии решетки.

Параллелепипед, построенный на трех элементарных трансляциях a , b , c , называется *элементарным параллелепипедом* или *элементарной ячейкой* (рис.1.4). Как и в плоской сетке, объем примитивной элементарной ячейки не зависит от ее формы и является величиной постоянной для данной решетки, так как он равен объему, приходящемуся на один узел. Пространственную решетку можно рассматривать также как систему параллельных элементарных ячеек, которые касаются друг друга целыми гранями и заполняют пространство без промежутков. Таким образом, как и плоскую сетку, пространственную решетку можно определить тремя способами:

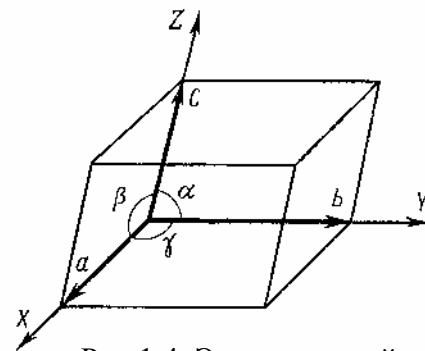


Рис.1.4. Элементарный параллелепипед

1) как тройку элементарных некопланарных трансляций (трансляционную группу Γ),

2) как систему эквивалентных точек, преобразующихся друг в друга с помощью трех основных трансляций,

3) как систему одинаковых параллелепипедов, которые плотно заполняют пространство и могут совмещаться друг с другом с помощью трех основных трансляций.

За ребра элементарной ячейки принимают те направления в пространственной решетке, в которых величина трансляции наименьшая и которые наилучшим образом отражают симметрию решетки. Если по соображениям симметрии возможно, то предпочтение отдается трансляциям взаимно перпендикулярным и равным по величине.

Выбор основных трансляций в структуре кристалла очень важен, потому что ими определяются кристаллографические системы координат. В общем случае это косоугольные координаты с неодинаковыми масштабными отрезками по осям:

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ.$$

Применение таких координатных систем существенно упрощает аналитическое описание кристаллов. Направления кристаллографических осей координат соответствуют направлениям ребер элементарной ячейки кристалла, а масштабные отрезки по осям координат — элементарным трансляциям.

Необходимо отметить, что в некоторых случаях удобнее характеризовать плоскую сетку и пространственную решетку не примитивной, а сложной элементарной ячейкой, у которой узлы есть не только в вершинах, но и внутри ячейки.

Итак, *кристаллическая структура* — это конкретное расположение материальных частиц в пространстве. *Пространственная решетка* — это бесконечное трехмерное периодическое геометрическое построение, с помощью которого в кристаллическом пространстве выявляются одинаковые точки. Узел пространственной решетки не обязательно отождествлять с атомом или вообще с

материальной точкой, также не обязательно отождествлять пространственную решетку с кристаллической структурой.

Принципиальное различие между структурой кристалла и пространственной решеткой не всегда осознается четко, так как часто и структуру, и решетку невольно отождествляют с теми моделями из шариков, какими принято иллюстрировать законы расположения частиц в кристаллах. Нельзя, однако, забывать, что кристаллическая структура — это физическая реальность, а пространственная решетка — лишь геометрическое построение, помогающее выявить законы симметрии или наборы симметричных преобразований кристаллической структуры.

1.2. Элементы симметрии кристаллических многогранников

Симметричной фигурой (многогранником) называется фигура, которая может совместиться сама с собой в результате преобразований симметрии.

Отражения и вращения, которые совмещают многогранник с самим собой, называются *преобразованиями или операциями симметрии*. Воображаемые плоскости, линии и точки, с помощью которых осуществляются эти отражения и вращения, называются *элементами симметрии*.

Для обозначения преобразований и операций симметрии в кристаллографии пользуются условными символами (табл.1.1). Наиболее распространены две системы обозначений: интернациональная символика, принятая Интернациональным союзом кристаллографов, и символика, основанная на формулах симметрии.

Таблица 1.1. Элементы симметрии кристаллических многогранников

Название элемента симметрии	Обозначение	
	международный символ	по формуле симметрии
Зеркальная плоскость	m	P
Центр	$\bar{1}$	C
Поворотная ось	n	L_n
2-го порядка	2	L_2
3-го порядка	3	L_3
4-го порядка	4	L_4
6-го порядка	6	L_6
Инверсионная ось	\bar{n}	L_{ni}
2-го порядка	$\bar{2}$	L_{2i}
3-го порядка	$\bar{3}$	L_{3i}
4-го порядка	$\bar{4}$	L_{4i}
6-го порядка	$\bar{6}$	L_{6i}

1.2.1. Точечные операции симметрии I рода

К элементам симметрии кристаллических многогранников относятся плоскости симметрии, оси симметрии и центр симметрии.

Зеркальная плоскость симметрии — плоскость, которая делит фигуру на две части, расположенные друг относительно друга, как предмет и его зеркальное отражение (рис.1.5).

Примером двух зеркально симметричных фигур являются правая и левая руки. В кубе можно насчитать девять зеркальных плоскостей симметрии P (рис.1.6): три плоскости взаимно перпендикулярны, они делят пополам противоположные ребра куба, шесть плоскостей проходят по диагоналям граней куба. Все девять плоскостей симметрии куба пересекаются в одной точке — в центре куба. У шара можно найти бесконечное число плоскостей симметрии, они проходят через диаметры и пересекаются в центре шара. Через плоский равносторонний треугольник проходят три плоскости симметрии, пересекающиеся в одной точке и перпендикулярные плоскости самого треугольника (рис.1.5). У неравностороннего треугольника нет ни одной плоскости симметрии

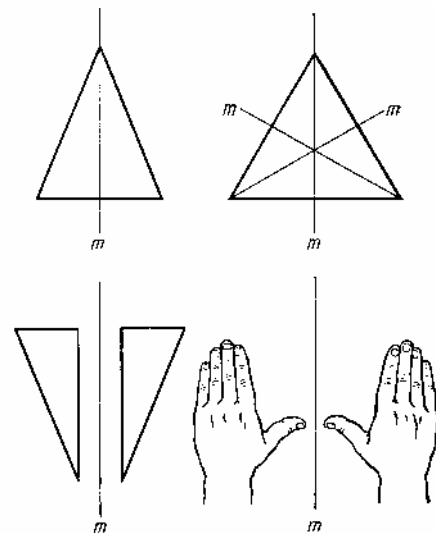


Рис.1.5. Примеры действия плоскостей симметрии

Из приведенных примеров видно, что плоскости симметрии располагаются в симметричной фигуре строго определенно, и все пересекаются друг с другом.

Поворотной осью симметрии называется прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол фигура совмещается сама с собой. Порядок оси симметрии n показывает сколько раз фигура совместится сама с собой при полном обороте вокруг этой оси. Угол α , при повороте на который фигура совмещается сама с собой, называется элементарным углом оси симметрии.

У куба есть три оси 4-го порядка (L_4), которые проходят через центры противоположных граней, четыре оси 3-го порядка (L_3), являющиеся пространственными диагоналями куба, и шесть осей 2-го порядка (L_2), проходящих через середины противоположных ребер (рис.1.6). Все оси симметрии куба пересекаются в одной точке в центре куба.

Центр симметрии (центр инверсии) — особая точка внутри фигуры, характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через центр симметрии, встречает одинаковые точки фигуры по обе стороны от центра на равных расстояниях. Симметричное преобразование в центре симметрии — это зеркальное отражение в точке (рис.1.7), ка-

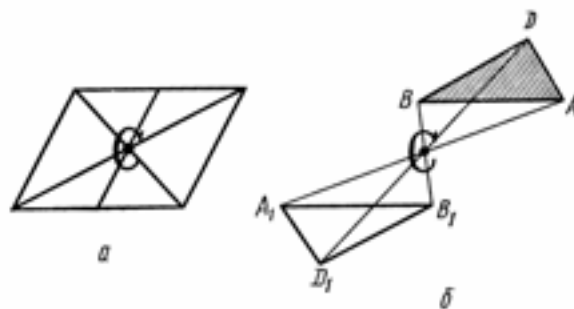


Рис.1.7. Примеры действия центра симметрии

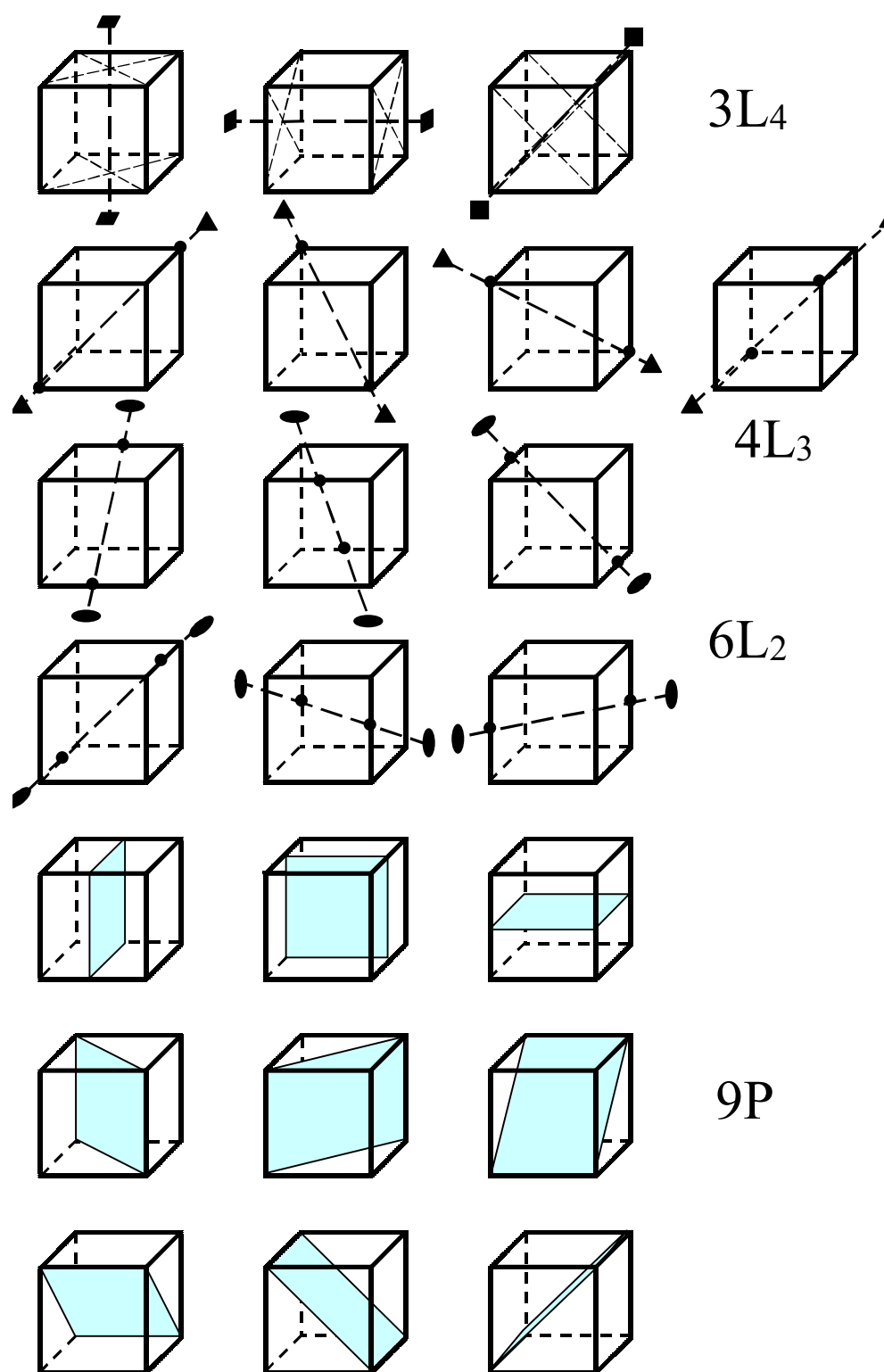


Рис.1.6. Элементы симметрии куба

ждая точка фигуры отражается в центре так, что фигура как бы поворачивается "с лица наизнанку". Примеры фигур, обладающих центром симметрии: правильный параллелограмм (рис.1.7а), два треугольника на рис.1.7б равны и обратно параллельны. Обратная параллельность прямых — характерное свойство фигур, обладающих центром симметрии. В кубе также есть центр симметрии, совпадающий с геометрическим центром куба. Любая прямая, проведенная через центр симметрии, встретит одинаковые точки куба на равных расстояниях от центра.

Две стрелки на рис.1.8 отличаются друг от друга тем, что у левой есть центр симметрии, а у правой нет, правая стрелка полярна: два ее конца нельзя совместить друг с другом. *Полярным* называется направление, концы которого геометрически и физически не эквивалентны; их нельзя совместить друг с другом никакими преобразованиями симметрии.



Рис.1.8.

Отражение в плоскости, поворот вокруг оси, отражение в центре симметрии представляют собой *конечные* или *точечные операции симметрии*. При этих преобразованиях фигура не перемещается как целое и хотя бы одна ее точка остается на месте. Например, при отражении куба в плоскостях симметрии зеркально отражаются все его точки, кроме находящихся на самой плоскости симметрии. Когда куб поворачивается вокруг разных осей симметрии, поворачиваются все точки, кроме точек, лежащих на самой оси симметрии. Наконец, при отражении в центре симметрии остается одна точка, не отражающаяся и не смещающаяся, — сам центр.

В природе и в произведениях искусства можно найти примеры осей симметрии различного порядка: у пятиконечной звезды есть ось симметрии 5-го порядка (L_5); у ромашки или подсолнуха ось симметрии n -го порядка (L_n), где n — число лепестков цветка. У кругового конуса есть одна ось симметрии бесконечного порядка (L_∞), через нее проходит бесконечное число плоскостей симметрии. У шара имеется бесконечное число осей симметрии бесконечного порядка: каждый диаметр шара является такой осью, в свою очередь через каждый диаметр шара проходит бесконечное число плоскостей симметрии.

Формально можно говорить и об оси симметрии 1-го порядка (L_1): любая фигура, даже несимметричная, совместится сама с собой при полном обороте вокруг любой оси, проходящей через эту фигуру.

В кристаллах возможны только оси симметрии L_1, L_2, L_3, L_4, L_6 и невозможны оси 5-го порядка и больше 6-го. Это ограничение обусловлено тем, что кристаллическое вещество — бесконечная система материальных частиц, симметрично повторяющихся в пространстве. Такие симметричные бесконечные ряды, сетки, решетки, непрерывно заполняющие пространство, несовместимы с осями 5-го, 7-го и больших порядков.

Доказать это можно простым рассуждением. На рис.1.9 показаны плоские сетки, составленные из одинаковых многоугольников. Видно, что ячейки с осями симметрии L_2, L_3, L_4, L_6 заполняют плоскость симметрично и непрерывно. Но непрерывно заполнить плоскость пяти- или семиугольниками не удастся —

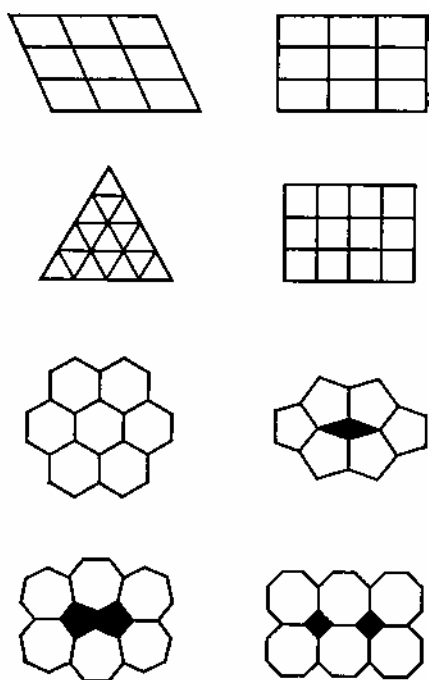


Рис.1.9. Плоские сетки из многогранников с осями симметрии 1,..., 8-го порядков

остаются дырки. В узоре сетки такие дырки заполняются другими фигурами, нарушающими симметрию, но в системе материальных частиц наличие таких "дырок" создавало бы возможности перемещения частиц, то есть неустойчивость структуры.

Итак, совокупностью $m, 2, 3, 4, 6, \bar{1}$ или соответственно P, L_2, L_3, L_4, L_6, C исчерпываются все возможные в кристаллах *точечные операции симметрии I рода*.

1.2.2. Точечные операции симметрии II рода

Точечные операции симметрии II рода представляют собой совместное действие двух операций симметрии: вращения и инверсии в центре симметрии или вращения и отражения в плоскости симметрии.

Инверсионная ось симметрии представляет собой сочетание вращения вокруг оси и одновременного отражения (инверсии) в центре симметрии. Инверсионных осей 5-го порядка или больше 6-го в кристаллах быть не может.

На рис.1.10 приведено схематическое изображение действия инверсионных осей на элемент структуры, условно обозначенный стрелкой. Исходное положение стрелки обозначено цифрой 0, цифрами со штрихами — положение после поворота вокруг оси на элементарный угол, без штрихов — после последующего отражения в центре симметрии C . В качестве примера рассмотрим действие инверсионной оси 2-го порядка (L_{2i}). При повороте из исходного положения 0 на 180° стрелка попадает в положение $1'$, а после отражения в центре — в 1 , второй поворот и инверсия приводят стрелку в положения $2'$ и 2 . В результате симметричного преобразования стрелка попадает в исходное положение 0.

Из анализа приведенной на рис.1.10 схемы нетрудно видеть, что:

1) действие инверсионной оси 1-го порядка эквивалентно действию центра симметрии — $L_{1i} \equiv C$;

2) действие инверсионной оси 2-го порядка эквивалентно действию плоскости симметрии, перпендикулярной оси — $L_{2i} \equiv P$;

3) инверсионную ось 3-го порядка можно рассматривать как совокупность отдельно действующих поворотной оси 3-го порядка и центра инверсии — $L_{3i} \equiv L_3C$;

4) инверсионная ось 4-го порядка всегда является поворотной осью 2-го порядка, но не наоборот;

5) действие инверсионной оси 6-го порядка эквивалентно совместному действию поворотной оси 3-го порядка и плоскости симметрии, перпендикулярной оси — $L_{6i} \equiv L_3P$.

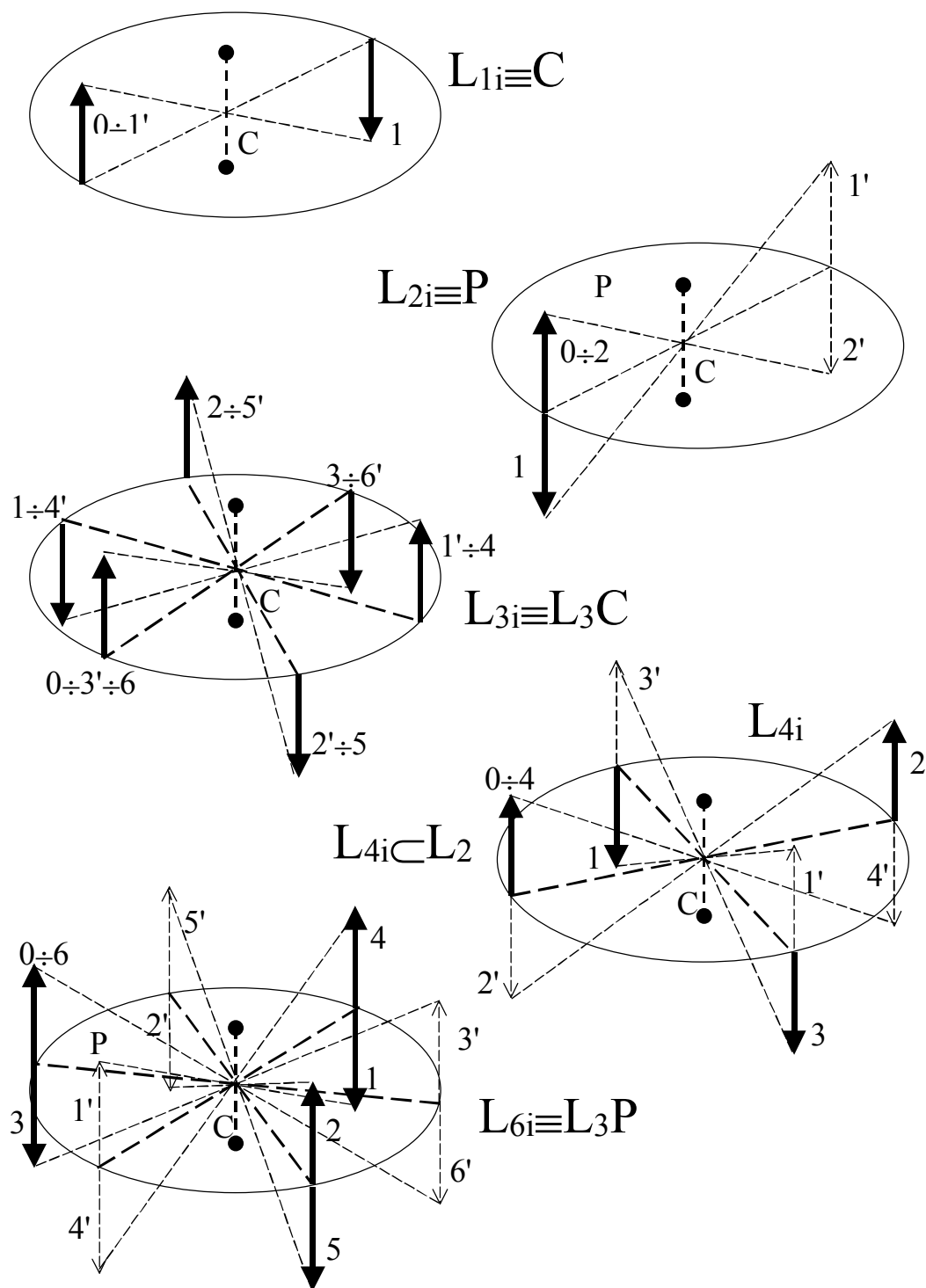


Рис.1.10. Схематическое изображение действия инверсионных осей симметрии

Зеркально-поворотная ось симметрии представляет собой сочетание поворотной оси симметрии и отражения в плоскости симметрии, перпендикулярной этой оси. В учебной символике зеркально-поворотные оси обозначаются как $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4, \Lambda_5$. В международной символике зеркально-поворотные оси не указываются, потому что все зеркально-поворотные оси, возможные в кристаллах, можно заменить инверсионными осями симметрии.

Из анализа действия зеркально-поворотных осей симметрии, схематично изображенного на рис.1.11, видно, что

$$\Lambda_1 \equiv L_{2i} \equiv P; \Lambda_2 \equiv L_{1i} \equiv C; \Lambda_3 \equiv L_{6i} \equiv L_3P; \Lambda_4 \equiv L_{4i}; \Lambda_6 \equiv L_{3i} \equiv L_3C.$$

Итак, приходим к окончательному выводу, что внешняя симметрия кристаллов исчерпывающе описывается следующими элементами симметрии:

$$m, \bar{1}, 2, 3, 4, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6} \text{ или } P, C, L_2, L_3, L_4, L_6, L_{3i}, L_{4i}, L_{6i}.$$

Все эти элементы симметрии сведены в табл.1.1. Этими же элементами симметрии характеризуется симметрия физических свойств кристаллов.

Для изучения симметрии кристаллов пользуются моделями идеализированных кристаллических многогранников, на которых симметричные грани одинаковы. Все элементы симметрии многогранника пересекаются в одной точке. Если у многогранника есть центр симметрии, то он совпадает с этой точкой, но отождествлять эти два понятия не следует.

Плоскости симметрии могут проходить только через середины граней и ребер многогранника перпендикулярно им или же располагаются вдоль ребер, образуя равные углы с одинаковыми гранями и ребрами.

Оси симметрии проходят через центры граней перпендикулярно грани или через вершины многогранников. Симметрия грани должна отвечать порядку перпендикулярной ей оси, например, ось L_3 не может быть перпендикулярна квадратной грани. Число граней, сходящихся в вершине угла грани, должно отвечать порядку оси. Оси симметрии 2-го порядка могут выходить в серединах ребер.

Чтобы найти центр симметрии, надо положить многогранник на горизонтальную поверхность поочередно каждой гранью и проверить, есть ли наверху грань, расположенная горизонтально, обе грани — верхняя и нижняя — должны быть не только параллельными, но и антипараллельными, то есть одинаковыми и обратно расположенными. Инверсионные оси следует искать лишь после того, как найдены простые оси, плоскости и центр симметрии, или установлено, что их нет.

В симметричных многогранниках операции симметрии сочетаются друг с другом. Следует отметить, что не все сочетания элементов симметрии возможны, например, ось L_4 не может быть перпендикулярна оси L_3 или оси L_6 . Два последовательно выполненных симметричных преобразования всегда могут быть заменены эквивалентным третьим преобразованием.

Все возможные сочетания элементов симметрии четко ограничены несколькими теоремами о сочетании операций или элементов симметрии.

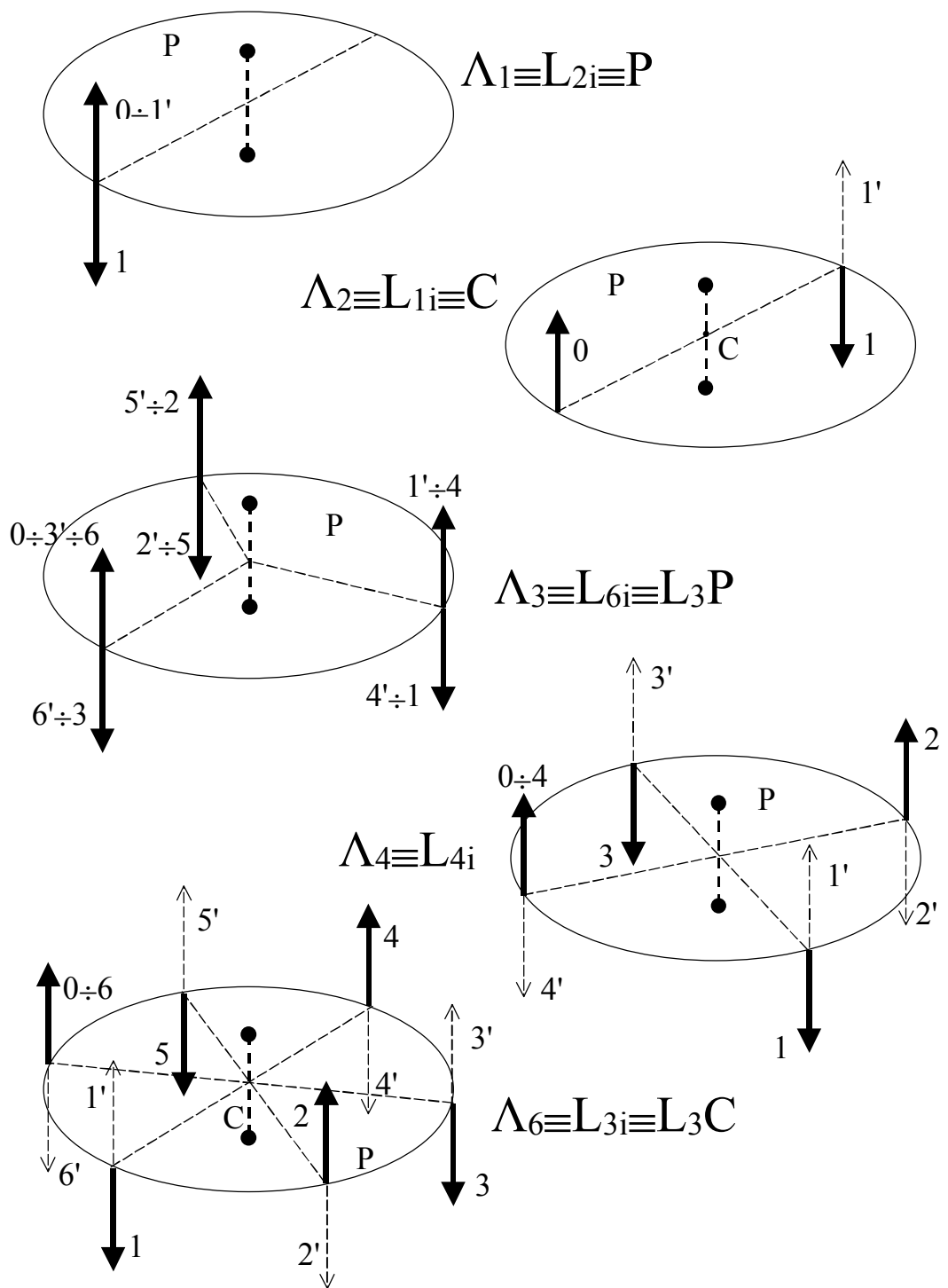


Рис.1.11. Схематическое изображение действия зеркально-поворотных осей симметрии

1.2.3. Теоремы о сочетании точечных элементов симметрии

О взаимодействии зеркальных плоскостей симметрии. Линия пересечения зеркальных плоскостей симметрии является осью симметрии, порядок которой определяется углом между пересекающимися плоскостями, причем элементарный угол α этой оси симметрии вдвое больше двугранного угла между плоскостями. Данная теорема позволяет сделать важное заключение о величине углов, которые образуют плоскости симметрии в кристаллах. Действительно, поскольку в кристаллах существуют лишь оси симметрии 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков с соответствующими элементарными углами (180° , 120° , 90° , 60°), то возможные значения двугранных углов между пересекающимися плоскостями симметрии в кристаллах ограничиваются лишь четырьмя значениями: 90° , 60° , 45° и 30° .

О взаимодействии простых осей симметрии. Через точку пересечения двух осей симметрии проходит, по крайней мере, еще одна, непараллельная им ось симметрии (теорема Эйлера). Следовательно, определив в кристалле две непараллельные оси симметрии, необходимо искать другие оси симметрии, поскольку в соответствии с данной теоремой число непараллельных осей симметрии не может быть равно двум.

О взаимодействии плоскости симметрии с параллельной осью симметрии. Вдоль оси симметрии N -го порядка проходит N плоскостей симметрии, либо не проходит ни одной плоскости симметрии. Следовательно, если при исследовании кристалла обнаружена хотя бы одна плоскость симметрии, параллельная оси симметрии N -го порядка, это служит бесспорным признаком присутствия других $N-1$ плоскостей симметрии, которые располагаются также параллельно данной оси симметрии и образуют одна с другой двугранные углы, кратные половине элементарного угла α .

О взаимодействии оси симметрии N -го порядка с перпендикулярной осью симметрии второго порядка. Перпендикулярно оси симметрии N -го порядка проходят N осей симметрии 2-го порядка либо не проходит ни одной оси симметрии 2-го порядка. Данная теорема является частным случаем теоремы Эйлера и значительно облегчает поиск различных элементов симметрии в кристалле, обосновывая обязательный признак определения осей симметрии второго порядка, которые располагаются перпендикулярно другим осям симметрии.

О взаимодействии плоскости симметрии с перпендикулярной осью симметрии четного порядка. Точка пересечения плоскости симметрии с перпендикулярной ей осью симметрии четного порядка является центром симметрии. Следовательно, при наличии в кристалле центра симметрии количество осей симметрии четного порядка (2-го, 4-го, 6-го) в сумме обязательно должно быть равно количеству плоскостей симметрии. Данная теорема также облегчает анализ симметрии кристалла: наличие двух из указанных трех элементов симметрии (плоскость симметрии, перпендикулярная ей ось симметрии, центр симметрии) является свидетельством присутствия в кристалле третьего элемента симметрии.

1.3. Кристаллографические категории и сингонии

Плоскости симметрии, оси симметрии поворотные и инверсионные, центр симметрии обнаруживаются в кристаллах в различных сочетаниях. Например, обычная поваренная соль кристаллизуется в форме кубов, алмаз, квасцы — в форме октаэдров. Полный набор элементов симметрии у этих разных многогранников один и тот же: девять плоскостей P — три координатные и шесть диагональных, три оси L_4 , четыре оси L_3 , шесть осей L_2 и центр симметрии C .

В некоторых геометрических фигурах проявляется такая симметрия, в которой одна из осей симметрии является единственной и ее нельзя повторить никакими операциями симметрии, свойственными этим многогранникам. Единственное не повторяющееся в многограннике направление называется *особым* или *единичным*. Единичным направлением является ось 6 в шестигранной призме или пирамиде, в шестигранном карандаше, ось 4 — в четырехгранной призме или пирамиде. Однако в кубе или в октаэдре ось 4 — уже не единичная, таких осей здесь три, и каждая из них может совместиться с другой такой же осью, например путем отражения в любой из плоскостей симметрии. В кубе и октаэдре вообще нет единичных направлений, для любого направления в них можно найти *симметрично эквивалентные* направления.

1.3.1. Кристаллографические категории

По симметрии и по числу единичных направлений кристаллы делятся на *три категории: высшую, среднюю и низшую*.

Симметрия куба и октаэдра характерна для кристаллов высшей категории.

У кристаллов *высшей категории* нет единичных направлений. У них обязательно есть несколько осей порядка выше 2-го, в частности четыре оси 3, расположенные как пространственные диагонали куба. Это высокосимметричные кристаллы — любому направлению в кристалле высшей категории соответствуют другие симметрично эквивалентные направления. Свойства кристалла в симметрично эквивалентных направлениях одинаковы, поэтому анизотропия свойств в кристаллах высшей категории выражена слабо. Многие физические свойства, такие как электропроводность, теплопроводность, показатель преломления, в этих кристаллах изотропны, а анизотропия других свойств, например, упругости и магнитных характеристик, гораздо слабее, чем у кристаллов других категорий. Внешние формы кристаллов высшей категории, как правило, изометричны, то есть, развиты примерно одинаково во все стороны, как куб, октаэдр, тетраэдр.

К *средней категории* относятся кристаллы, у которых есть одно особое направление — ось симметрии порядка выше 2-го, то есть поворотная или инверсионная ось 3, 4 или 6-го порядка. У этих кристаллов анизотропия физических свойств гораздо сильнее, чем у кристаллов высшей категории. Особенно заметно различие свойств вдоль и поперек главной оси симметрии. Характерные формы кристаллов средней категории — призмы и пирамиды.

К *низшей категории* относятся кристаллы, у которых нет осей симметрии порядка выше 2-го, а единичных направлений несколько. Это наименее симметричные кристаллы с ярко выраженной анизотропией свойств.

1.3.2. Кристаллографические сингонии

Три категории, в свою очередь, подразделяются на 7 сингоний. В *сингонии* объединяются те кристаллы, для которых одинакова симметрия элементарных ячеек их структур и одинакова система осей координат.

Трехмерная система координат в анизотропной кристаллической среде выбирается в соответствии с симметрией среды. В общем случае — это косоугольные координаты с неодинаковыми масштабными отрезками по осям. Выбор их оправдывается тем, что они согласуются с симметрией кристалла и существенно упрощают его аналитическое описание. В частности, именно в кристаллографических системах координат можно описать любую грань и любое ребро кристалла тремя простыми целыми числами — *индексами Миллера* (см. п. 1.3.3). Для каждой сингонии необходимо знать установленный условный порядок расположения осей координат — так называемые *правила кристаллографической установки*, потому что от ориентации осей координат зависят кристаллографические индексы Миллера.

В кристаллографии, как правило, пользуются правой системой координат. Оси координат выбираются по осям симметрии или по нормальям к плоскостям симметрии, а если нет ни тех, ни других — в низшей категории, то по ребрам кристаллического многогранника или по рядам кристаллической решетки.

Только для энантиоморфных классов, в которых есть правые и левые формы (см. п. 1.4), приходится вводить и левую систему координат.

Классификация кристаллов по сингониям определяется выбором кристаллографической системы координат, то есть элементарной ячейки кристалла или ее так называемой *метрики* — a , b , c , α , β , γ (рис.1.4). На рис.1.12 приведены формы примитивных элементарных ячеек, соответствующих 7 сингониям, на рис.1.13 показаны кристаллографические системы координат и правила установки в кристаллах 7 сингоний.

В высшей категории имеется одна сингония — *кубическая*. Это единственная сингония, симметрии которой отвечает обычная декартова система координат: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; элементарная ячейка — куб. У кристаллов

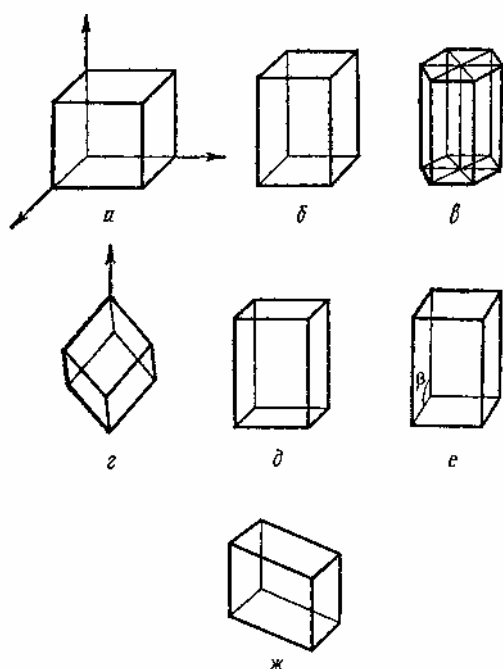


Рис.1.12. Формы примитивных ячеек кубической (а), тетрагональной (б), гексагональной и тригональной (в), ромбоэдрической (г), ромбической (д), моноклинной (е), триклинной (ж) сингоний

кубической сингонии обязательно есть четыре оси 3, расположенные как пространственные диагонали куба. Для описания кубической решетки достаточно определить параметр a .

К средней категории относятся три сингонии:

1) *тригональная*:

главная ось симметрии 3 или $\bar{3}$; $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;

2) *тетрагональная*:

главная ось симметрии 4 или $\bar{4}$; $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;

3) *гексагональная*:

главная ось симметрии 6 или $\bar{6}$; $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

Главная ось симметрии в этих трех сингониях всегда принимается за ось Z , а оси X , Y расположены в плоскости, перпендикулярной главной оси. Отрезки по осям X , Y одинаковы ($a = b$), поэтому метрика кристаллов средней категории характеризуется отношением c/a , которое является константой вещества.

Особое замечание необходимо сделать о гексагональной и тригональной сингониях. Для них применяют одинаковую систему координат: единственная ось 3 или $\bar{3}$ (тригональная), 6 или $\bar{6}$ (гексагональная) принимается за ось Z . Оси X и Y , перпендикулярные оси Z , составляют между собой угол $\gamma = 120^\circ$. По симметрии, удобно добавлять к ним четвертую координатную ось U , тоже расположенную в плоскости, перпендикулярной оси Z и под углом 120° к X и Y (рис.1.13). Прimitивная ячейка в такой системе координат — прямоугольная призма; ее основание — ромб с углом 120° . Три такие призмы вместе составляют шестигранную призму — уже не примитивную ячейку.

Для кристаллов тригональной сингонии можно также выбирать элементарную ячейку в форме ромбоэдра (рис.1.12), который можно представить как куб, равномерно растянутый или сжатый вдоль одной из его пространственных диагоналей, так что $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. Такая система координат называется ромбоэдрической. Пространственная диагональ ромбоэдра, которая является единственной осью симметрии 3 или $\bar{3}$, принимается за ось Z .

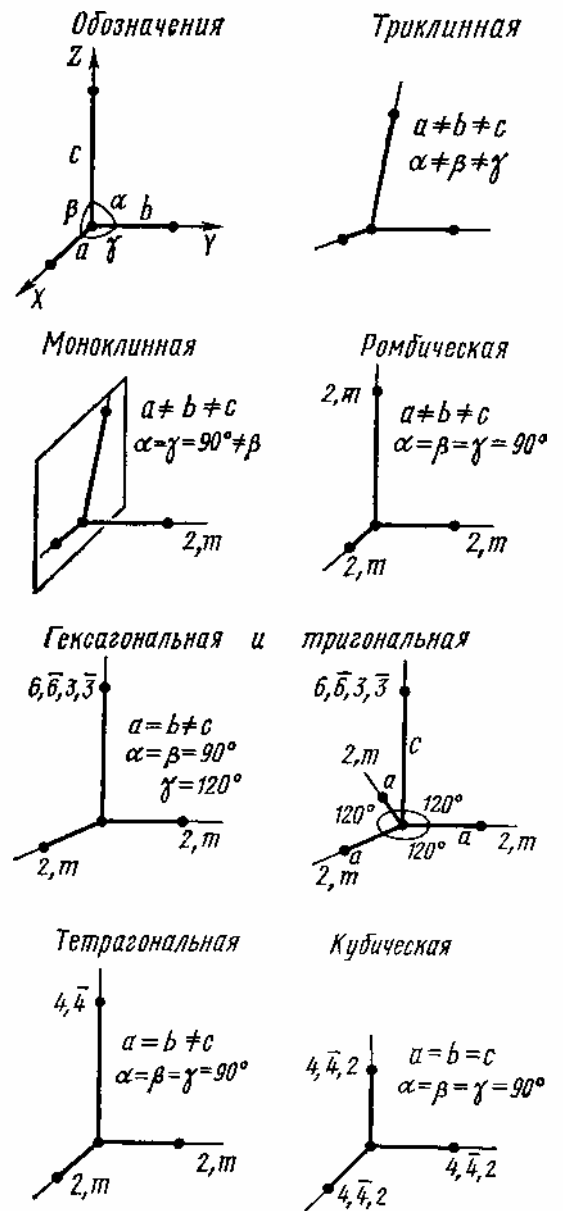


Рис.1.13.Кристаллографические системы координат и правила установки осей

К низшей категории относятся три сингонии: *ромбическая, моноклинная и триклинная*.

Ромбической сингонии соответствует прямоугольная система координат $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, но отрезки по осям неодинаковы, $a \neq b \neq c$, причем обязательно условие $c < a < b$. Элементарная ячейка — прямоугольная призма. Оси координат проходят вдоль осей 2 или нормальны к плоскостям симметрии. Характеристиками вещества являются параметры a, b и c .

В моноклинной сингонии ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) примитивная ячейка — параллелепипед с одним косым углом. Ось Y расположена вдоль оси 2 или перпендикулярна m , оси X, Z расположены в плоскости, перпендикулярной оси Y , но их взаимное расположение и угол между ними не заданы симметрией кристалла, они выбираются по ребрам кристалла. Иногда принимается другое расположение осей, так называемая вторая установка моноклинной сингонии: ось 2 или нормаль к m — вдоль Z ; соответственно меняются расположения остальных осей и индексы граней и ребер. Метрикой кристаллов являются параметры — a, b, c, β .

В триклинной сингонии ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) примитивная ячейка самая несимметричная. Все оси координат не заданы элементами симметрии, а выбираются по ребрам кристалла при обязательном условии $c < a < b$. Характеристики вещества — $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.

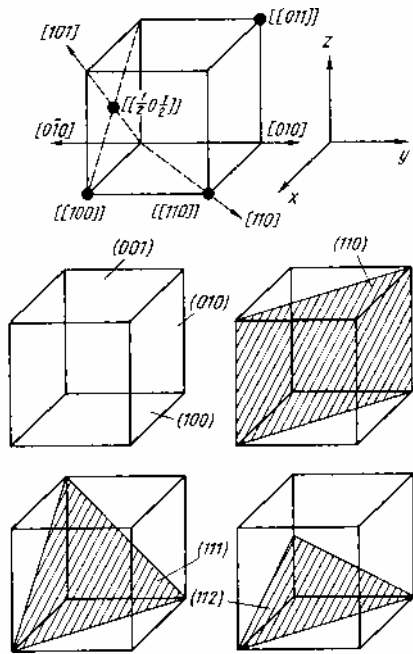


Рис.1.14. Символы некоторых узлов, направлений и плоскостей в кубической решетке

1.3.3. Индексы Миллера

Положения узлов, кристаллографических направлений и плоскостей в пространстве обозначаются при помощи так называемых *индексов Миллера* (рис.1.14). Положение любого узла решетки относительно произвольно выбранного начала координат определяют заданием координат x, y, z . Для первой от начала координат элементарной ячейки координаты наиболее удаленной вершины равны элементарным трансляциям решетки a, b, c , соответственно. Координаты произвольного узла определяются как $x = ma, y = nb, z = pc$, где m, n, p — целые числа. Если за единицу измерения длин вдоль осей координат выбрать величины a, b, c , то координатами узлов будут числа m, n, p . Они называются индексами узла и записываются как $[[mnp]]$. Для отрицательных индексов узла знак минус ставится над индексом.

Индексы направления определяются индексам первого узла, через который проходит прямая, проведенная из начала координат, поэтому индексы направления, обозначаемые как $[mnp]$, численно равны индексам соответствующего узла $[[mnp]]$.

Положение плоскости определяется отрезками A , B , C , которые она отсекает на осях координат. Определяются величины, обратные им — $1/A$, $1/B$, $1/C$ и полученные дроби приводят к общему знаменателю, например к числу D . Тогда индексы плоскости определяются как $h = D/A$, $k = D/B$ и $l = D/C$ и записываются в виде (hkl) . Если плоскость не пересекает какую-нибудь ось, то соответствующий индекс Миллера равен нулю.

Непараллельные плоскости, имеющие одинаковое атомное строение, кристаллографически эквивалентны. Для обозначения таких плоскостей используются фигурные скобки. Например плоскости (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ и $(00\bar{1})$ можно обозначить индексами одной плоскости: $\{100\}$ или $\{010\}$ и так далее. Аналогично совокупность непараллельных кристаллографически эквивалентных направлений, например $[100]$, $[010]$, $[001]$ можно обозначить индексами одного из них, заключив их в ломаные скобки, например, $\langle 100 \rangle$.

Для описания кристаллов с гексагональной решеткой пользуются четырехосной системой координат: в основании призмы лежат три оси координат X , Y , U под углом 120° , а четвертая ось Z перпендикулярна им. В этом случае узел, направление и плоскость обозначаются четырьмя индексами $hkil$, где $i = -(h + k)$, заключенными в соответствующие скобки. Такая система обозначений для гексагональных кристаллов введена для удобства, так как только в этом случае кристаллографически эквивалентные элементы обозначаются аналогичной группой индексов Миллера.

1.4. Точечные группы симметрии

Полая совокупность элементов симметрии кристаллического многогранника называется его *классом симметрии* или *точечной группой симметрии*.

Все многообразие симметрии кристаллических многогранников и их физических свойств описывается 32 классами симметрии. Для вывода классов симметрии используют теоремы сочетания элементов симметрии и некоторые следствия из этих теорем (см. п. 1.2.3).

Методы вывода классов симметрии довольно просты. Для этого берут в большинстве случаев два, а в отдельных случаях три исходных, или *порождающих* элемента симметрии и на основании теорем о сочетании определяют остальные или *порожденные* элементы симметрии соответствующего класса. Следует добавить, что каждый из элементов симметрии, взятый в отдельности, может представлять собою самостоятельный класс симметрии.

Необходимо отметить, что теоремы о сочетании элементов симметрии распространяются только на поворотные оси симметрии. Чтобы использовать эти теоремы при выводе тех классов симметрии, в которые входят инверсионные оси симметрии, последние по возможности заменяют эквивалентной парой простых элементов симметрии.

Доказано, что все возможные в кристаллических многогранниках сочетания точечных элементов симметрии образуют 32 класса симметрии. В табл.1.2 приведены символика и состав 32 классов симметрии, а также их распределение по сингониям и категориям. Каждый из 32 классов симметрии обозначается

специальным символом, причем все символы основаны на теоремах о сочетании элементов симметрии. Существует несколько способов обозначения классов симметрии, но наиболее часто употребляются два — по формулам симметрии и международная символика.

Таблица 1.2. Обозначения 32 классов точечной симметрии

Категория	Сингония	Формула симметрии	Международный символ
низшая	триклинная	L_1	1
		C	$\bar{1}$
	моноклинная	L_2	2
		P	m
		L_2PC	$2/m$
		$2L_2$	222
	ромбическая	L_22P	$mm2$
		$3L_23PC$	mmm
средняя	тригональная	$L_{3i}3L_23P$	$\bar{3}m$
		L_33P	$3m$
		L_33L_2	32
		L_{3i}	$\bar{3}$
		L_3	3
	тетрагональная	L_44L_2	422
		L_44P	$4mm$
		L_4PC	$4/m$
		L_44L_25PC	$4/mmm$
		$L_{4i}2L_22P$	$\bar{4}2m$
		L_{4i}	$\bar{4}$
		L_4	4
	гексагональная	L_66L_2	622
		L_66P	$6mm$
		L_6PC	$6/m$
		L_66L_27PC	$6/mmm$
		$L_{6i}3L_23P$	$\bar{6}m2$
		L_{6i}	$\bar{6}$
		L_6	6
высшая	кубическая	$3L_24L_3$	23
		$3L_44L_36L_2$	432
		$3L_24L_33PC$	$m\bar{3}$
		$3L_{4i}4L_36P$	$\bar{4}3m$
		$3L_44L_36L_29PC$	$m\bar{3}m$

Формула симметрии состоит из записанных подряд всех элементов симметрии данного объекта. На первом месте принято писать оси симметрии от высших к низшим, на втором — плоскости симметрии, затем центр. Так, например, формула симметрии куба — $3L_44L_36L_2PC$ (рис.1.6). Хотя в этой громоздкой записи перечислены все элементы симметрии, однако, чтобы ее полностью расшифровать, то есть установить взаимное расположение элементов, необходимо знать теоремы о сочетании элементов симметрии. На рис.1.15—1.17 в качестве примеров приведено схематическое изображение элементов симметрии и формулы симметрии различных геометрических фигур.

Международные (интернациональные) символы классов симметрии гораздо компактнее, и по написанию символа можно установить взаимное расположение элементов симметрии. Однако в международном символе данного класса пишутся не все, а только основные "порождающие" элементы симметрии, а "порожденные" элементы симметрии можно определить из теорем о сочетании элементов. В качестве порождающих элементов симметрии предпочтение отдается плоскостям.

В международной символике приняты следующие обозначения:

- n — ось симметрии n -го порядка;
- \bar{n} — инверсионная ось симметрии n -го порядка;
- m — плоскость симметрии;
- nm — ось симметрии n -го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее;
- n/m — ось симметрии n -го порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии;
- $n2$ — ось симметрии n -го порядка и n осей 2-го порядка, перпендикулярных ей;
- $n/m\bar{m}$ — ось симметрии n -го порядка и плоскости m , параллельные и перпендикулярные ей.

При пользовании международной символикой необходимо всегда иметь в виду теоремы о сочетании элементов симметрии. Так, в символе nm , где буква m , не отделенная чертой от n , означает, что плоскость m проходит вдоль оси n -го порядка, согласно соответствующей теореме подразумевается, что общее число плоскостей должно быть n . В символе n/m , где m под чертой означает, что единственная плоскость m перпендикулярна оси n , согласно теореме подразумевается, что если n четное, то кроме оси и плоскости имеется еще и центр симметрии. Символ $n2$ означает, что имеется ось 2, перпендикулярная оси n , а из теоремы следует, что число этих осей равно n .

В международной символике различают "координатные" элементы симметрии, которые проходят вдоль координатных плоскостей, и "диагональные" — по биссектрисам углов между ними.

В символах всех классов средней категории на первой позиции стоит главная ось симметрии, на второй — координатные элементы симметрии, на третьей — диагональные. Например, символ $4mm$ означает, что есть ось 4-го порядка (ось Z), две координатные плоскости симметрии (XOZ и YOZ) и две плоскости симметрии, проходящие через ось Z и биссектрисы углов между осями Z и Y .

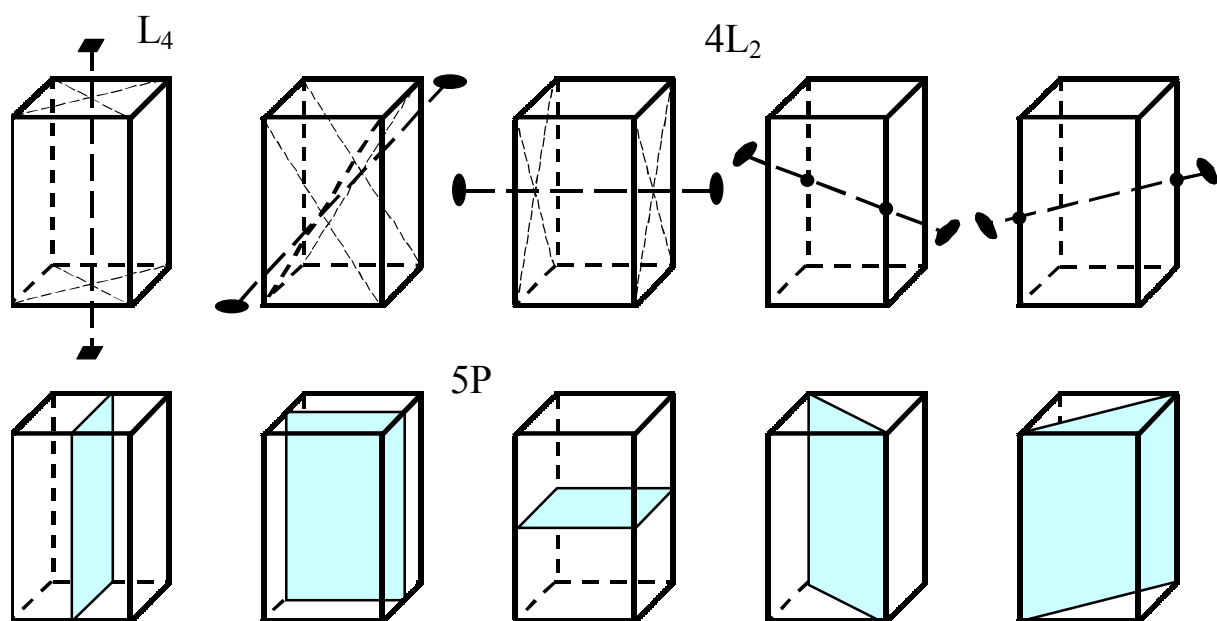


Рис.1.15. Формула симметрии прямой призмы с квадратом в основании: L_4L_25P

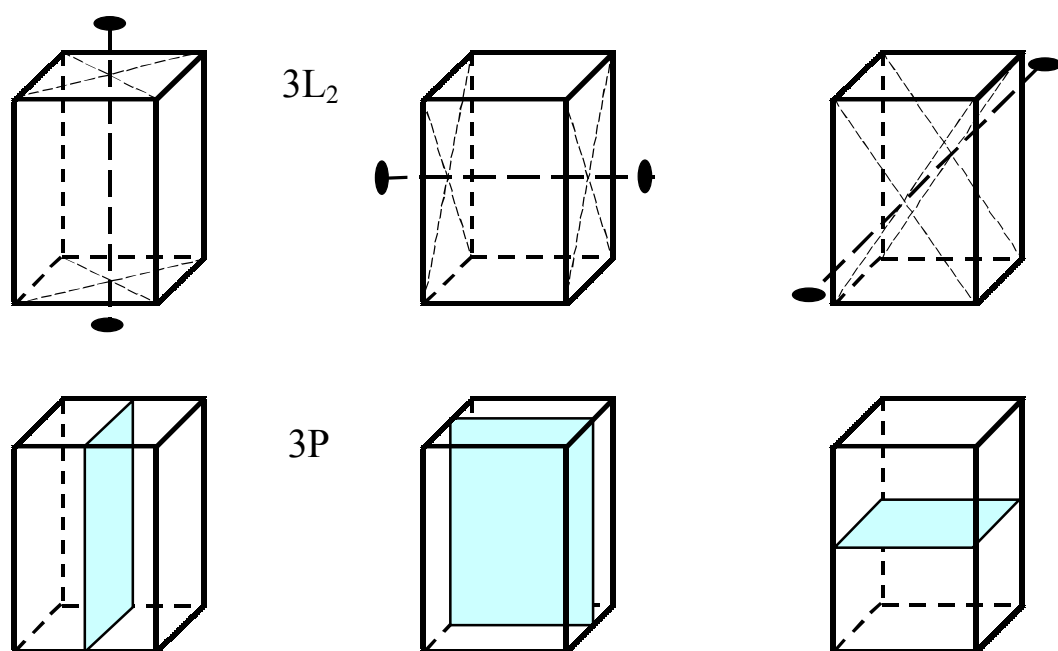


Рис.1.16. Формула симметрии параллелепипеда: $3L_23P$

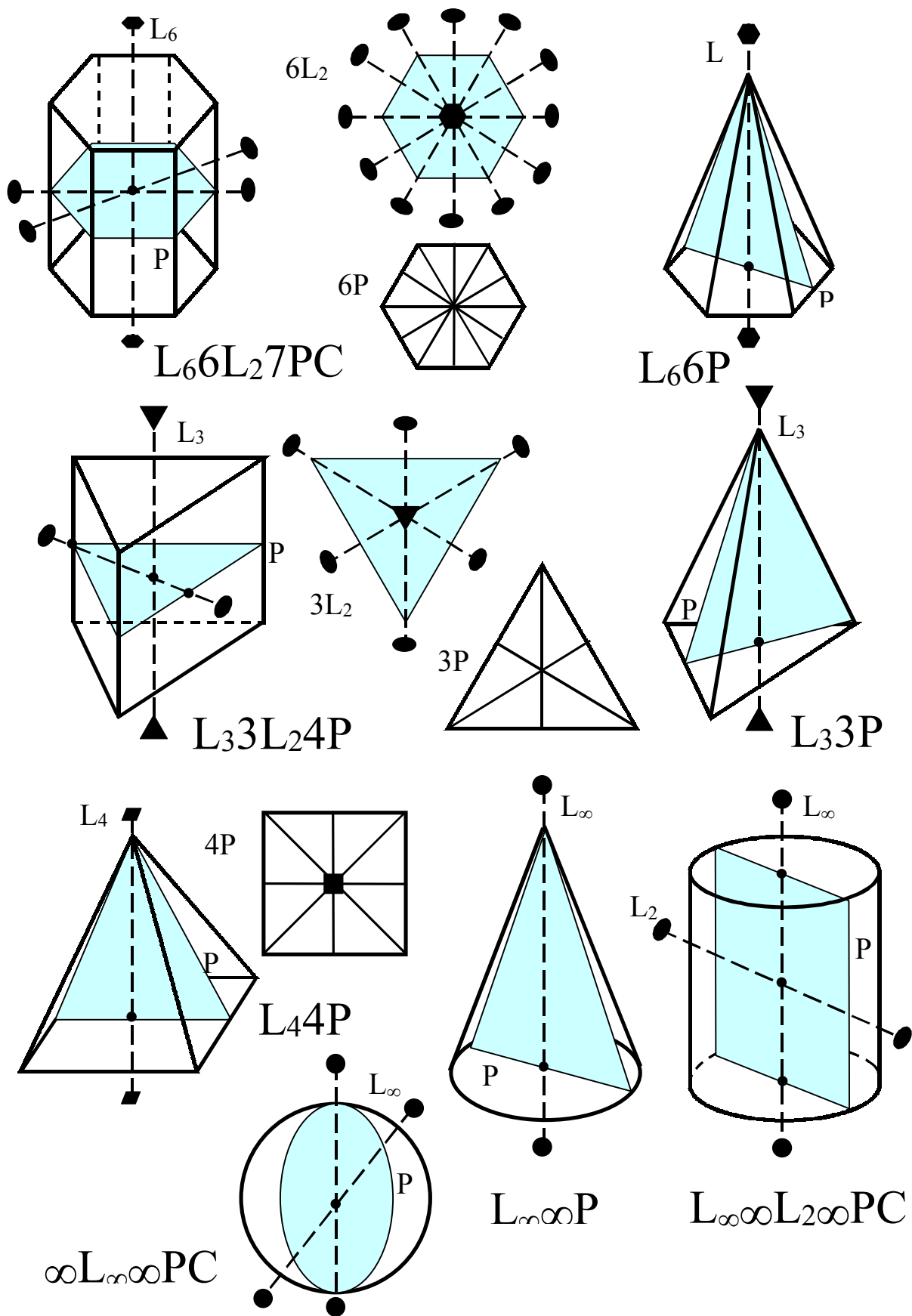


Рис.1.17. Формулы симметрии правильных фигур

Этот символ можно записать и сокращенно: $4mm = 4m$, потому что из соответствующей теоремы ясно, что если есть плоскость вдоль оси 4, то таких плоскостей четыре.

В международном символе точечной группы для кристаллов высшей категории (кубической сингонии) цифра 3 на второй позиции условно символизирует четыре оси 3, проходящие по биссектрисам координатных углов, в отличие от цифры 3 на первом месте, символизирующей одну, единичную ось 3 в кристаллах тригональной сингонии. Оси симметрии 4 в кубической сингонии всегда совпадают с осями координат. Оси симметрии 2 и плоскости m могут быть координатными или диагональными. Если число осей 2 или плоскостей m равно трем, то это элементы координатные, если их шесть, то они диагональные. Наконец, если их девять, то из них три являются координатными элементами, а шесть — диагональными. В качестве координатных и диагональных элементов симметрии выбираются преимущественно плоскости, а оси симметрии включаются в символ только в случаях, когда нет плоскостей.

При записи или чтении международного символа чрезвычайно важно соблюдать правила кристаллографической установки и порядок записи: смысл цифры или буквы, означающей элемент симметрии, зависит от того, на какой позиции в символе она поставлена. Например, сравним символы $m\bar{3}$ и $3m$. Символ $m\bar{3}$ расшифровывается как четыре оси 3 по биссектрисам координатных углов и три координатные плоскости симметрии, по теоремам о сочетании элементов пересечения плоскостей являются тремя осями 2 в свою очередь пересечения осей — центром симметрии. Таким образом, класс $m\bar{3} \equiv 3L_24L_3PC$ принадлежит кубической сингонии. Символ $3m$ — цифра 3 на первой позиции означает единственную ось симметрии 3, то есть принадлежность класса к тригональной сингонии. Буква m означает три плоскости симметрии, проходящие вдоль оси 3, то есть $3m \equiv L_33P$.

Как видно из табл.1.2, 32 точечных класса симметрии неравномерно распределены по категориям и сингониям. Все классы симметрии можно объединить в несколько групп по типу симметрии (табл.1.3). В таблицу 1.3 кроме 32 точечных классов симметрии включены еще 7 предельных групп симметрии (см. п. 1.6.1).

В *примитивных* классах имеется только одна ось симметрии n -го порядка вдоль единичного направления, в *центральных* классах к единственной оси добавляется центр симметрии, в *планальных* классах вдоль оси проходит n плоскостей симметрии, *аксиальные* классы имеют n осей 2-го порядка, перпендикулярных единичному направлению, в *планаксиальных* классах вдоль оси n -го порядка проходит n плоскостей и перпендикулярно n осей 2-го порядка. Если основным элементом симметрии является не поворотная, а инверсионная ось симметрии, то соответствующие классы называются *инверсионно-примитивными* и *инверсионно-планальными*.

Кроме деления по сингониям 32 класса симметрии обычно подразделяют на большие группы по трем признакам:

1) *Наличие или отсутствие центра симметрии.* В классах с центром симметрии не может быть полярных направлений, и, следовательно, не может быть

физических свойств, характеризующихся полярной симметрией, например, пьезо- и пьезоэлектричества.

2) *Энантиоморфизм*. Энантиоморфными называются многогранники, у которых симметрия и форма совершенно одинаковы, но совместить их друг с другом можно только путем отражения в плоскости симметрии: один многогранник левый, другой — правый. Примером энантиоморфных фигур могут служить правая и левая рука человека.

Энантиоморфные формы могут существовать лишь в примитивных и аксиальных классах всех сингоний, где нет плоскостей симметрии. Правые и левые кристаллы одного и того же вещества совершенно одинаковы по физическим свойствам, за исключением свойств связанных с вращением, например, правые кристаллы вращают плоскость поляризации света вправо, левые — влево.

3) *Лауэвские классы симметрии*. Симметрия рентгенограммы складывается из симметрии кристалла и симметрии фотографической пленки. По лауэграмме нельзя определить наличие или отсутствие центра симметрии в кристалле. В один лауэвский класс объединяются те классы, которые отличаются друг от друга только наличием или отсутствием центра симметрии. Все точечные классы симметрии разбиваются на 11 лауэвских классов.

Таблица 1.3. Классификация 39 точечных классов симметрии

Группы симметрии	Сингония	Классы симметрии						
		Примитивные	Центральные	Планальные	Аксиальные	Планаксиальные	Инверсионно-примитивные	Инверсионно-планальные
Кристаллографические	Триклинная	1	$\bar{1}$					
	Моноклинная			m	2	$2/m$		
	Ромбическая			$mm2$	222	mmm		
	Тригональная	3	$\bar{3}$	$3m$	32	$\bar{3}m$		
	Тетрагональная	4	$4/m$	$4mm$	422	$4/mmm$	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
	Гексагональная	6	$6/m$	$6mm$	622	$6/mmm$	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$
	Кубическая	23	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	432	$m\bar{3}m$		
Предельные	Сплошная среда	∞	∞/m	∞m	$\infty 2$ $\infty\infty$	$\infty/m\bar{m}$ $\infty\infty m$		

1.5. Симметрия структуры кристаллов

1.5.1. Решетки Бравэ

Материальные частицы (атомы, ионы, молекулы), образующие кристаллическую структуру, располагаются в пространстве закономерно, периодически повторяясь в строго определенных направлениях, через строго определенные промежутки. Геометрической схемой, описывающей расположение материальных частиц в кристалле, является пространственная решетка. Она строится на трех основных некопланарных трансляциях, или параметрах решетки: a , b , c . В зависимости от величин и взаимной ориентировки трансляций a , b , c пространственные решетки имеют различную симметрию. Симметрия кристаллической структуры ограничивает число возможных решеток. Основные трансляции пространственной решетки должны соответствовать симметрии структуры кристалла.

Точки пересечения трансляций, слагающие пространственную решетку, называются узлами. Узел может находиться как в промежутке между материальными частицами, так и в центре тяжести одной частицы или группы частиц. Если узел пространственной решетки символизирует группу частиц, то остальным узлам соответствуют такие же группы частиц.

Три элементарные трансляции решетки определяют элементарную ячейку, или параллелепипед повторяемости. Существует множество способов выбора элементарной ячейки, но принято выбирать ее так, чтобы она соответствовала симметрии решетки.

Исходя из идеи о периодическом расположении центров тяжести сферических материальных частиц в кристаллическом веществе, О. Бравэ в 1848 г. показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток, отличающихся по формам элементарных ячеек и по симметрии и подразделяющихся на 7 кристаллографических сингоний. Эти решетки были названы решетками Бравэ.

Каждая решетка Бравэ - это группа трансляций, характеризующих расположение материальных частиц в пространстве. Решетки Бравэ играют исключительно важную роль в кристаллографии. Любую кристаллическую структуру можно представить с помощью одной из 14 решеток Бравэ.

Для выбора ячейки Бравэ используют три условия:

- 1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла, то есть симметрии той сингонии, к которой относится кристалл, ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки;
- 2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов или равных углов и равных ребер;
- 3) элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Эти условия должны выполняться последовательно, то есть при выборе ячейки первое условие важнее второго, а второе важнее третьего.

Выбор примитивной ячейки, у которой узлы имеются только в вершинах по условию Бравэ дает систему координат, самую удобную для описания

структуры и свойств кристалла. В некоторых случаях оказывается удобнее выбирать ячейки непримитивные.

Для примера рассмотрим, как выбирается плоская элементарная ячейка в плоской сетке, показанной на рис.1.18. Ячейка 5 - наименьшая по площади, но она не соответствует симметрии сетки (нет ни одной плоскости симметрии) и у нее нет прямых углов. Ячейки 2, 3, 4 соответствуют симметрии сетки, но у них нет прямых углов (хотя, это условие можно удовлетворить при другом выборе) и они не удовлетворяют условию минимума площади (кроме ячейки 4), поэтому их нельзя принять за элементарные. Ячейки 1 и 6 удовлетворяют симметрии сетки, имеют максимально возможное число прямых углов, однако ячейка 1 не удовлетворяет условию минимума площади. Таким образом, используя последовательно три условия выбора элементарной ячейки, выбираем для плоской сетки ячейку 6.

Рассмотрим все возможные типы ячеек Бравэ для любых плоских сеток. Плоская сетка определяется парой трансляций a и b . Ячейки плоской сетки должны заполнять плоскость без промежутков. Очевидно, что в плоской сетке могут существовать только повороты вокруг осей 1, 2, 3, 4, 6, перпендикулярных плоскости сетки, и отражения в плоскостях симметрии, тоже перпендикулярных плоскости сетки. Все остальные преобразования симметрии вывели бы сетку из ее плоскости.

Поэтому симметрия плоских систем описывается десятью двумерными кристаллографическими точечными группами: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$. Во всех двумерных точечных группах основная ось симметрии перпендикулярна рассматриваемой плоскости, а плоскости симметрии проходят вдоль этой оси (рис.1.19). Можно формально

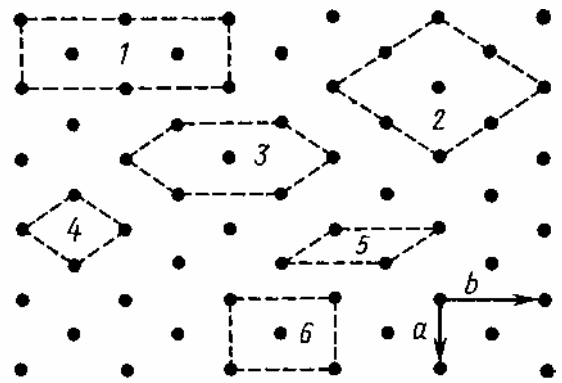


Рис.1.18. К выбору элементарной ячейки Бравэ в плоской сетке

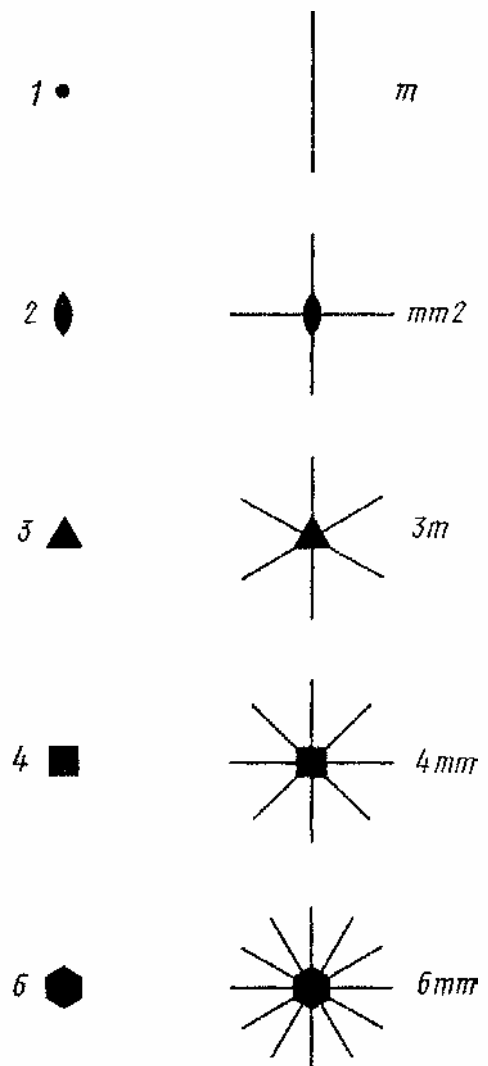


Рис.1.19. 10 плоских кристаллографических групп симметрии

считать, что в группе m плоскость проходит вдоль оси I , перпендикулярной данной плоскости.

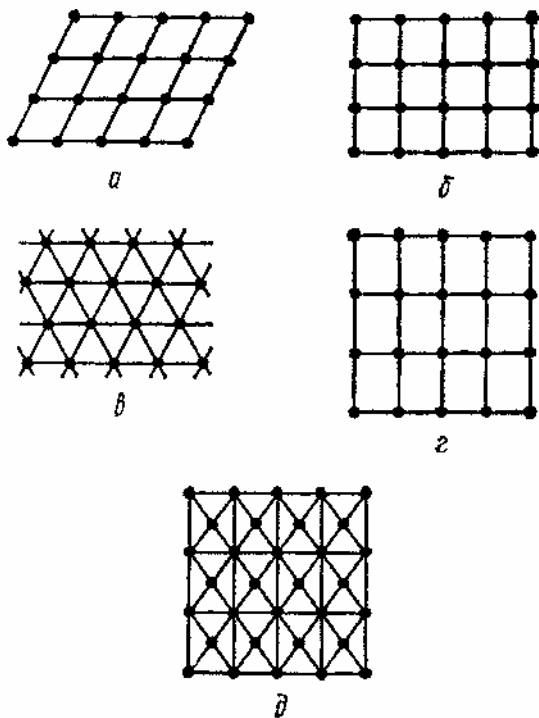


Рис.1.20. Пять типов плоских сеток

С примерами симметрии плоских сеток часто приходится встречаться на практике, когда рассматривается симметрия двумерных кристаллов или симметрия грани кристалла, особенно при изучении фигур травления или закономерного нарастания на гранях кристалла.

Все возможные значения трансляций a и b и угла между ними γ , а значит, и все типы элементарных ячеек, возможных в плоских сетках, показаны на рис.1.20. Косоугольная сетка с неодинаковыми сторонами ячейки ($a \neq b \neq 90^\circ$) отвечает точечным группам 1 и 2 (рис.1.20а). Наличие оси 4 в точечных группах 4 и $4mm$ требует, чтобы решетка была квадратной, то есть $a = b$, $\gamma = 90^\circ$ (рис.1.20б). Гексагональная решетка с элементарной ячейкой в форме ромба ($a = b$, $\gamma = 120^\circ$) отвечает плоским точечным группам 3 , $3m$, 6 и $6m$ (рис.1.20в). Сетка с прямоугольной ячейкой ($a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$) соответствует плоским точечным группам m и $mm2$ (рис.1.20г). Этим же группам отвечает еще одна прямоугольная сетка, в которой также $a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$, но элементарная ячейка не примитивная, а центрированная (рис.1.20д): в центре элементарной ячейки есть узел, определяемый трансляцией $(a + b)/2$. Для такой решетки можно было бы выбрать элементарную ячейку в форме ромба, но выбор центрированной ячейки удовлетворяет первым двум условиям, а примитивная ячейка — только третьему. В этом случае центрированная ячейка удовлетворяет правилам выбора ячейки лучше, чем примитивная. На этом примере видно, почему иногда симметрию кристалла лучше описывать непримитивными ячейками.

Итак, для плоских сеток имеется всего пять плоских ячеек Бравэ. Таким же способом выводятся 14 решеток Бравэ для трехмерного пространства (рис.1.21). По характеру взаимного расположения основных трансляций или по расположению узлов все решетки Бравэ разбиваются на четыре типа:

- 1) примитивные (P);
- 2) базоцентрированные (C , B или A): ячейка обозначается A , если центрирована пара граней, пересекающих трансляцию a , аналогично B и C , иногда ячейку C называют базоцентрированной, A и B — бокоцентрированными;
- 3) объемноцентрированные (I);
- 4) гранецентрированные (F).

В примитивной ячейке узлы решетки располагаются только по вершинам ячейки, а в сложных ячейках имеются дополнительные узлы: в объемно-

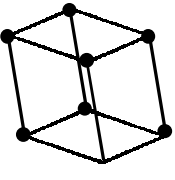
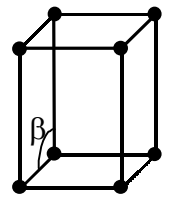
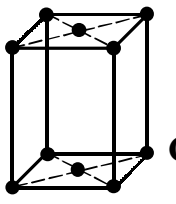
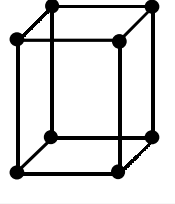
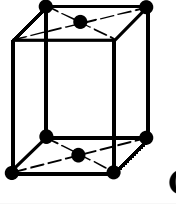
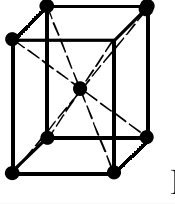
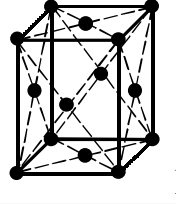
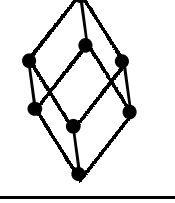
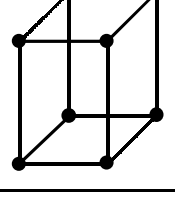
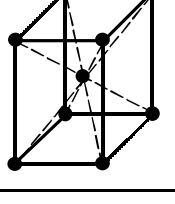
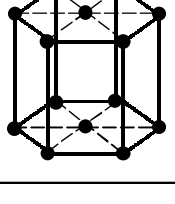
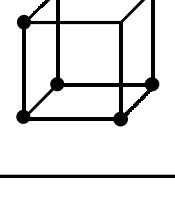
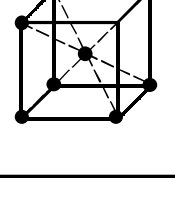
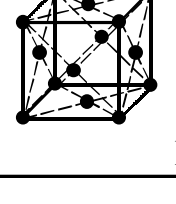
Сингония, система координат, класс симметрии, форма ячейки	Тип решетки			
	Примитивная	Базо- центрированная	Объемно- центрированная	Гране- центрированная
Триклинная $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$ I косой параллелепипед	 P			
Моноклинная $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $2/m$ наклонный параллелепипед	 P	 C		
Ромбическая $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ mmm прямоугольный параллелепипед	 P	 C	 I	 F
Тригональная (ромбоэдрическая) $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $\bar{3}m$ ромбоэдр	 R			
Тетрагональная $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $4/mmm$ прямая квадратная призма	 P		 I	
Гексагональная $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ $6/mmm$ прямая шестиугольная призма	 P			
Кубическая $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $m\bar{3}m$ куб	 P		 I	 F

Рис.1.21. 14 решеток Бравэ

центрированной ячейке — один узел в центре ячейки, в гранецентрированной — по одному узлу в центре каждой грани, в базоцентрированных — по одному узлу в центрах пары параллельных граней.

Примитивные ячейки Бравэ — это те основные ячейки, по которым были характеризованы сингонии кристалла (рис.1.12).

В гексагональной сингонии за примитивную элементарную ячейку принимают призму с ребром, параллельным оси b , и основанием в форме ромба ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Ячейка определяется двумя параметрами a и c . Поэтому пользуются гексагональной призмой, составленной из трех примитивных ячеек. Эта ячейка уже не примитивна.

Для тригональной сингонии примитивной элементарной ячейкой, удовлетворяющей условиям Бравэ, является ромбоэдр (R), у которого $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. Координатные ребра ромбоэдра образуют одинаковые косые углы с главной осью симметрии, поэтому тригональную систему называют также *ромбоэдрической*.

При определенных соотношениях между a , b , c , α , β , γ выгоднее пользоваться не примитивными, а сложными решетками, так как они лучше отражают симметрию структуры. Чтобы понять, для чего вводят непримитивные пространственные решетки, рассмотрим, например, ромбоэдр — примитивную тригональную решетку Бравэ. В общем случае в ромбоэдре есть одно особое направление, вдоль которого проходит ось z , при этом углы ромбоэдра могут быть любыми, но равными друг другу. В частном случае может оказаться, что угол ромбоэдра равен 60° , но тогда в ромбоэдре будут уже не одна, а четыре оси z и симметрия ромбоэдра повышается до симметрии, отвечающей кубической сингонии, а вершины ромбоэдра совпадают с узлами гранецентрированной кубической ячейки (рис.1.22а). Ячейка непримитивная, но она гораздо нагляднее отражает симметрию структуры и лучше удовлетворяет правилам выбора ячейки Бравэ: в ней максимальное число прямых углов.

Если же угол примитивного ромбоэдра принимает частное значение $109^\circ 28'$, то его вершины совпадают с узлами объемно-центрированной кубической ячейки (рис.1.22б), которой надо отдать предпочтение, потому что у нее прямые углы, и она лучше отражает симметрию структуры.

Симметрию тригональной структуры можно описать с помощью трижды примитивной гексагональной или ромбоэдрической ячейки. Вершины ромбоэдра занимают все вершины гексагональной элементарной ячейки и два дополни-

тельных узла с координатами $[\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}]$ и $[\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}]$. На рис.1.22в показано, что

такой примитивный ромбоэдр полностью соответствует гексагональной призме, в которой между двумя сетками (0001) примитивной ячейки вставлены еще две плоские гексагональные сетки, почему ячейку и называют "трижды примитивной". Узлы одной из этих сеток занимают центры трех треугольников, на которые можно разбить основание призмы, а узлы другой сетки — центры трех других, чередующихся с ними треугольников. Поэтому для описания триго-

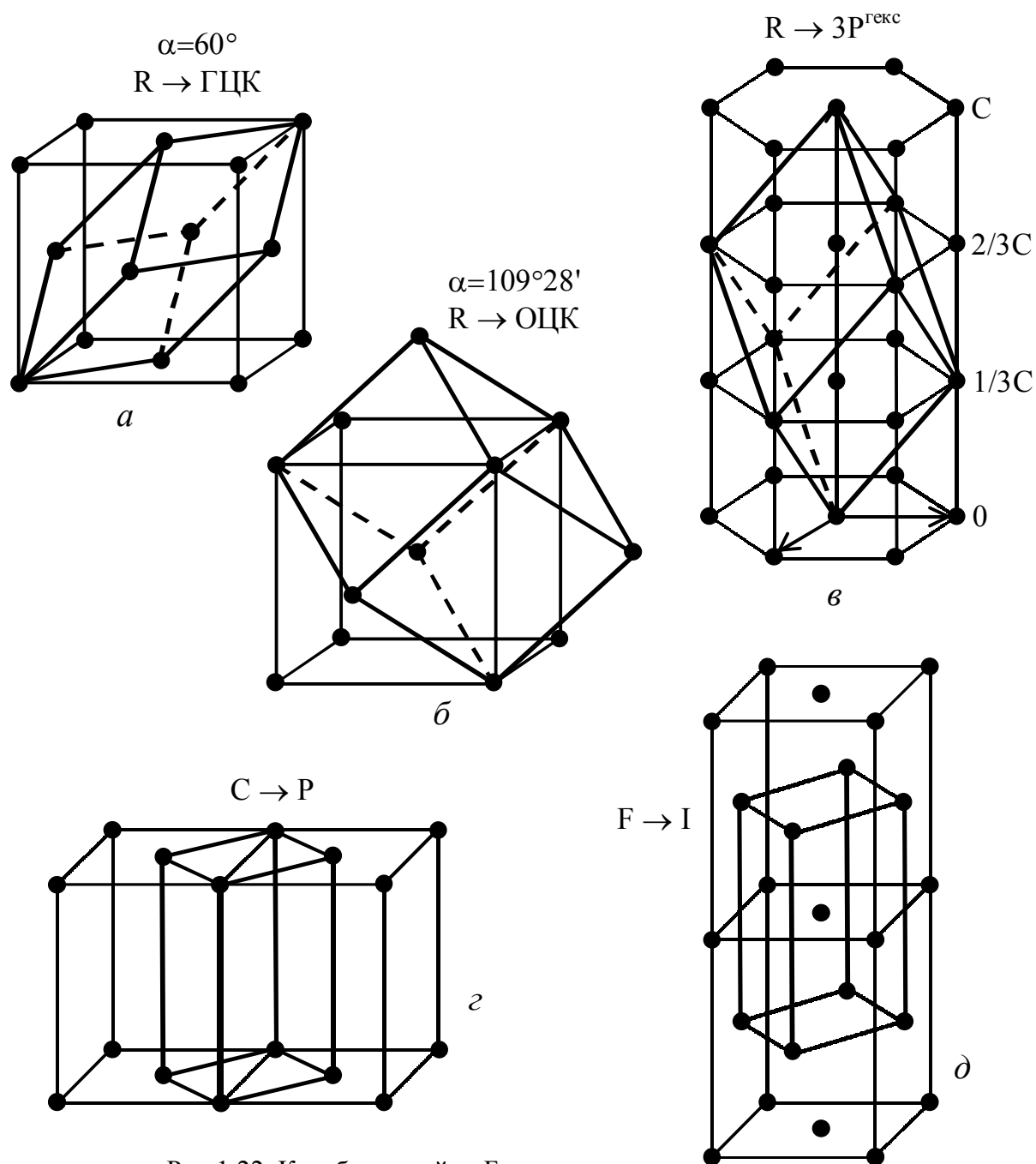


Рис.1.22. К выбору ячейки Бравэ

нальной структуры используют или ромбоэдрическую, или гексагональную ячейку.

Приняв один из узлов пространственной решетки за начало координат $[[000]]$, можно найти все остальные узлы решетки с помощью трансляционной группы. Трансляционная группа Γ для примитивной ячейки состоит из трансляций a , b , c , соответствующих ребрам элементарной ячейки, а для остальных решеток нужно учитывать еще дополнительные трансляции.

Чтобы выделить в структуре элементарную ячейку Бравэ, надо найти три кратчайшие некомпланарные трансляции, причем каждая трансляция должна начинаться и кончаться на одинаковых узлах. Далее надо проверить основные требования: можно ли на этих трансляциях построить ячейку, отвечающую

правилам выбора ячейки Бравэ; все ли частицы в структуре можно получить с помощью такого набора трансляций.

В общем случае каждой сингонии могут отвечать решетки всех четырех типов (P , C , I , F), однако на практике во всех сингониях, кроме ромбической, число возможных решеток Бравэ сокращается за счет сведения одних типов решеток к другим. Так, например, в кубической сингонии не может быть базоцентрированной решетки: если пара граней кубической элементарной ячейки оказывается центрированной, то в силу кубической симметрии центрируются все остальные грани и вместо базоцентрированной получается гранецентрированная решетка.

В тетрагональной сингонии базоцентрированную решетку (C) можно свести к примитивной (P) (рис.1.22 ϵ), а гранецентрированную (F) к объемноцентрированной (I) (рис.1.22 δ), причем в обоих случаях элементарная ячейка будет иметь меньший объем. В триклинной сингонии также все непримитивные решетки (C , I , F) можно свести к примитивной P , выбирая по-другому элементарную ячейку.

В результате 14 решеток Бравэ распределяются по сингониям неравномерно, как показано на рис.1.21. Совокупность координат узлов, входящих в элементарную ячейку, называется базисом ячейки. Всю кристаллическую структуру можно получить, повторяя узлы базиса совокупностью трансляций ячейки Бравэ. При этом начало координат выбирается в вершине ячейки, и координаты узлов выражаются в долях элементарных трансляций a , b , c . Например, для примитивной ячейки достаточно указать координаты узла $[[000]]$, а все остальные узлы можно получить из этого узла, повторяя его с помощью основных трансляций. В табл.1.4 указаны базисы остальных типов ячеек.

Таблица 1.4. Характеристики ячеек Бравэ

Тип ячейки и ее символ	Основные трансляции	Базис	Число узлов в ячейке
Примитивная P	a, b, c	000	1
Объемноцентрированная I	$a, b, c, \frac{a+b+c}{2}$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
Гранецентрированная F	$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}, \frac{a+c}{2}, a, b, c,$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	4
Базоцентрированная A	$a, b, c, \frac{b+c}{2}$	$000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
Базоцентрированная B	$a, b, c, \frac{a+c}{2}$	$000; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	2
Базоцентрированная C	$a, b, c, \frac{a+b}{2}$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	2

1.5.2. Элементы симметрии кристаллических структур

Основное свойство кристаллической структуры и характеризующей ее пространственной решетки — бесконечная периодичность: любые два узла решетки можно совместить друг с другом при помощи *трансляции*.

В структурах, как в многогранниках, возможны зеркальные плоскости симметрии, простые и инверсионные оси 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков. Но, кроме того, имеются элементы симметрии, возможные только в кристаллических структурах, которые представляют собой бесконечно повторяющиеся ряды, сетки, решетки из частиц, связанных между собой симметричными преобразованиями.

Самым характерным элементом симметрии бесконечных фигур является *трансляция* (рис.1.1), то есть бесконечно повторяющийся параллельный перенос на некоторое определенное расстояние, называемое *периодом трансляции*. Сочетание трансляции с плоскостями и осями симметрии дает еще два новых элемента симметрии — плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии.

Плоскостью скользящего отражения называется совокупность совместно действующих плоскости симметрии и параллельной ей трансляции, при этом перенос производится на величину, равную половине периода трансляции.

Плоскости скользящего отражения можно найти в плоской сетке структуры NaCl (рис.1.23а); ион Na совместится с другим ионом Na, если его отразить в плоскости b и перенести вдоль плоскости на $b/2$ или, если его отразить в плоскости a и перенести вдоль плоскости на $a/2$. При таком преобразовании симметрично совместятся друг с другом и все остальные ионы Na, а также и все ионы Cl. На рис.1.23а показана лишь плоская сетка структуры NaCl. Рассматривая эту структуру в пространстве, можно обнаружить еще одну плоскость скользящего отражения — плоскость типа c : она перпендикулярна плоскости чертежа, и перенос в ней происходит на $c/2$ периода трансляции c вдоль оси Z , нормальной к плоскости XY .

Плоскости скользящего отражения условно изображают пунктирными или штрих пунктирными линиями и обозначают символами a , b , c , когда скольжение направлено соответственно вдоль осей X , Y , Z и величина его составляет $a/2$ вдоль оси X , $b/2$ вдоль оси Y , $c/2$ вдоль оси Z .

Еще один тип плоскости скользящего отражения — плоскость типа n , или *клиноплоскость*, у которой компонента скольжения направлена по диагонали параллелограмма, построенного на элементарных трансляциях, лежащих в этой плоскости, и равна $1/2$ длины этой диагонали. Плоскость n можно обнаружить, например, в объемноцентрированной кубической решетке, которую обычно обозначают ОЦК (рис.1.23б). Атом в вершине ячейки можно совместить с атомом в центре, если осуществить одновременно отражение в плоскости n и скольжение в этой плоскости на $(a + a)/2$.

Плоскости скользящего отражения типа d , или "алмазные", характерны только для гранецентрированных решеток. Компоненты скольжения плоскостей d направлены вдоль плоскостей диагонали элементарного параллелограм-

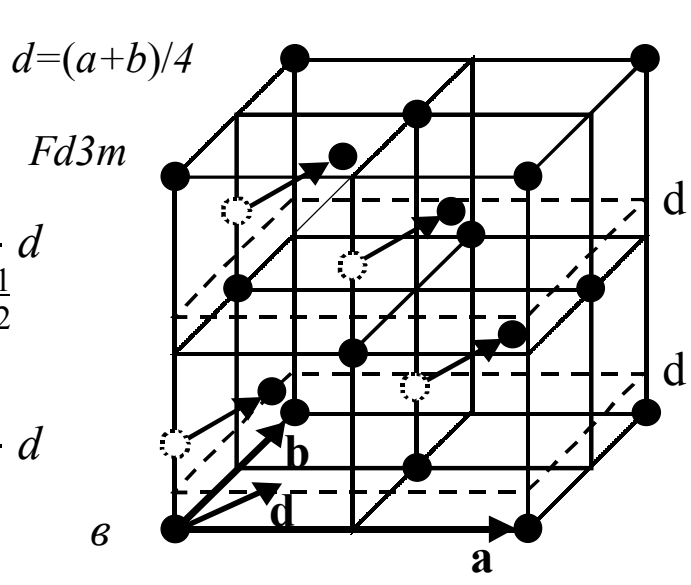
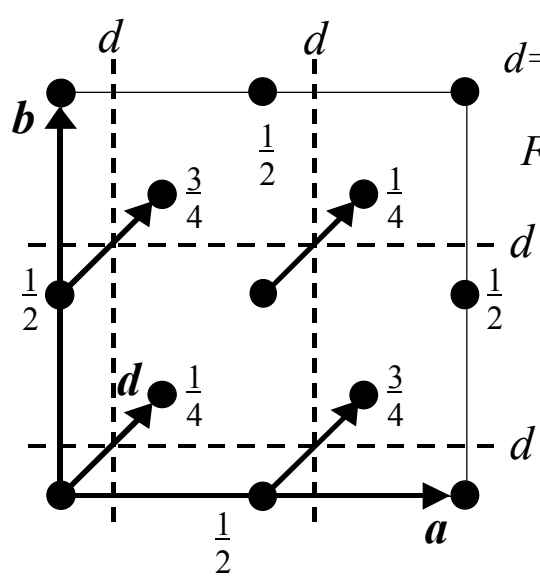
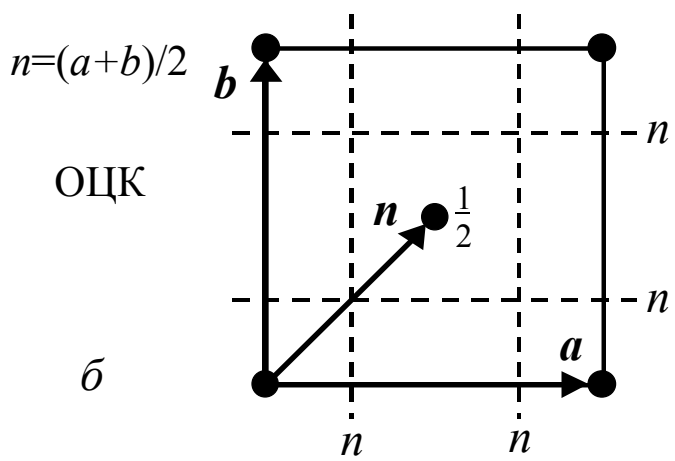
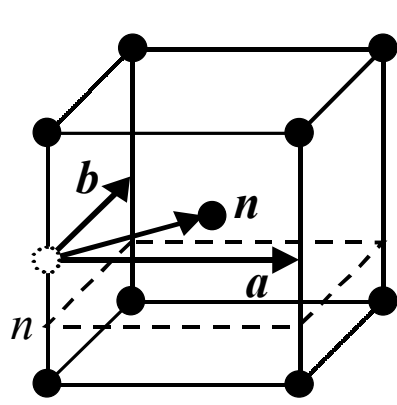
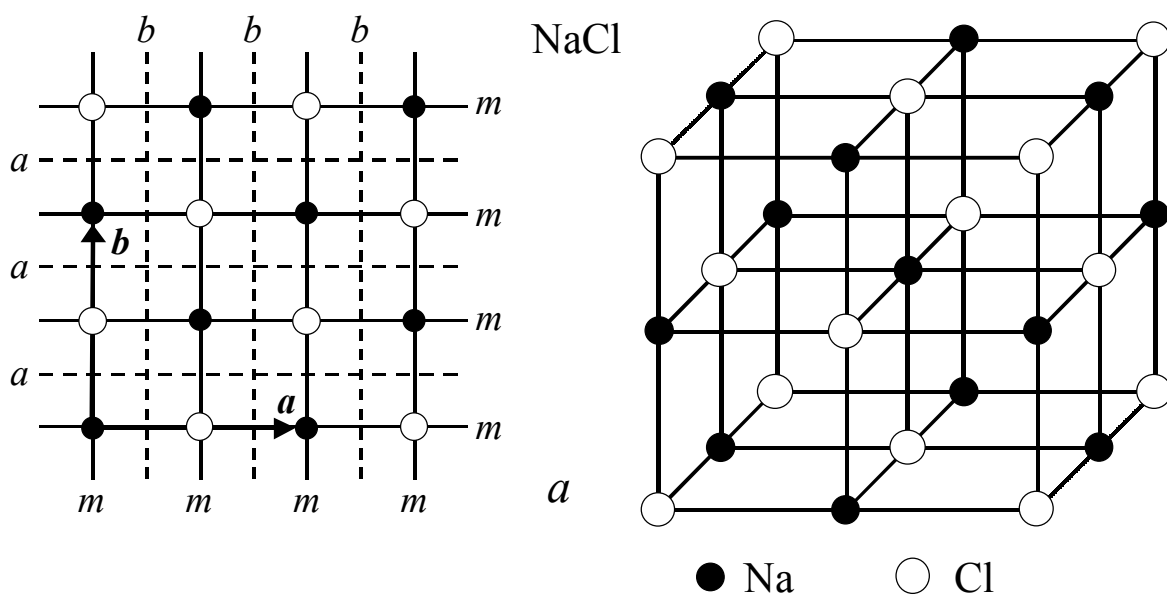


Рис.1.23. Плоскости скользящего отражения

ма, расположенного в плоскости отражения, а величина переноса составляет $1/4$ длины диагонали: $(a + c)/4$, $(a + b)/4$, $(b + c)/4$. Их можно увидеть, например, в структуре алмаза (рис.1.23в). Элементарная ячейка структуры алмаза — это гранецентрированная кубическая ячейка (ГЦК), внутри которой есть еще четыре атома — два на высоте $1/4$ и два на высоте $3/4$, причем высота здесь измеряется в долях параметра ячейки по оси c . Атомы размещаются в центрах октантов, на которые можно разбить куб, проведя плоскости через середины граней параллельно координатным плоскостям. На рис.1.23в видно, что атом, находящийся в вершине куба, можно совместить с атомом в центре октанта, если отразить его в плоскости d и сместить на $(a + b)/4$.

Все плоскости скользящего отражения изображают различными пунктирами, а на плоскостях типа d еще ставят значки-стрелки, указывающие направление скольжения.

Винтовой осью симметрии называется совокупность оси симметрии и параллельного ей переноса, действующих совместно.

Винтовые оси симметрии характеризуют, например, расположение чешуек еловой шишки. У винта с круглой гайкой есть винтовая ось симметрии бесконечного порядка, а с шестигранной гайкой — винтовая ось шестого порядка. По аналогии с поворотными, инверсионными и зеркально-поворотными осями винтовые оси симметрии кристаллической структуры могут быть только двойными, тройными, четверными и шестерными.

Различают правые и левые винтовые оси. В случае правой винтовой оси перемещение вдоль оси сопряжено с вращением по часовой стрелке, а в случае левой — против часовой стрелки. Винтовая ось обозначается двумя цифрами, например 4_1 . Большая цифра указывает порядок оси. Частное от деления цифры, стоящей в индексе (1), на большую (4), то есть $1/4$, дает величину переноса вдоль оси, выраженную в величине элементарной трансляции вдоль этой оси.

Винтовую ось симметрии также можно встретить в структуре алмаза. Например, на рис.1.23в атом в центре нижней грани и близлежащие атомы на высотах $1/4$, $1/2$, $3/4$ не могут совместиться друг с другом отражениями в плоскостях симметрии, но совместятся, если их поворачивать вокруг оси четвертого порядка и одновременно передвигать вдоль оси, как по винту, на $1/4$ периода трансляции. Это винтовая ось 4_1 .

На рис.1.24а сопоставлено действие простой поворотной оси 2 и винтовой оси второго порядка 2_1 . Действие винтовой оси 2_1 заключается в повороте на 180° с последующим переносом вдоль оси на величину $1/2$ элементарной трансляции вдоль оси. Другой величины переноса для винтовой оси второго порядка быть не может, поскольку при следующем переносе на 180° , то есть при полном обороте, перемещение равно трансляции. Для винтовой оси второго порядка правые и левые повороты приводят к одному результату, то есть правая 2_1 эквивалентна левой 2_1 или, иначе говоря, ось 2_1 — нейтральна.

Действие винтовых осей третьего порядка заключается в повороте на 120° и одновременном переносе на $1/3$ трансляции вдоль оси (ось 3_1) или на $2/3$ (ось 3_2). Эквивалентность левых и правых осей 3_1 и 3_2 видна на рис.1.24б: левая ось 3_2 переводит точку в такие же положения, как и правая 3_1 .

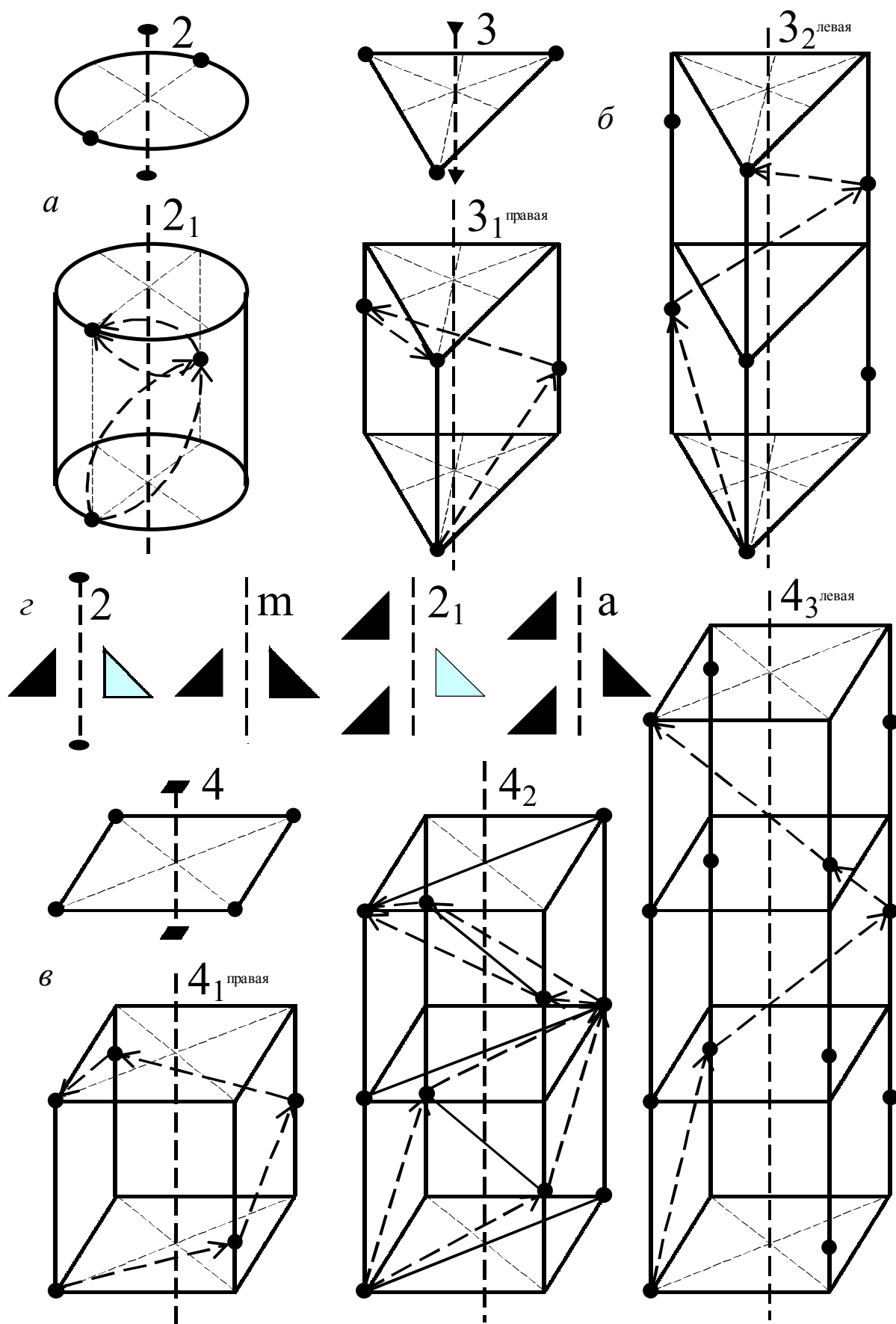


Рис.1.24. Схематическое изображение действия винтовых осей симметрии 2, 3, 4-го порядков

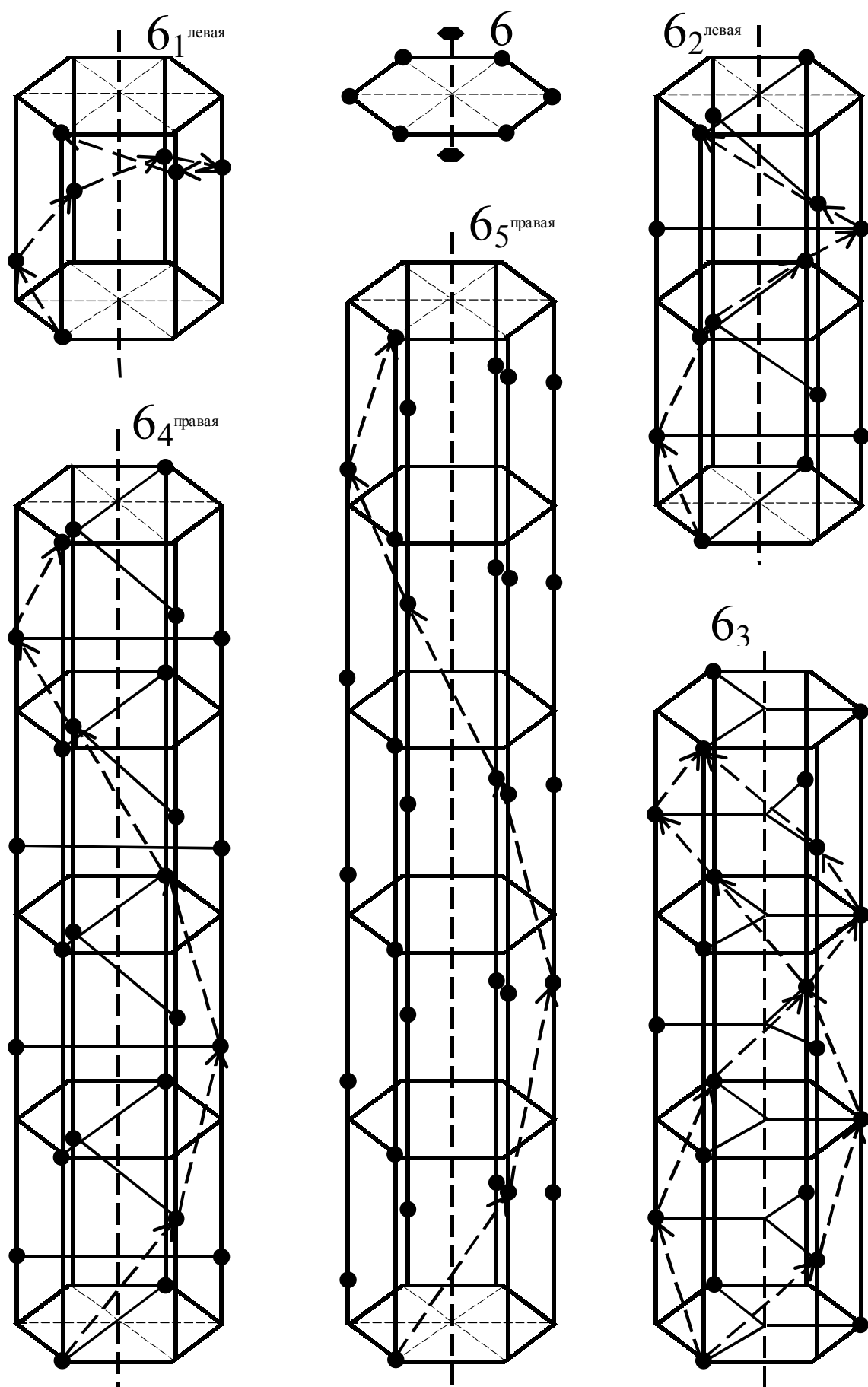


Рис.1.25. Схематическое изображение действия винтовых осей 6-го порядка

Для четверной винтовой оси возможны, очевидно, трансляции $1/4$, $2/4$, $3/4$ (рис.1.24в). Правая ось 4_1 эквивалентна левой оси 4_3 , так же как левая 4_1 — правой 4_3 , а винтовая ось 4_2 нейтральна. Ось 4_2 является одновременно простой осью 2, но не наоборот.

У винтовых осей шестого порядка могут быть трансляции $1/6$, $2/6$, $3/6$, $4/6$, $5/6$, соответственно правые и левые (рис.1.25). Левая ось 6_1 равнозначна правой 6_5 и наоборот, так же как левая 6_2 равнозначна правой 6_4 и наоборот. Ось 6_3 является нейтральной, так как правый и левый повороты приводят к одинаковому результату. Оси 6_2 и 6_4 являются одновременно простыми осями 2, а ось 6_3 есть одновременно простая ось 3, но не наоборот.

Эквивалентность соответствующих левых и правых винтовых осей позволяет при описании симметрии структур пользоваться только правыми или только левыми осями.

Винтовая ось 1 эквивалентна трансляции.

Итак, в кристаллических структурах возможны следующие оси симметрии:

$$1, \bar{1}, 2, \bar{2}, 2_1, 3, \bar{3}, 3_1, 3_2, 4, \bar{4}, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_3, 6_5.$$

Необходимо отметить, что при определении элементов симметрии кристаллических структур требуется проведение очень тщательного анализа. Легко ошибиться и спутать ось 6_3 с инверсионной осью $\bar{3}$; так же сходны оси 4_2 и $\bar{4}$. Ось 2_1 очень легко спутать с плоскостью скользящего отражения. Различие между ними можно понять из рис.1.24г. При повороте на 180° вокруг оси 2_1 фигурка поворачивается по очереди черной или белой стороной наружу. При скользящем отражении в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа, фигурка обращена одной и той же стороной. Аналогично, действие оси 2 не всегда легко отличить от действия плоскости симметрии (рис.1.24г), особенно если симметрично преобразуются не двухцветные фигурки, а узлы в пространственной решетке. Плоскость симметрии m поворачивает фигурку в зеркально равное положение, а ось 2, лежащая в плоскости чертежа, переворачивает "с лица наизнанку".

Для того чтобы находить отдельные элементы симметрии на моделях кристаллов, нужно рассматривать не только симметричную грань, но и те грани, которыми она окружена. Кроме того, следует учитывать все детали реальной структуры грани и особенности физических свойств кристаллов.

1.5.3. Пространственные группы симметрии

Пространственной или Федоровской группой симметрии называется совокупность всех возможных элементов симметрии кристаллической структуры. Пространственная группа характеризует симметрию структуры кристалла, так же как точечная группа характеризует симметрию внешней формы кристалла и его физических свойств.

При сочетании элементов симметрии бесконечных структур, как и для точечных, два элемента симметрии (порождающие) приводят к появлению третьего элемента симметрии (порожденного), что строго доказано в соответствующих теоремах о сочетании пространственных элементов симметрии. На ос-

новании этих теорем выводятся все возможные Федоровские группы симметрии, всего имеется 230 групп пространственной симметрии.

Каждой точечной группе соответствует несколько пространственных групп. Из пространственной группы кристалла легко получить его точечную группу. Для этого надо мысленно уничтожить все трансляции, то есть превратить плоскости скользящего отражения в зеркальные плоскости, а винтовые оси — в поворотные оси, затем перенести все оставшиеся элементы симметрии, чтобы они пересекались в одной точке.

Вывести из точечной группы все соответствующие ей пространственные группы — задача более сложная. Так, например, если в точечную группу входят оси 2 и 3, то в пространственной группе эти оси могут быть в виде 2, 2₁, 3, 3₁, 3₂ и возможны их сочетания.

Из приведенного примера видно, каким образом выводят все 230 пространственных групп симметрии. Необходимо отметить, что каждая из точечных и пространственных групп симметрии удовлетворяет постулатам математической теории групп, и вследствие этого их называют или классами или группами симметрии. 230 пространственных групп симметрии были выведены в 1890—1894 гг. одновременно и независимо Е.С. Федоровым и А. Шенфлисом за двадцать лет до того, как удалось экспериментально доказать существование кристаллических структур.

Для обозначения пространственных групп применяют международные символы или символы Шенфлиса.

Международный (интернациональный) символ пространственной группы составлен так, что по виду символа при помощи теорем о сочетании элементов симметрии можно наглядно представить всю совокупность элементов симметрии этой группы.

Таблица 1.5. Правила записи международного символа пространственной группы симметрии

Сингония	Позиция в символе			
	1-я	2-я	3-я	4-я
Триклинная	Тип решетки Бравэ	Имеющийся элемент симметрии	—	—
Моноклинная		Ось 2 или 2 ₁ и плоскость, ей перпендикулярная	—	—
Ромбическая		Плоскость перпендикулярная или ось параллельная		
Тригональная и гексагональная		оси X	оси Y	оси Z
Кубическая		Ось высшего порядка и плоскость, ей перпендикулярная	Координатная плоскость или ось	Диагональная плоскость или ось
		Координатная плоскость или ось	3	Диагональная плоскость или ось

Правила записи международных символов пространственных групп сведены в табл.1.5. В символе пространственной группы пишутся только порождающие элементы симметрии. На первом месте всегда стоит буква, обозначающая тип решетки Бравэ, далее — порождающие элементы симметрии, каждый на определенном месте. Нарушение порядка изменяет смысл символа.

Если в одном направлении есть и плоскости зеркального отражения и плоскости скользящего отражения, то в символ группы вводится обозначение плоскости скользящего отражения. Если же в одном направлении есть и плоскости и оси, то в символе указывается плоскость. Если на какой-то позиции нет элемента симметрии, то пишут цифру 1 (например, $P312$).

При определении и записи пространственной группы чрезвычайно важно различать координатные и диагональные элементы симметрии, потому что согласно теоремам о сочетании элементов они порождают разные элементы симметрии.

В символике Шенфлиса пространственные группы характеризуются номером, приписанным к символу точечной группы. По виду символа Шенфлиса нельзя установить симметрию пространственной группы и нужно обращаться к специальным таблицам, поэтому их применяют редко.

При рассмотрении кристаллической структуры магнитоупорядоченных веществ кроме симметрии самой структуры важно определить каким образом ориентированы магнитные моменты атомов в подрешетках элементов, составляющих соединение. Для характеристики симметрии магнитного порядка в кристаллах введены так называемые *пространственные группы антисимметрии* или *Шубниковские группы симметрии*, которых всего имеется 1651.

1.6. Элементы кристаллохимии

Кристаллохимия изучает связь структуры кристаллов с их физико-химическими свойствами. Различие и многообразие кристаллических структур зависит от химической природы веществ, от размеров атомов или ионов, от природы сил связи между ними.

1.6.1. Атомные и ионные радиусы

Под эффективным радиусом атома или иона понимается радиус сферы его действия, причем атом считается несжимаемым шаром. Используя планетарную модель атома, атом представляют как ядро, вокруг которого по орбитам вращаются электроны. Последовательность элементов в периодической системе Д.И. Менделеева соответствует последовательности заполнения электронных оболочек. Эффективный радиус иона зависит от заполненности электронных оболочек, но он не равен радиусу наружной орбиты. Для определения эффективного радиуса представляют атомы или ионы в структуре кристалла как соприкасающиеся жесткие шары, так что расстояние между их центрами равно сумме их радиусов. Атомные и ионные радиусы определены экспериментально по рентгеновским измерениям межатомных расстояний и вычислены теоретически на основе квантово-механических представлений.

Размеры ионных радиусов подчиняются следующим закономерностям:

1. Внутри одного вертикального ряда периодической системы радиусы ионов с одинаковым зарядом увеличиваются с возрастанием атомного номера, поскольку растет число электронных оболочек, а значит, и размер атома.

2. Для одного и того же элемента ионный радиус увеличивается по мере увеличения отрицательного заряда и уменьшается по мере увеличения положительного заряда. Радиус аниона больше радиуса катиона, поскольку у аниона имеется избыток электронов, а у катиона — недостаток.

3. Размеры атомов и ионов следуют периодичности системы Д.И. Менделеева; исключение составляют элементы от № 57 (лантан) до № 71 (лютеций), где радиусы атомов не растут, а равномерно уменьшаются (так называемое лантаноидное сжатие), и элементы от № 89 (актиний) и дальше (так называемое актинидное сжатие).

Таким образом, эффективный радиус иона зависит от атомного номера элемента и степени его ионизации.

1.6.2. Координационное число и координационный многогранник

Координационным числом (к.ч.) данного атома (иона) называется число ближайших одготипных соседних атомов (ионов) в кристаллической структуре. Если центры этих ближайших атомов или ионов мысленно соединить друг с другом прямыми линиями, то в общем случае получается *координационный многогранник* (к.м.). Атом, для которого строится координационный многогранник, находится в центре многогранника (рис.1.26). Координационный многогранник никак не связан с внешней формой кристалла и не соответствует ей.

В структуре алмаза (рис.1.23б) число ближайших соседних атомов, то есть к.ч. равно 4, к.м. — тетраэдр. В структуре каменной соли (рис.1.23а) к.ч. = 6. Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, расположенными по вершинам октаэдра. Такое же окружение характерно и для ионов хлора относительно ионов натрия; к.м. — октаэдр. В гранецентрированной кубической структуре меди к.ч. = 12; к.м. — кубookтаэдр. В гексагональной структуре магния к.ч. = 12, к.м. — гексагональный аналог кубookтаэдра.

Для металлов характерно к.ч. = 12, для полупроводниковых кристаллов к.ч. = 4 или 6. Для жидкостей координационное число определяется статистически как среднее число ближайших соседей любого атома. По степени близости к.ч. жидкости к к.ч. кристалла судят о квазикристалличности жидкости.

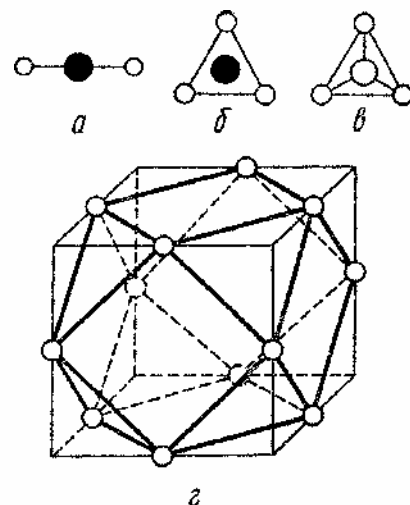


Рис.1.26. Координационные многогранники: а — гантель, к.ч.=2; б — треугольник, к.ч.=3; в — тетраэдр, к.ч.=4; з — кубookтаэдр, к.ч.=12

1.6.3. Определение стехиометрической формулы вещества

В кристаллической структуре положение частиц вещества либо совпадает с узлами решетки, либо частицы располагаются вокруг узлов симметричными группами. Определение химической стехиометрической формулы вещества основано на подсчете числа атомов каждого сорта, приходящихся на одну элементарную ячейку.

В структуре NaCl (рис.1.23а), типичной для ионных кристаллов типа AB , где A — атомы (ионы) одного сорта, B — другого, в построении элементарной ячейки принимают участие 27 атомов обоих сортов, из них 14 атомов A и 13 атомов B . Но многие из этих атомов входят в элементарную ячейку не полностью. Атомы, расположенные в центрах граней элементарной ячейки, принадлежат одновременно двум ячейкам: данной и второй, смежной с ней. Поэтому данной ячейке каждый атом принадлежит лишь наполовину. Из шести атомов A , расположенных в центрах граней элементарной ячейки, на долю этой ячейки приходится только $6 \cdot 1/2 = 3$ атома A . Атомы A занимают еще положения в вершинах элементарной ячейки. Однако в каждой из вершин сходится одновременно по восемь элементарных ячеек, так что данной ячейке принадлежит лишь одна восьмая доля атома, а всего на ячейку приходится $8 \cdot 1/8 = 1$ атом A .

Из 13 атомов B лишь один, находящийся в центре элементарной ячейки, принадлежит ей полностью. Остальные 12 атомов B находятся на ребрах элементарной ячейки и поэтому в данную ячейку входит лишь одна четверть атома: каждый из этих атомов одновременно входит в четыре элементарные ячейки. Из этих 12 атомов B на элементарную ячейку приходится $12/4 = 3$ атома B .

Итак, на долю ячейки NaCl приходится не 27 атомов, а всего 4 атома натрия и 4 атома хлора.

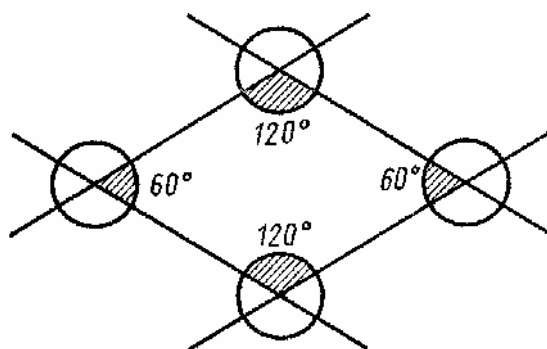


Рис.1.27. Горизонтальное сечение ячейки гексагонального кристалла

Учитывать число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, если двугранные углы не прямые необходимо следующим образом. Рассмотрим горизонтальное сечение элементарной ячейки гексагонального кристалла (рис.1.27) с двугранными углами 60° и 120° . Двугранные углы по 60° вырежут от каждого из двух атомов по $1/6$ его части, а углы по 120° — по $1/3$ из оставшихся двух атомов. В итоге четыре атома, расположенных в вершинах ячейки, дают $1/6 + 1/6 +$

$1/3 + 1/3 = 1$, то есть один атом на элементарную ячейку. Этот результат совпадает с предыдущим расчетом для кубической ячейки и не случайно, так как средний вклад каждого из этих четырех атомов также равен одной четверти, а именно $(1/6 + 1/3) : 2 = 1/4$.

Очевидно, упрощенная методика расчета применима к любым элементарным ячейкам: от восьми атомов в вершинах, так же как от четырех атомов на

ребрах получается по одному атому на ячейку, от атома на грани входит половина атома и лишь атом внутри элементарной ячейки входит в нее полностью.

Число структурных единиц Z показывает, сколько надо взять атомов (молекул) данного химического соединения, чтобы построить одну элементарную ячейку. Так для кристалла типа AB на одну ячейку приходится по четыре атома A и B . Следовательно, число структурных единиц $Z = 4$. В структуре алмаза (рис.1.23б) атомы одного сорта занимают узлы гранецентрированной ячейки и центры четырех заселенных октантов, то есть в элементарной ячейке алмаза располагается 8 атомов углерода, число структурных единиц $Z = 8$. Число Z всегда больше единицы и должно принимать лишь целочисленные значения.

В простейших структурах для подтверждения химической формулы соединения можно использовать координационные числа. Так, в структуре хлористого натрия к.ч. $\text{Na} = 6$, к.ч. $\text{Cl} = 6$, отношение координационных чисел $6:6 = 1:1$, что приводит к стехиометрической формуле NaCl .

По к.ч. удобно классифицировать структуры бинарных соединений, например, AB_2 , AB_4 и других.

1.6.4. Типы связей в структурах

Связи между частицами в структуре кристалла можно подразделить на четыре предельных типа: металлические, ван-дер-ваальсовы, ионные, ковалентные. Каждый тип связи налагает определенные требования на геометрию структуры, на физические и химические свойства кристалла. В большинстве кристаллических соединений имеются связи нескольких типов, которые условно описывают как смешанные. Рассмотрим основные особенности предельных типов связей.

Металлическая связь осуществляется взаимодействием свободных электронов и положительно заряженных атомных ядер. Металлический кристалл можно рассматривать как решетку из положительно заряженных атомных ядер, погруженную в отрицательно заряженный газ, состоящий из свободных электронов. Металлическая связь сферически симметрична, для нее характерны большие координационные числа, плотные упаковки, высокие электропроводность и теплопроводность, обусловленные свободными электронами, малые коэффициенты сжимаемости и теплового расширения. Электросопротивление металлов растет при повышении температуры. Металлы непрозрачны для электромагнитных волн от самых низких частот вплоть до дальней ультрафиолетовой области и обладают высокой отражающей способностью.

подавляющее большинство металлов образует структуры типа меди (элементарная ячейка гранецентрированная кубическая, плотнейшая упаковка), магния (элементарная ячейка гексагональная, плотнейшая упаковка) или вольфрама (объемно-центрированная кубическая).

Ван-дер-ваальсовая связь характерна для молекулярных кристаллов. Это рыхлые структуры с малыми координационными числами, с низкой температурой плавления, с малыми теплотами плавления и испарения, с большой сжимаемостью. По электрическим свойствам молекулярные кристаллы — диэлек-

трики. Обычно они прозрачны для электромагнитных волн вплоть до дальней ультрафиолетовой области. К молекулярным кристаллам относятся благородные газы в твердом состоянии, кристаллы из насыщенных молекул, такие как O_2 , H_2 , HCN , CH_4 , и органические кристаллы.

Ионная связь осуществляется силами электростатического взаимодействия между положительными и отрицательными ионами, которые образуются из-за избытка или недостатка электронов у атома. Связь малонаправленная, хотя направленность заметнее, чем у металлов. Для нее характерны большие координационные числа, стремление к плотнейшим упаковкам. К ионным кристаллам относится большинство диэлектриков. Электропроводность ионных кристаллов при комнатной температуре на двадцать порядков меньше, чем электропроводность металлов. При повышении температуры электропроводность растет. В отличие от металлов электропроводность в ионных кристаллах осуществляется в основном движением ионов, что связано с переносом массы, тогда как при электронной проводимости переноса массы нет. Ионные кристаллы прозрачны для электромагнитных волн в широкой области частот вплоть до некоторой граничной частоты, которая соответствует собственной частоте колебаний ионов в решетке.

Ковалентная связь осуществляется с помощью спаренных электронов: два внешних электрона с противоположными спинами принадлежат одновременно двум атомам. Связь строго направленная. Для ковалентных кристаллов характерны малые координационные числа, отсутствие плотнейших упаковок, существенное влияние примесей и температуры на проводимость, высокие значения твердости, температуры плавления и теплоты плавления. Ковалентная связь — признак полупроводниковых кристаллов. Величина электропроводности ковалентных кристаллов меняется в очень широких пределах: от хороших изоляторов до хороших проводников.

Все ковалентные кристаллы следуют "правилу 8 — N ": каждый атом связан с $(8 - N)$ ближайшими соседями, где N — порядковый номер группы, к которой принадлежит данный атом в таблице Д.И. Менделеева. Так, углерод, кремний, германий и серое олово, принадлежащие к 4-й группе периодической системы, образуют ковалентные кристаллы типа алмаза: каждый атом связан четырьмя $(8 - 4)$ связями с соседними атомами, все эти связи направлены по $\langle 111 \rangle$ в кубической решетке.

Чем ниже расположен элемент 4-й группы в таблице Д.И. Менделеева, тем больше у него тенденция к металлической связи: у олова есть другая, гораздо более распространенная модификация — металлическое олово, а следующий за ним в той же 4-й группе свинец — типичный металл.

Элементы 3-й группы (B, Al, Ga) соединяются ковалентными связями с элементами 5-й группы (N, P, As), образуя полупроводниковые соединения типа A_3B_5 . Элементы 2-й группы дают соединения типа A_2B_6 с элементами 6-й группы. Во всех этих соединениях связь уже не чисто ковалентная, имеется доля ионной связи. Образование ионной связи вызвано стремлением атома к приобретению устойчивой оболочки с полным числом электронов во внешнем слое, как у инертных газов.

Способность атома отдавать наружные электроны характеризуется потенциалом ионизации I , то есть энергией, которую нужно сообщить атому, чтобы оторвать внешний электрон. Способность присоединять электроны измеряется энергией присоединения E . При взаимодействии разнородных атомов существенна их способность захватывать или отдавать электроны, что характеризуют величиной *электроотрицательности* x , равной

$$x = \frac{1}{2}(I + E).$$

Если электроотрицательности атомов равны или очень близки, то связи между этими атомами ковалентны, а если электроотрицательности атомов существенно различаются, то связи сильно полярны, то есть преимущественно ионные.

Степень ионности или ковалентности связи характеризуется электронной плотностью. В чисто ионных кристаллах максимумы электронной плотности совпадают с центрами ионов, а в чисто ковалентных кристаллах электронная плотность распределена симметрично между атомами соответственно тому, что для двух обобществленных электронов вероятность пребывания в любом положении вдоль связи между атомами одинакова.

1.6.5. Плотнейшие упаковки частиц в структурах

Для устойчивости кристаллической структуры требуется условие минимума ее потенциальной энергии. Одним из факторов, уменьшающих потенциальную энергию, является максимальное сближение структурных единиц, их плотнейшая упаковка. Тенденция к осуществлению плотнейшей упаковки свойственна всем типам кристаллических структур, но сильнее всего она выражена в металлических и ионных структурах, где связи не направлены, атомы или ионы можно считать сферическими.

Рассмотрим модель структуры, построенной из материальных частиц одного сорта, имеющих сферическую симметрию, то есть из равновеликих, несжимаемых шаров, притягивающихся друг к другу. Шары касаются друг друга, заполняя большую часть пространства. Между шарами имеются пустоты, в которых могут размещаться меньшие шары других сортов. Стремление к минимуму потенциальной энергии означает, что каждая частица должна взаимодействовать с возможно большим числом других частиц, иначе говоря, координационное число должно быть максимальным. Чем больше координационное число, тем больше и коэффициент компактности в структуре, то есть отношение

$$K = \frac{\text{объем шаров}}{\text{общий объем (шары + пустоты)}}.$$

На рис.1.28 изображен плоский слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу. Каждый шар соприкасается с шестью шарами и окружен шестью лунками (пустотами), а каждая из лунок — тремя шарами. Перпенди-

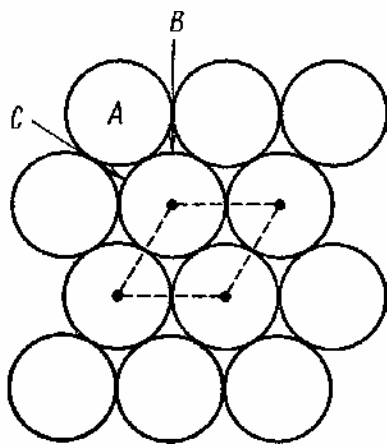


Рис.1.28. Слой плотно-упакованных шаров

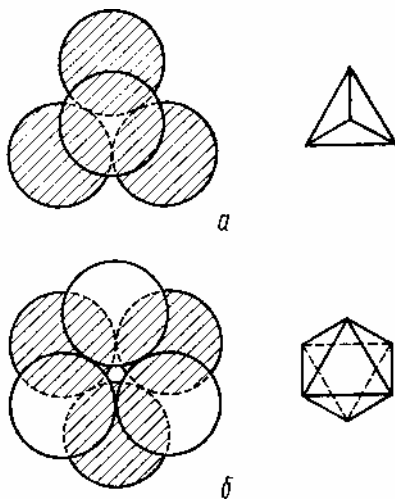


Рис.1.29. Тетраэдрическая (а) и октаэдрическая (б) пустоты плотнейшей упаковки

кулярно плоскости слоя проходят: через центр каждого шара плоскости симметрии bt , через каждую лунку — $3m$. Элементарная ячейка слоя — ромб со стороной, равной диаметру шара. Число лунок в слое вдвое больше числа шаров. Обозначим шары буквами A , лунки — буквами B и C : лунки B — треугольнику, обращенные вершинами вниз, C — вверх.

На первый слой можно наложить второй такой же плотно упакованный слой. Очевидно, не имеет смысла накладывать шар на шар (чередование AA), так как при этом упаковка не будет плотной, шары A второго слоя следует уложить в лунки B или C — безразлично в которые. Лунки первого слоя различались только поворотом в плоскости слоя, а координационное окружение у них одинаково. Во втором же слое образуются пустоты двух типов, различающиеся по координационному окружению (рис.1.29):

1) Над лункой первого слоя находится шар второго слоя или лунка второго слоя над шаром первого слоя. Пустота в обоих слоях окружена четырьмя шарами, центры которых образуют правильный тетраэдр (рис.1.29а). Такие пустоты называются *тетраэдрическими* T .

2) Пустота второго слоя находится над пустотой первого слоя, пустота окружена шестью шарами, располагающимися по вершинам октаэдра (рис.1.29б). Такую пустоту называют *октаэдрической* O .

Число пустот O равно числу шаров, а число пустот T вдвое больше. Размеры пустот между шарами характеризуются радиусом шара, который можно в них разместить. Если принять радиус основного шара за единицу, то радиусы шаров, которые можно разместить в пустотах типа O — 0,41, в пустотах T — 0,22.

Когда накладывается второй слой, меняется симметрия упаковки: исчезают оси 6 , через шары и через пустоты проходят только оси 3 и три плоскости m . Поскольку во втором слое имеется два типа пустот, шары третьего слоя можно укладывать двояким путем: либо в лунки T , либо в лунки O . Если шары третьего слоя уложены в лунки T , то есть каждый шар слоя находится над шаром первого слоя, то третий слой повторяет укладку первого. Соответственно получаем упаковку типа $ABABAB$. Если шары третьего слоя уложены в лунки O , то есть третий слой не повторяет первого, то получаем упаковку типа $ABCABCABC$.

Дальнейшие слои можно укладывать по тем же правилам, получая любое чередование, кроме повторения двух букв. Однако *плотнейшими* упаковками

оказываются только две (рис.1.30): двухслойная.— *ABABAB* и трехслойная.— *ABCABCABC*. В обеих этих упаковках коэффициент компактности $K = 74,05 \%$, то есть шары занимают около $3/4$ объема.

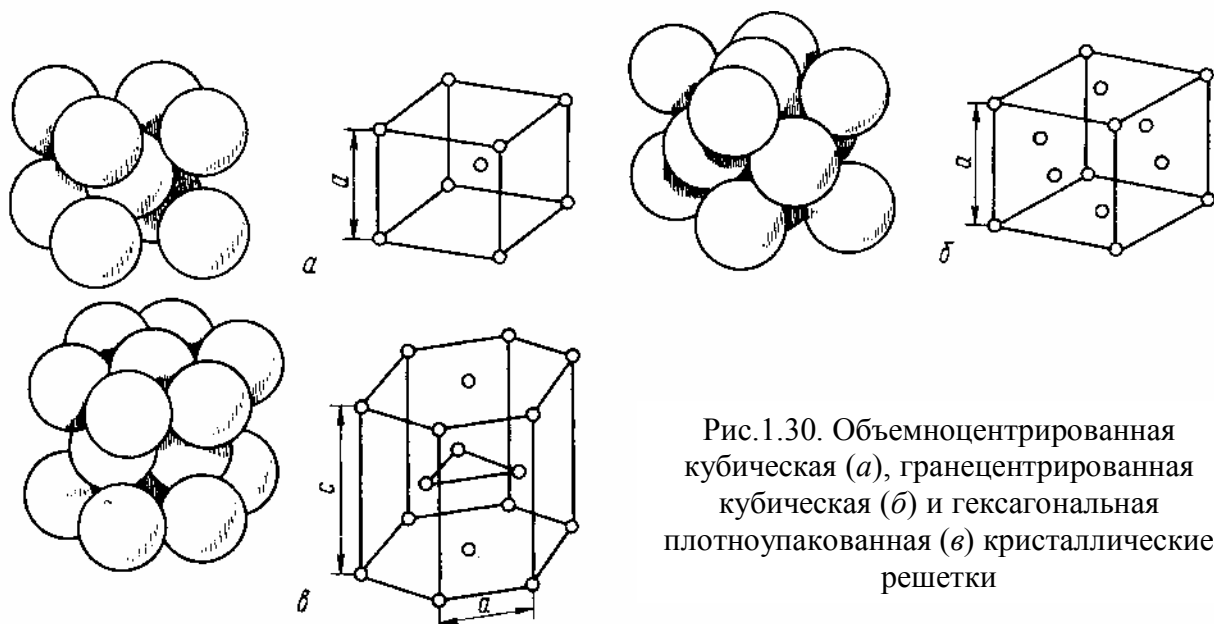


Рис.1.30. Объемноцентрированная кубическая (а), гранецентрированная кубическая (б) и гексагональная плотноупакованная (в) кристаллические решетки

В двухслойной, или гексагональной плотнейшей упаковке ГПУ — *ABABAB* — шары четного слоя находятся над шарами четного слоя, а шары нечетного слоя — над нечетными. Каждый шар окружен 12 шарами: шестью в той же плоскости, тремя снизу и тремя сверху, то есть к. ч. = 12. Сквозные пустоты типа *O* продолжаются из ряда в ряд как сплошные каналы. По этим каналам может происходить диффузия примесей в кристалле. Перпендикулярно плотно упакованным слоям через центры октаэдрических пустот проходит ось b_3 .

Гексагональная плотнейшая упаковка характерна для металлов Mg, Be, Zn, Cd, α -Co, Ti, Zr, Hf, Sr, Os и других, для интерметаллидов AgCd, AgCd₃, AuCd, CuZn₃ и других. В гексагональной плотнейшей упаковке отношение c/a должно равняться 1,633.

В трехслойной или кубической плотнейшей упаковке — *ABCABC* — перпендикулярно слоям плотнейшей упаковки располагается ось симметрии 3. Над пустотой *O* размещается пустота *T* и наоборот, сплошных колонок из пустот нет. Четвертый слой повторяет расположение первого. В результате шары размещаются по узлам гранецентрированной кубической решетки (ГЦК). Плотно упакованные слои перпендикулярны четырем объемным диагоналям куба, т. е. направлениям $\langle 111 \rangle$. В этой структуре все плоскости $\{111\}$ — наиболее плотно упакованные, а лежащие в этих плоскостях ряды $\langle 110 \rangle$, то есть диагонали граней, — наиболее плотно упакованные: атомы касаются друг друга вдоль диагоналей граней. Поэтому в кубической плотнейшей упаковке не одно, а четыре направления $\langle 111 \rangle$, перпендикулярно которым располагаются плотнейшие плоские слои. Координационное число здесь также равно 12. Плотно упакованной кубической структурой обладают металлы Cu, Au, Ag, Al, Pb, γ -Fe, Ca, Sr, Th, Pb, Nb, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt.

В пустотах между шарами плотнейших упаковок металлов могут располагаться Si, C, O, H, N, образуя силициды, карбиды, окислы, гидриды, нитриды. Принцип плотнейшей упаковки остается справедливым и для ионных соединений, в которых анионы образуют плотнейшую упаковку, а катионы размещаются в пустотах.

Двухслойная и трехслойная упаковки — плотнейшие. У всех остальных структур коэффициент компактности $K < 74,05 \%$. Так, для объемно-центрированной кубической структуры $K = 68 \%$. Все остальные плотные упаковки представляют собой различное сочетание гексагонального и кубического мотивов. Существуют упаковки: четырехслойная — *ABACABAC*, пятислойная — *ABCABABCAB* и так далее.

С ростом числа слоев увеличивается количество вариантов каждой n -ной упаковки. Так, четырех- и пятислойных упаковок по одной, шестислойных — 2, семислойных — 3, восьмислойных — 6, десятислойных — 16, двенадцатислойных — 43. Для обозначения упаковки любой слойности достаточно трех букв, так как символы с двумя одинаковыми соседними буквами невозможны.

Для определения симметрии упаковки удобен другой способ обозначений. Любой шар (буква), располагающийся между повторяющимися друг друга слоями, как в гексагональной упаковке обозначают буквой "г", а между не повторяющимися друг друга, как в кубической — "к". Например, гексагональная двухслойная упаковка обозначается — г г г г, кубическая трехслойная — к к к к, четырехслойная — к г к г к г, пятислойная — г к к к г г к к.

Известны структуры с многослойной плотнейшей упаковкой, состоящей из 80 и более слоев. Это явление называется политипией. *Политипы* — это структуры, построенные из одних и тех же слоев с разной последовательностью их чередования. Параметры решетки у политипов в плоскости слоя неизменны, а в направлении, перпендикулярном слоям, различны, но всегда кратны расстоянию между ближайшими слоями. Различие политипов проявляется и в некоторых их свойствах, особенно оптических. Наибольшее богатство политипов обнаружено у карбида кремния SiC — 50 политипных модификаций. Более 10 политипных модификаций обнаружено у кристаллов ZnS.

1.6.6. Построение структур с помощью координационных многогранников

В ионных кристаллах расположение анионов обычно задано плотнейшей упаковкой анионных сфер, а все многообразие структур зависит от способов размещения катионов в пустотах между шарами. Л. Полинг предложил изображать структуры не шарами, а координационными многогранниками, которые получаются при соединении прямыми линиями центров анионов, окружающих катион. Число вершин многогранника равно координационному числу катиона, а пространственное распределение многогранников наглядно показывает узор распределения катионов.

Структуру кристалла можно строить из слоев таких многогранников. Для плотнейших кубической и гексагональной упаковок многогранниками, соответ-

ствующими октаэдрической и тетраэдрической пустотам, являются тетраэдр и октаэдр с к.ч. = 4 и 6 (рис.1.31).

Если катионные тетраэдры соприкасаются с тетраэдрами, а октаэдры с октаэдрами, то сферы анионов уложены по закону двухслойной, то есть гексагональной плотнейшей упаковки. Если тетраэдры соприкасаются с октаэдрами и наоборот, то укладка анионов трехслойная кубическая (рис.1.32).

Вершины, по которым соприкасаются многогранники, соответствуют центрам анионов. Вопрос о том, какие пустоты заняты в ионном кристалле: тетраэдрические или октаэдрические, зависит от отношения ионных радиусов: для $0,225 < R_X/R_A < 0,414$ имеет место тетраэдрическая координация, для $0,414 < R_X/R_A < 0,732$ — октаэдрическая. Доля занятых катионных мест зависит только от химической формулы вещества, так как число пустот задано: на N шаров имеется N пустот O , $2N - T$, из них N тетраэдров обращены вершинами вверх, N — вниз

В структурах с неплотнейшей упаковкой координационные тетраэдры соприкасаются менее плотно. Например, во всех модификациях SiO_2 , где заряд катиона равен 4 и нет плотнейшей упаковки, каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, то есть структура построена из тетраэдров, имеющих общие вершины. Способ сочленения тетраэдров в разных модификациях SiO_2 различен.

В настоящее время определены формы катионных многогранников и построены модели множества сложных структур с редко встречающимися к.ч., этим методом удалось расшифровать многие сложные структуры, в том числе структуры силикатов.

1.6.7. Структурный тип

Структура кристалла — это конкретное расположение частиц в пространстве. Описывая структуру, нужно указать вид, размер частиц и расстояния между ними. Но так как многие структуры сходны, можно иногда указать лишь относительное расположение частиц (атомов или атомных групп) в кристалле, а не абсолютные расстояния между ними. Таким образом определяется *структурный тип*. У кристаллов, принадлежащих к одному структурному типу, структуры одинаковы с точностью до подобия. Чтобы описать конкретную структуру, надо указать структурный тип и величину параметров структуры. В

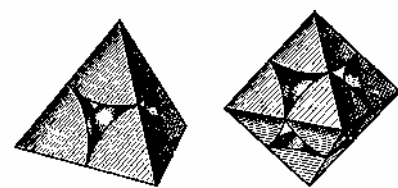


Рис.1.31. Катионные тетраэдр и октаэдр

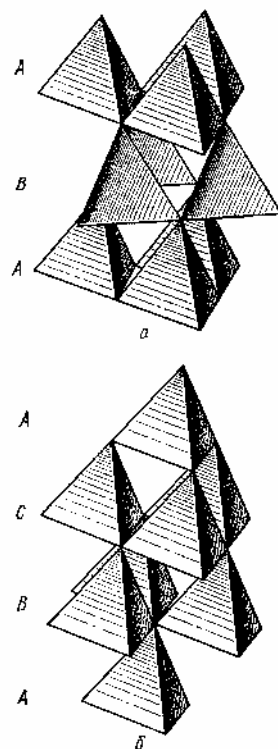


Рис.1.32. Гексагональная (а) и кубическая (б) плотнейшие упаковки из полигровских тетраэдров

качестве примеров рассмотрим три структурных типа, в которых кристаллизуются многие металлы.

В структурном типе меди кристаллизуются золото, серебро, никель, алюминий, кальций, торий, свинец, γ -железо и другие. Все эти металлы сравнительно мягкие, пластичные, легко обрабатываются. Многие из них образуют непрерывные ряды твердых растворов, например Ag—Au, Cu—Au. Элементарная ячейка меди — кубическая гранецентрированная, к.ч. = 12, к.м. — кубооктаэдр. Структура имеет плотнейшую упаковку *ABCABCABC*.

В структурном типе магния кристаллизуются гексагональные металлы: кадмий, бериллий, таллий, титан, никель, α -кобальт, хром и другие. Элементарная ячейка магния — гексагональная призма, к.ч. = 12, к.м. — гексагональный кубооктаэдр. Структура имеет плотнейшую упаковку — *ABABAB*.

К структурному типу вольфрама относятся хром, ванадий, молибден, ниобий, тантал, α -железо, щелочные, щелочноземельные и урановые металлы. Вольфрам имеет объемноцентрированную кубическую структуру, к.ч. = 8. Структура относится к плотным упаковкам, коэффициент компактности $K = 68\%$, наиболее плотно упакованы плоскости $\{110\}$ и направления $\langle 111 \rangle$.

1.7. Симметрия физических свойств кристаллов

Самой характерной особенностью физических свойств кристаллов является их анизотропия и симметрия. Вследствие периодичности, закономерности и симметрии внутреннего строения в кристаллах обнаруживается ряд свойств, возможных в изотропных телах. Задачей *кристаллофизики* — раздела кристаллографии, посвященного изучению физических свойств кристаллов, является установление общих симметричных и термодинамических закономерностей для физических свойств кристаллов. Математический аппарат кристаллофизики, основанный на тензорном исчислении и на теории групп, устанавливает закономерности, общие для самых различных свойств кристаллов. В задачи кристаллофизики входит также изучение взаимосвязи свойств кристаллов и их зависимости от внешних воздействий. Анизотропные физические свойства кристаллов чрезвычайно чувствительны к влиянию внешних воздействий. Поэтому, подбирая и комбинируя эти воздействия, можно создавать кристаллы с уникальными, необычными свойствами, которые применяются в источниках, приемниках, преобразователях, усилителях различных видов энергии. Процессы таких преобразований энергии также изучает кристаллофизика. Кристаллофизика тесно связана с кристаллохимией и учением о росте кристаллов, потому что физические свойства кристалла зависят от типа структуры и частиц, составляющих структуру, а также от условий роста. В этой главе излагаются основы кристаллофизики идеального кристалла, то есть кристалла, не имеющего дефектов структуры.

1.7.1. Предельные группы симметрии

Для описания физических свойств кристалла его часто представляют как сплошную среду. Это возможно в том случае, если физические свойства изме-

ряют у столь малых объемов в кристалле, что для непрерывной их последовательности получается непрерывная последовательность значений параметров, характеризующих эти свойства. В то же время на значениях параметров не должна сказываться дискретность строения кристалла, то есть выбираемые объемы должны быть достаточно большими по сравнению с межатомными расстояниями в структуре кристалла.

Предельными группами симметрии, или группами Кюри, называются точечные группы симметрии, содержащие оси симметрии бесконечного порядка. Кюри показал, что имеется 7 предельных точечных групп. Симметрия каждой из них наглядно изображается соответствующей геометрической фигурой (рис.1.33).

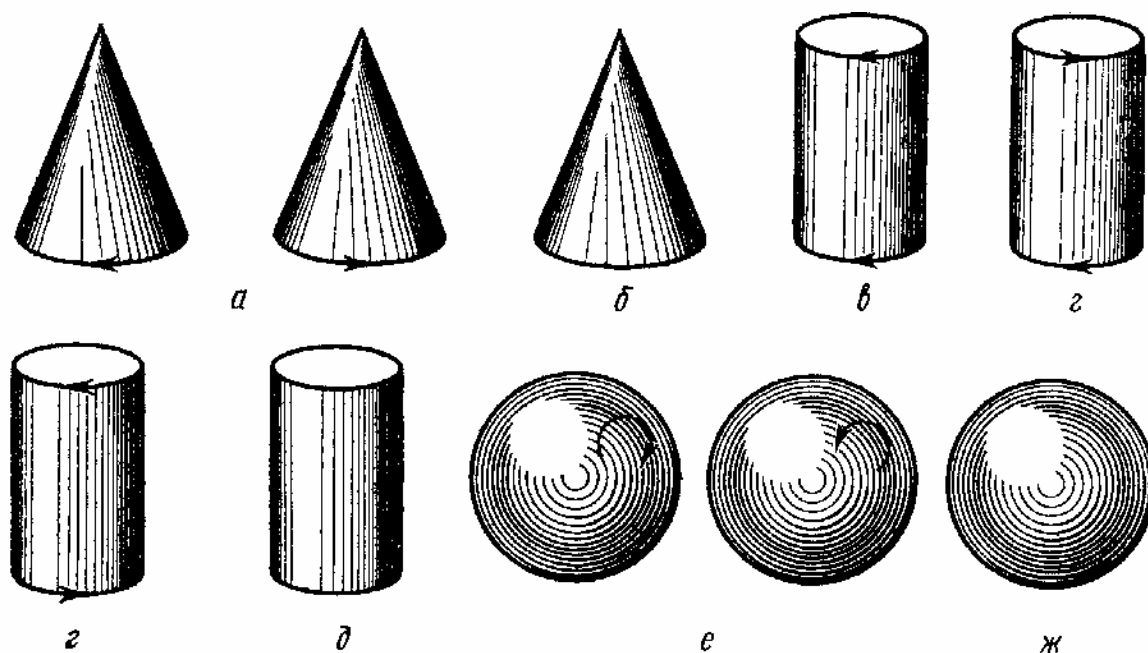


Рис.1.33. Геометрические фигуры, символизирующие предельные группы симметрии Кюри: *a* — ∞ , правая и левая, *б* — ∞t ; *в* — ∞/t ; *г* — $\infty 2$, правая и левая; *д* — ∞/tt ; *е* — $\infty\infty t$, правая и левая; *ж* — $\infty\infty$

1) Группа ∞ содержит только одну ось симметрии бесконечного порядка. Ей соответствует равномерно вращающийся круговой конус. Группа полярна и энантиоморфна, потому что конус может вращаться вправо и влево. Очевидно, группа ∞ является предельной для кристаллографических групп 6, 4, 3, 2, 1.

2) Группа ∞t имеет ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число продольных плоскостей симметрии. Ее символизирует покоящийся круговой конус. Группа полярна, но не энантиоморфна. Такова симметрия однородного электрического поля: вектор его напряженности \vec{E} можно изобразить полярной стрелкой (рис.1.34*a*), положительный и отрицательный заряды физически различны, поэтому концы стрелки несовместимы, нет и не может быть поперечных элементов симметрии. Вдоль стрелки проходит бесконечное число продольных плоскостей симметрии.

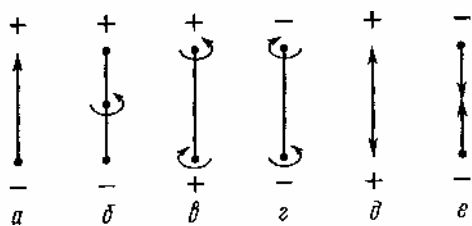


Рис.1.34. Графическое пояснение понятий полярности и аксиальности направлений: *а* — полярное, *б* — аксиальное, *в* и *г* — биаксиальные, *д* и *е* — биполярные

3) Группа ∞/m имеет ось бесконечного порядка, поперечную плоскость симметрии и центр инверсии. Это симметрия вращающегося цилиндра. Торцы цилиндра неодинаковы. Их можно различить, глядя на цилиндр с торца: с одной стороны видно, что вращение совершается по часовой стрелке, с другой — против часовой стрелки. Однако ось симметрии здесь неполярна: оба ее конца можно совместить друг с другом путем отражения в поперечной плоскости симметрии. Цилиндр,

вращающийся вправо, можно совместить с цилиндром, вращающимся влево, отражая его в имеющемся центре инверсии или просто перевернув и наложив один на другой без отражения. Поэтому в этой группе нет энантиоморфных форм.

Симметрией ∞/m обладают поле постоянного магнита и магнитное поле прямолинейного тока. Вектора напряженности магнитного поля \vec{H} и магнитной индукции \vec{B} — аксиальные. В отличие от полярного вектора напряженности электрического поля \vec{E} вектор \vec{H} должен изображаться, как на рис.1.34б: отрезок длиной $|\vec{H}|$ и круговая стрелка, указывающая направление вращения. У такой стрелки есть поперечная плоскость симметрии, но нет продольных плоскостей. Северный и южный полюсы магнитного поля \vec{H} преобразуются друг в друга с помощью операций симметрии, присущей самому магнитному полю. В этом смысле полюса равны друг другу и неразделимы. Этим они отличаются от полюсов электрического поля, которые не преобразуются друг в друга никакими операциями симметрии, присущими электрическому полю.

Глубокий физический смысл разной симметрии магнитного и электрического полей отражен в уравнениях Максвелла. Для полярного вектора индукции \vec{D} электрического поля:

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho,$$

где ρ — объемная плотность заряда, а для аксиального вектора индукции \vec{B} магнитного поля:

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0.$$

Эти два уравнения математически выражают тот факт, что силовые линии электрического поля не замкнуты, имеются положительные и отрицательные заряды, на которых начинается и кончается полярный вектор \vec{E} , а силовые линии магнитного поля замкнуты из-за отсутствия магнитных зарядов и зеркального равенства полюсов магнита. Аксиальным вектором является также векторное произведение двух векторов $[\vec{A} \times \vec{B}]$, которое меняет знак при переходе от правой системы координат к левой, а также при перемени порядка векторов.

4) Группа $\infty 2$ содержит ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число поперечных осей 2 и может быть представлена цилиндром, концы которого закручены в разные стороны. В этой группе возможен энантиоморфизм. Такая симметрия характерна для удельного вращения плоскости поляризации в анизотропной среде: независимо от того, как смотреть на цилиндр, снизу или сверху, правое вращение остается правым, левое — левым.

5) Группа ∞/mn , которую можно изображать покоящимся цилиндром (рис.1.33д) или стрелкой с двумя одинаковыми концами (рис.1.34б), содержит одну ось бесконечного порядка, одну поперечную и бесконечное множество продольных плоскостей симметрии, бесконечное множество продольных осей 2 и центр симметрии. Такова симметрия одноосного сжимающего или растягивающего механического усилий, являющегося тензорной величиной.

6) Группа $\infty\infty t$ описывает симметрию обычного шара (рис.1.33е); имеется центр симметрии и бесконечное множество осей бесконечного порядка и плоскостей симметрии. Это симметрия таких скалярных воздействий, как гидростатическое сжатие или однородный нагрев.

7) Группа $\infty\infty$ включает в себя бесконечное множество осей симметрии бесконечного порядка, без плоскостей и центра симметрии. Изобразить ее можно своеобразным шаром (рис.1.33ж), у которого все диаметры закручены по правому или левому винту соответственно правой или левой энантиоморфной формам. Такова симметрия удельного вращения плоскости поляризации в изотропной среде.

32 точечные группы симметрии кристаллических многогранников являются подгруппами семи предельных групп (табл.1.3).

1.7.2. Основной принцип симметрии в кристаллофизике

Влияние симметрии на все физические явления определяется *общим принципом симметрии*, который сформулировал П. Кюри: "Если определенные причины вызывают соответствующие следствия, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванных ими следствиях. Если в каких-либо явлениях обнаруживается определенная диссимметрия, то есть нарушение симметрии, то эта же диссимметрия должна проявляться в причинах, их породивших. Положения, обратные этим, неправильны, по крайней мере практически; иначе говоря, следствия могут обладать более высокой симметрией, чем вызвавшие их причины".

Это универсальный принцип, применимый ко всем физическим явлениям. В приложении к кристаллам принцип Кюри означает, что все элементы симметрии кристалла являются в то же время элементами симметрии любого его физического свойства. Иначе говоря, элементы симметрии каждого физического свойства кристалла должны включать в себя элементы макроскопической симметрии кристалла, или, точнее, группа симметрии любого физического свойства кристалла должна включать в себя точечную группу симметрии самого кристалла. Это положение известно как *основной закон кристаллофизики*, или *принцип Нейманна*: *физическое свойство кристалла может обладать и*

более высокой симметрией, чем кристалл, но оно обязательно должно включать в себя и симметрию точечной группы кристалла.

Из-за анизотропии кристалла его свойства по разным направлениям различны. Однако при симметричных преобразованиях кристалл должен оставаться тождественным в отношении всех свойств, как геометрических, так и физических. Физические свойства по кристаллографически эквивалентным направлениям должны быть одинаковыми. Всякое преобразование симметрии кристалла есть также преобразование симметрии и для его физического свойства — иначе получилось бы, что, например, только из-за поворота вокруг оси симметрии или отражения в плоскости симметрии изменились бы физические свойства кристалла. Смысл принципа Нейманна заключается в том, что преобразование симметрии, свойственное кристаллу, не может изменить его физические свойства.

Как показал П. Кюри, не только кристаллы и другие вещественные объекты, но и физические явления, поля, воздействия могут иметь симметрию, которая описывается семью предельными группами симметрии, или группами Кюри. В среде с определенной симметрией возможны лишь те явления, у которых симметрия подобна симметрии среды или является ее подгруппой. Для изучения физических свойств кристаллов надо знать, какой предельной группе подчинена точечная группа симметрии данного кристалла.

Свойства кристалла, подвергнутого внешнему воздействию, определяются *принципом суперпозиции Кюри*: когда различные внешние воздействия или воздействия и явления накладываются друг на друга, образуя единую систему, их диссимметрии складываются, в результате остаются лишь общие элементы симметрии.

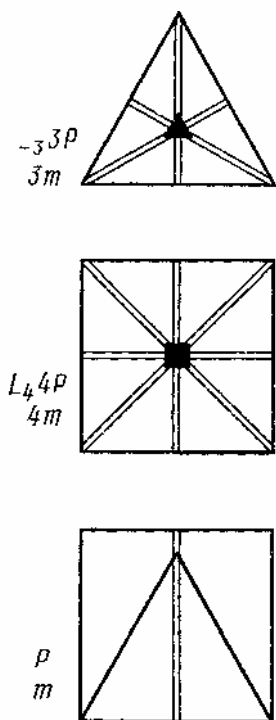


Рис.1.35. Иллюстрация принципа Кюри

Принцип суперпозиции симметрии можно проиллюстрировать на примере двух геометрических фигур (рис.1.35): квадрат имеет симметрию $4mm$, равносторонний треугольник — симметрию $3m$, но в геометрической фигуре, составленной из квадрата и треугольника, остается лишь одна плоскость симметрии, общая для них обоих. У квадрата нет оси 3 , у треугольника нет оси 4 — эти диссимметрии, то есть совокупности отсутствующих элементов симметрии, сложились. Если расположить треугольник в квадрате косо, то исчезнет и эта плоскость симметрии.

По принципу суперпозиции симметрии, кристалл, находящийся под влиянием внешнего воздействия, сохраняет лишь те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла в отсутствие воздействия и для воздействия в отсутствие кристалла. Используя геометрическое представление симметрии явлений (рис.1.33), можно рассматривать взаимодействия физических явлений или воздействие на кристалл как "сложение" симметрии геометрических фигур.

Заметим, что принцип суперпозиции симметрии нельзя применять для решения обратного вопроса, то есть по симметрии результирующего явления нельзя судить о симметрии вызвавших его причин.

Для наглядного представления симметрии и анизотропии свойства пользуются *указательной поверхностью*, радиусы-векторы которой характеризуют относительные величины свойства в данном направлении. Чтобы построить указательную поверхность, измеряют значения величин, определяющих анизотропное свойство кристалла по всем возможным направлениям и откладывают эти значения на радиусах-векторах, исходящих из какой-либо точки внутри кристалла, выбранной за начало координат. Соединив концы этих векторов, получают указательную поверхность, описывающую данное физическое свойство. Для свойств, характеризуемых тензорами ранга 3-го, 4-го и выше, в трехмерном пространстве можно строить только сечения указательных поверхностей.

По форме указательной поверхности можно выявить экстремальные направления, в которых физическое свойство, принимает максимальное или минимальное значение. Можно также увидеть симметрию самого свойства. Из принципа Нейманна следует, что симметрия свойства, а значит и указательной поверхности, может быть выше, чем симметрия кристалла. Но симметрия указательной поверхности должна содержать в себе все элементы симметрии кристаллического многогранника.

Кристаллический многогранник — это указательная поверхность скоростей роста.

1.8. Реальное строение металлических кристаллов

Обычно кусок металла состоит из скопления большого числа маленьких кристаллов неправильной формы, называемых *зернами* или *кристаллитами*. Кристаллические решетки в отдельных зернах ориентированы относительно друг друга случайным образом (рис.1.36). В некоторых случаях, например, при холодной прокатке, наблюдается преимущественная ориентировка зерен — текстура. Оценивают это обстоятельство степенью текстурованности в процентах, которая показывает долю одинаково ориентированных зерен.

Поверхности раздела зерен называются *межзеренными границами*. Кусок металла, который состоит из отдельных зерен, называется *поликристаллом*. При определенных условиях, обычно при очень медленном направленном отводе тепла при кристаллизации, может быть получен кусок металла, представляющий собой один кристалл, его называют *монокристаллом*. В настоящее время в лабораторных условиях выращивают монокристаллы металлов массой до нескольких сотен грамм.

Встречающиеся в природе кристаллы, как монокристаллы, так и зерна в поликристаллах,

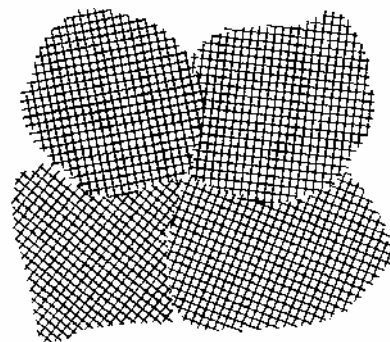


Рис.1.36. Схема структуры поликристалла

никогда не обладают строгой периодичностью в расположении атомов, то есть не являются "идеальными" кристаллами. В действительности "реальные" кристаллы содержат те или иные несовершенства — *дефекты кристаллического строения*.

Дефекты в кристаллах принято классифицировать по характеру их измерения в пространстве на точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двухмерные), объемные (трехмерные).

Точечными дефектами называются такие нарушения периодичности кристаллической решетки, размеры которых во всех измерениях сопоставимы с размерами атома. К точечным дефектам относят *вакансии* — узлы в кристаллической решетке, свободные от атомов; *межузельные атомы* — атомы, находящиеся вне узлов кристаллической решетки; *примесные атомы*, которые могут или замещать атомы основного металла (*примеси замещения*), или внедряться в наиболее свободные места решетки аналогично межузельным атомам (*примеси внедрения*) (рис.1.37). При переходе атома из равновесного положения в междоузлие возникает пара "вакансия—межузельный атом", которая называется *дефектом Френкеля*, а если атом из своего узла выходит на поверхность кристалла, то образующийся дефект называется *дефектом Шоттки*.

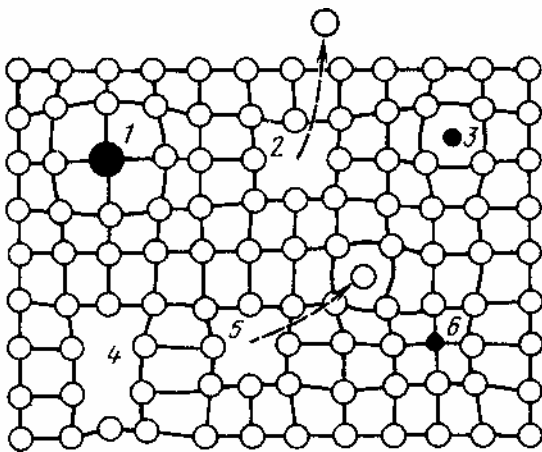


Рис.1.37. Схема точечных дефектов в кристалле: примесные атомы замещения (1, 6) и внедрения (3), дефект Шоттки (2), бивакансия (4), дефект Френеля (5)

Точечные, дефекты являются центрами локальных искажений в кристаллической решетке. Однако заметные смещения атомов, окружающих вакансию или межузельный атом, создаются только на расстояниях нескольких атомных диаметров от центра дефекта, поля упругих напряжений являются близкодействующими и быстро убывают с увеличением расстояния от дефекта.

Точечные дефекты хотя и требуют определенной затраты энергии для образования, являются термодинамически равновесными, то есть всегда присутствуют в кристалле. Это связано с тем, что точечные дефекты повышают энтропию системы. В результате этого свободная энергия $F = U - TS$ может понижаться до определенной равновесной концентрации точечных дефектов. Расчет дает для равновесной концентрации вакансий соотношение:

$$c_0 = n/N = e^{-E/kT},$$

где n — число вакансий в кристалле из N атомов, E — энергия образования вакансии, необходимая для перемещения атома из узла решетки внутри кристалла на его поверхность.

Для меди $c_0 = 10^{-19}$ при 300 К и $c_0 = 10^{-5}$ при 1100 К. Энергия образования вакансии ~ 1 эВ, а энергия образования межузельного атома выше ~ 3 эВ, это

связано с тем, что межузельный атом вызывает большие искажения в решетке, чем вакансия. По этой причине концентрация межузельных атомов меньше концентрации вакансий. При невысоких температурах можно создать концентрацию точечных дефектов гораздо выше равновесной за счет облучения элементарными частицами высокой энергии, пластической деформации, закалки от высокой температуры, фиксирующей высокотемпературную концентрацию вакансий.

Вакансии могут объединяться, образуя пары — *бивакансии* и даже скопления вакансий. Перемещения вакансий по кристаллу, которое можно рассматривать и как встречное движение атомов играют важную роль в ряде процессов в сплавах, например, в диффузии. Энергия движения вакансии, необходимая для преодоления определенного энергетического барьера при её перемещении, близка к 1 эВ. Экспериментально точечные дефекты исследуют методом ионного проектора, поскольку достигаемые в нем увеличения до $2 \cdot 10^6$ и разрешающая способность $3 \cdot 10^{-8}$ см позволяют получать изображения отдельного атома или вакантного узла.

Линейные дефекты в кристаллах характеризуются тем, что их поперечные размеры не превышают нескольких межатомных расстояний, а длина может достигать размера кристалла. К линейным дефектам относятся *дислокации* — линии, вблизи которых нарушено правильное периодическое расположение атомных плоскостей кристалла. Различают краевую и винтовую дислокации (рис.1.38). *Краевая дислокация* представляет собой границу неполной атомной плоскости — экстраплоскости. *Винтовую дислокацию* можно рассматривать как сдвиг одной части кристалла относительно другой.

Если в идеальной решетке провести контур вокруг любого произвольного места, то есть отложить определенное число параметров решетки вокруг этого места, то контур сомкнется. Такой контур называется *контуром Бюргера*. Как видно из рис.1.38 в реальной решетке, содержащей дислокации, контур Бюргера не смыкается, так как число параметров решетки по разные стороны от дислокации различно. Вектор \vec{b} , замыкающий контур Бюргера вокруг дислокации, называется *вектором Бюргера*. Для краевой дислокации вектор Бюргера перпендикулярен линии дислокации \vec{l} , а для винтовой — параллелен. Плоскость, проходящая через векторы \vec{b} и \vec{l} , называется *плоскостью скольжения*. В кристаллах встречаются и так называемые *смешанные дислокации*, у которых угол между \vec{b} и \vec{l} — произвольный.

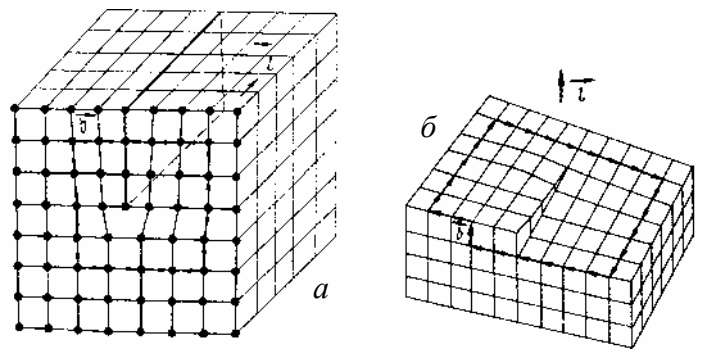


Рис.1.38. Краевая (а) и винтовая (б) дислокации

Дислокации не могут обрываться внутри кристалла, они либо замкнуты, либо выходят на поверхность кристалла. В наиболее совершенных монокри-

сталлах плотность дислокаций составляет 10^3 — 10^4 см⁻², в сильно деформированных металлах она может достигать 10^{12} см⁻², а при большей плотности дислокаций, как правило, наступает разрушение металла.

Дислокации создают вокруг себя поля упругих напряжений, убывающих обратно пропорционально расстоянию от них. Упругая энергия, обусловленная полем напряжений дислокаций пропорциональна b^2 . Наличие упругих напряжений вокруг дислокаций приводит к их взаимодействию, которое зависит от типа дислокаций и их векторов Бюргерса. Под действием внешних напряжений дислокации двигаются по плоскостям скольжения. Этот процесс определяет дислокационный механизм пластической деформации. Перемещение дислокации в плоскости скольжения, сопровождается разрывом и образованием вновь межатомных связей только у линии дислокации, поэтому пластическая деформация может протекать при малых внешних напряжениях, гораздо меньших тех, которые необходимы для пластической деформации идеального кристалла путем разрыва всех межатомных связей в кристаллической плоскости.

Обычно дислокации возникают в процессе роста кристалла из расплава. Основным механизмом размножения дислокаций при пластической деформации являются так называемые источники Франка Рида. Это отрезки дислокаций, закрепленные на концах, которые под действием внешних напряжений могут прогибаться, испускать дислокации и вновь восстанавливаться. Так как пластическая деформация осуществляется движением дислокаций, то упрочнение металла может быть достигнуто путем создания препятствия для их продвижения. Обычно упрочненное состояние достигается при взаимодействии дислокаций друг с другом, с атомами примесей и частицами другой фазы. Дислокации влияют не только на прочностные и пластические свойства металлов, но и на другие физические свойства, например, с ростом плотности дислокаций увеличивается электросопротивление и скорость диффузии. В магнитомягких материалах, например, в кремнистом железе, дислокации являются основными центрами задержки смещения доменных границ, то есть оказывают непосредственное влияние на величину коэрцитивной силы.

Большинство методов прямого наблюдения дислокаций основано на регистрации создаваемых ими в решетке искажений. В результате этого изменяется скорость травления поверхности кристалла в местах выхода дислокаций, условия дифракции рентгеновских лучей и электронов. Изучение дислокаций проводят методами оптической и электронной микроскопии, рентгеновской топографии.

Под понимают такие нарушения в кристаллической решетке, которые обладают большой протяженностью в двух измерениях и имеют лишь несколько межатомных расстояний в третьем измерении. К поверхностным дефектам относятся дефекты упаковки, двойниковые границы, границы зерен и внешние поверхности кристалла.

Под *дефектами упаковки* подразумевают локальные изменения расположения плотноупакованных плоскостей в кристалле. Например, в ГЦК решетке плотноупакованные плоскости $\{111\}$ расположены как *ABCABCABC*. Возможна ситуация, когда в ГЦК решетке один из слоев, например *C*, будет отсутство-

вать, то есть *ABCABABC*. Такой дефект и называется дефектом упаковки. Дефект упаковки не создает подобно точечным или линейным дефектам поля упругих напряжений, однако обладает энергией, которую обычно относят к единице площади. Для алюминия эта энергия составляет $2 \cdot 10^{-5}$ Дж·см⁻², для меди $0,4 \cdot 10^{-5}$ Дж·см⁻². Изображения дефектов упаковки можно получить в электронном микроскопе.

Одним из видов поверхностных дефектов являются *двойниковые границы*. Двойникованием называют симметричную переориентацию областей кристаллической решетки. *Двойники* — это сrostок двух кристаллов, кристаллическая решетка одного кристалла является зеркальным отражением решетки другого в плоскости симметрии, которая называется плоскостью двойникования. Иногда встречаются двойники, которые можно совместить поворотом вокруг оси симметрии и очень редко отражением в центре инверсии. В двойниковом положении могут находиться не только два, но и три, четыре и более кристаллов. Иногда образуются так называемые полисинтетические двойники — чередование тонких пластинок с двойниковой ориентацией кристаллических решеток.

По происхождению двойники разделяются на три основных типа:

- 1) Двойники роста, которые образуются в процессе кристаллизации.
- 2) Механические двойники образуются под действием внешних напряжений в процессе пластической деформации металла в том случае, когда скольжение дислокаций затруднено (рис.1.39).

- 3) Иногда двойники могут образоваться при термических обработках за счет рекристаллизации зерен.

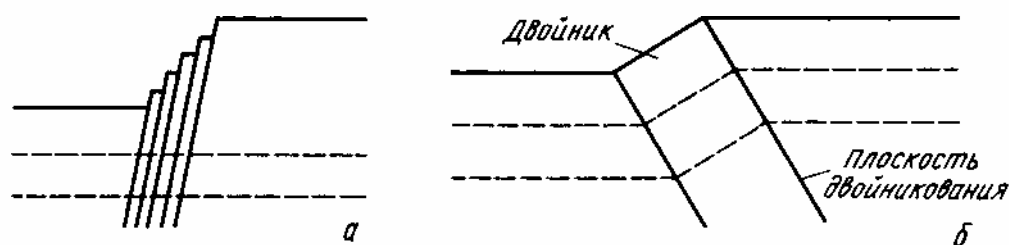


Рис.1.39. Схемы деформаций скольжением дислокаций (а) и двойникованием (б)

Исследования строения металлов показали, что зерна в поликристаллах не являются монолитными, совершенными монокристаллами, а состоят из отдельных, так называемых субзерен — блоков, повернутых одно относительно другого на малый угол. Межзеренные границы в металлах принято разделять на малоугловые (угол разориентировки менее 5°) и большеугловые (более 5°).

Малоугловые границы наблюдаются, как правило, между субзернами и имеют дислокационное строение. В простейшем случае малоугловую границу можно представить в виде стенки параллельных краевых дислокаций (рис.1.40). Если в образце металла присутствуют только субзерна, разделенные малоугловыми границами, то такая структура считается близкой к монокристаллической и называется "блочной" или "мозаичной".

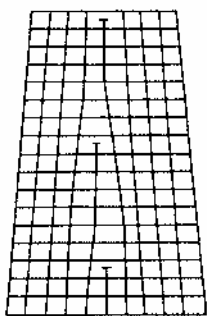


Рис.1.40. Строение малоугловой границы

Структура большеугловых границ также дислокационная, но более сложная. В порошковых постоянных магнитах, например в Nd-Fe-B, между зернами матрицы образуются прослойки двух дополнительных фаз.

Поверхность также следует рассматривать как двумерный дефект реального кристалла, так как атомы на поверхности находятся в другом окружении, чем атомы внутри кристалла.

К объемным дефектам относятся такие, которые имеют размеры в трех измерениях: макроскопические трещины, поры, включения и другие.

Глава 2. ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

2.1. Три состояния вещества

Как известно, все вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном, фазовые переходы между которыми сопровождаются скачкообразными изменениями свободной энергии, энтропии, плотности и других физических свойств. Четвертым агрегатным состоянием часто называют плазму — сильно ионизированный газ, образующийся при температурах свыше 10^5 К.

Реализация того или иного агрегатного состояния вещества зависит главным образом от температуры и давления, при которых оно находится (рис.2.1). Важной характеристикой является отношение средней потенциальной энергии взаимодействия атомов E_n к их средней кинетической энергии E_k . Для газов $E_n/E_k \ll 1$, для жидкостей $E_n/E_k \approx 1$, для твердых тел $E_n/E_k \gg 1$.

В газах межмолекулярные расстояния большие, молекулы практически не взаимодействуют друг с другом и, свободно двигаясь, заполняют весь возможный объем. Таким образом, для газа характерно отсутствие собственного объема и формы.

Жидкости и твердые тела относят к конденсированному состоянию вещества. У вещества в конденсированном состоянии, атомы расположены ближе друг к другу, что приводит к их более сильному взаимодействию, и вследствие этого жидкости и твердые тела имеют постоянный собственный объем. Для теплового движения атомов в жидкости характерны малые колебания атомов вокруг равновесных положений и частые перескоки из одного равновесного положения в другое. Это приводит к наличию в жидкости только *ближнего порядка* в расположении атомов, то есть некоторой закономерности в расположении соседних атомов на расстояниях, сравнимых с межатомными. Для жидкости в отличие от твердого тела характерно такое свойство, как текучесть.

Атомы в кристаллическом твердом теле, для которого в отличие от жидкости тела характерна постоянная собственная форма, совершают только малые колебания около своих равновесных положений. В кристаллических твердых телах существует *дальний порядок* — атомы правильно, регулярно и периодически расположены и образуют кристаллическую решетку.

Кроме того, существуют аморфные твердые тела, например, стекло, воск и так далее. В аморфных телах атомы совершают малые колебания вокруг хаотически расположенных равновесных положений и не образуют кристаллическую решетку, дальнего порядка в расположении атомов нет, однако ближний порядок имеется. Аморфное тело находится с термодинамической точки зрения в

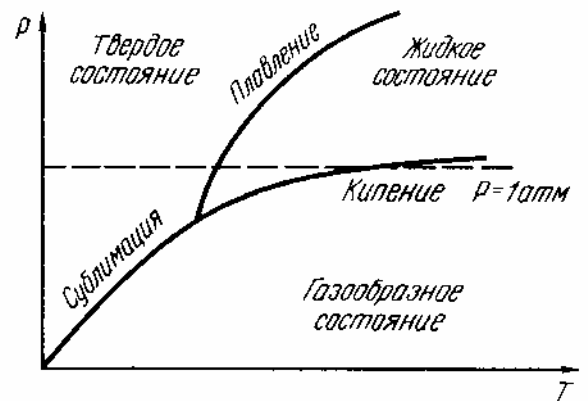


Рис.2.1. Диаграмма состояния вещества

неустойчивом, так называемом метастабильном состоянии, и его следует рассматривать, как сильно загустевшую жидкость, которая с течением времени должна закристаллизоваться. Для аморфного тела характерна изотропность свойств, а также отсутствие точки плавления — при повышении температуры аморфное тело постепенно размягчается.

Аморфное состояние образуется при быстром охлаждении расплава (10^6 К/с и более). Например, при охлаждении ряда сплавов из жидкого состояния образуются так называемые *металлические стекла*, обладающие специфическими физическими и механическими свойствами.

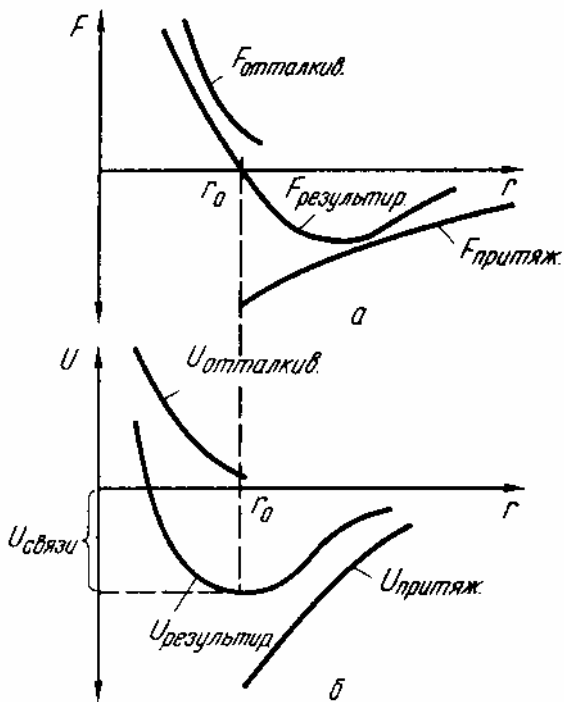


Рис.2.2. Силы (а) и потенциальная энергия (б) взаимодействия атомов в зависимости от расстояния

Между атомами, образующими кристаллическое твердое тело, существуют силы притяжения, которые уравниваются на расстояниях $r_0 \approx 10^{-8}$ см силами отталкивания (рис.2.2а). Соответственно, при $r_0 \approx 10^{-8}$ см потенциальная энергия взаимодействия атомов имеет минимальное значение (рис.2.2б). Таким образом, при $r > r_0$ атомы притягиваются, при $r < r_0$ — отталкиваются, при $r = r_0$ находятся в устойчивом положении. Существование в твердых телах кристаллической решетки с межатомным расстоянием порядка 10^{-8} см объясняется тем, что минимум потенциальной энергии системы достигается именно тогда, когда атомы регулярно, периодически расположены в пространстве. В самом общем случае при данной температуре T расположение атомов в кристаллической решетке соответствует не минимуму внутренней энергии

U , а минимуму свободной энергии $F = U - TS$. Это обстоятельство, то есть наличие энтропийного члена T ответственно, в частности, за многообразие встречающихся у элементов и их соединений кристаллических структур.

Природу отталкивания атомов в различных твердых телах можно считать одинаковой. На больших расстояниях основную роль играют кулоновские силы отталкивания положительных ионов, а на меньших — силы отталкивания, возникающие вследствие перекрытия электронных оболочек атомов.

Силы притяжения в твердых телах существенно отличаются по своей природе. Обычно рассматривают четыре основных типа связи в твердых телах: металлическую, ионную, ковалентную и связь Ван-дер-Ваальса. В большинстве случаев связи в твердых телах носят смешанный характер. В металлах и сплавах определяющее значение имеет металлическая связь, которая обусловлена взаимодействием положительных ионов с коллективизированными электронами. У ряда металлов, например, переходных, определенный вклад вносит также ковалентная связь, при которой объединяются два атома временно передающие

друг другу валентный электрон и вследствие этого удерживаемые силами электростатического притяжения.

В чистых металлах изменение агрегатного состояния происходит при определенных температурах: твердое состояние сменяется жидким при температуре плавления, жидкое состояние переходит в газообразное при температуре кипения. Температуры перехода зависят от давления, но при постоянном давлении они вполне определены. Температуры перехода наиболее распространенных в технике металлов для давления 0,1 МПа приведены в табл.2.1.

Таблица 2.1. Температуры плавления и кипения металлов

Металл	Температура, °С		Металл	Температура, °С	
	плавления	кипения		плавления	кипения
B	2030	3940	Zr	1860	3580
Be	1284	2970	Nb	2450	3700
Mg	651	1110	Mo	2625	4800
Al	660	2500	Ag	960	1950
Ti	1660	3260	Sn	232	2430
V	1700	3000	W	3410	5500
Cr	1850	2470	Au	1063	2600
Mn	1244	2150	Hg	-39	357
Fe	1539	2880	Pb	327	1750
Co	1480	3135	Sm	1072	1804
Ni	1455	3080	Gd	1312	3327
Cu	1083	2300	Nd	1024	3127
Zn	419	907	U	1133	3927

Температура плавления — особенно важная константа свойств металла. Она колеблется для различных металлов в весьма широких пределах: от -38,9°С для самого легкоплавкого металла — ртути, находящегося при комнатной температуре в жидком состоянии, до 3410°С для самого тугоплавкого металла — вольфрама.

2.2. Энергетические условия процесса кристаллизации

Кристаллизацией называется процесс перехода вещества из жидкого состояния в кристаллическое. Обратный процесс, то есть переход из кристаллического в жидкое состояние называется *плавлением*.

В природе все самопроизвольно протекающие превращения, в том числе кристаллизация и плавление обусловлены тем, что новое состояние в новых условиях является энергетически более устойчивым, обладает меньшей энергией.

Энергетическое состояние любой термодинамической системы характеризуется термодинамической функцией, называемой *свободной энергией F*:

$$F = U - TS,$$

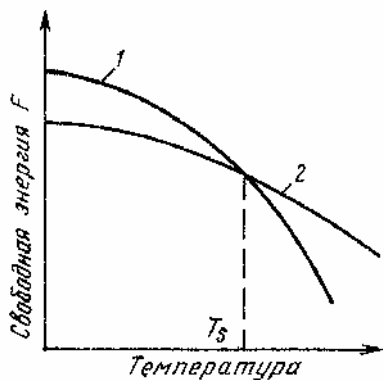


Рис.2.3. Зависимости свободных энергий жидкого (1) и кристаллического (2) состояний от температуры

где U — внутренняя энергия системы; T — абсолютная температура; S — энтропия. Чем больше свободная энергия системы, тем система менее устойчива, и если имеется возможность, то система переходит в то состояние, где свободная энергия меньше. С изменением внешних условий, например температуры, свободная энергия системы изменяется по сложному закону, но различно для жидкого и кристаллического состояний. Схематически характер изменения свободной энергии жидкого $F_{ж}$ и кристаллического состояний $F_{кр}$ с температурой показан на рис.2.3.

Выше температуры T_s меньшей свободной энергией обладает вещество в жидком состоянии ($F_{ж} < F_{кр}$), ниже T_s — вещество в кристаллическом состоянии ($F_{ж} > F_{кр}$). Следовательно, выше T_s вещество должно находиться в жидком состоянии, а ниже T_s — в кристаллическом. Очевидно, что при температуре, равной T_s , свободные энергии жидкого и кристаллического состояний равны ($F_{ж} = F_{кр}$), и металл в обоих состояниях находится в равновесии. Температура T_s называется *равновесной* или *теоретической температурой кристаллизации*.

Однако при T_s не может происходить процесс кристаллизации или плавления, так как при данной температуре $F_{ж} = F_{кр}$ и процессы кристаллизации или плавления не могут идти, так как они не будут сопровождаться уменьшением свободной энергии. Для начала процесса кристаллизации необходимо, чтобы процесс был термодинамически выгоден системе и сопровождался уменьшением свободной энергии системы. Из кривых, приведенных на рис.2.3 видно, что это возможно только тогда, когда жидкость будет охлаждена ниже точки T_s . Температура, при которой практически начинается кристаллизация, называется *фактической температурой кристаллизации* T_n .

Явление, которое заключается в том, что для начала кристаллизации необходимо охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации T_s называется *переохлаждением*. Указанные причины обуславливают и то, что обратное превращение из кристаллического состояния в жидкое может произойти только выше температуры T_s , это явление называется *перенагреванием*.

Величиной или степенью переохлаждения n называют разность между теоретической и фактической температурами кристаллизации:

$$n = T_s - T_n.$$

Если, например, теоретическая температура кристаллизации сурьмы равна 631°C , а до начала процесса кристаллизации жидкая сурьма была переохлаждена до 590°C и при этой температуре закристаллизовалась, то степень переохлаждения $n = 631 - 590 = 41^\circ\text{C}$.

Процесс перехода металла из жидкого состояния в кристаллическое можно изобразить кривыми в координатах "температура" — "время" (рис.2.4). Теоретически процесс кристаллизации изображается кривой 1 на рис.2.4. Охлаждение

металла в жидком состоянии сопровождается плавным понижением температуры и может быть названо простым охлаждением, так как при этом нет качественного изменения состояния. При достижении температуры кристаллизации на кривой "температура" – "время" появляется горизонтальная площадка (рис.2.4, кривая 1), так как отвод тепла компенсируется выделяющейся при кристаллизации *скрытой теплотой кристаллизации*. По окончании кристаллизации, то есть после полного перехода в твердое состояние, температура снова начинает снижаться, и твердое кристаллическое вещество охлаждается.

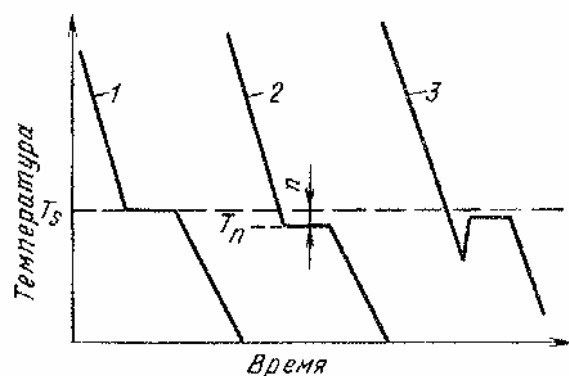


Рис.2.4. Кривые охлаждения при кристаллизации

Кривая 2 на рис.2.4 показывает реальный процесс кристаллизации. Жидкость непрерывно охлаждается до температуры переохлаждения T_n , лежащей ниже теоретической температуры кристаллизации T_s . При охлаждении ниже температуры T_s создаются энергетические условия, необходимые для протекания процесса кристаллизации. При кристаллизации некоторых металлов, например, сурьмы, из-за большого переохлаждения скрытая теплота плавления выделяется в первый момент кристаллизации настолько бурно, что температура скачкообразно повышается, приближается к теоретической (рис.2.4, кривая 3).

Чем больше скорость охлаждения, тем больше величина переохлаждения. Для того, чтобы полностью переохлаждать металл в жидком состоянии требуются большие скорости охлаждения (миллионы и даже миллиарды градусов в секунду). Чтобы получить переохлажденный твердый металл, не имеющий кристаллического строения, охлаждение жидкого металла до комнатной температуры следует проводить за ничтожную долю секунды. Такой металл называется *аморфным* или *металлическим стеклом*.

2.3. Механизм процесса кристаллизации

Еще в 1878 г. Д. К. Чернов, изучая структуру литой стали, указал, что процесс кристаллизации состоит из двух элементарных процессов. Первый процесс заключается в зарождении мельчайших частиц кристаллов, которые называют *зародышами* или *центрами кристаллизации*. Второй процесс состоит в росте кристаллов из этих центров.

Систематическое исследование процесса образования центров кристаллизации и их роста вначале на прозрачных органических веществах, а затем и металлах было проведено Г. Тамманом. Им установлена в общем виде зависимость между числом центров кристаллизации, скоростью роста и степенью переохлаждения. Однако более поздние исследования процессов кристаллизации показали ограниченное значение схемы Г. Таммана для процесса кристаллизации реальных жидких металлов, поскольку они содержат нерастворенные взвешенные частицы, служащие центрами кристаллизации. Все же многие за-

кономерности, экспериментально установленные Г. Тамманом, нашли качественное подтверждение в последующих работах и оказываются полезными при анализе процессов кристаллизации.

Процесс образования кристаллов путем зарождения центров кристаллизации и их роста удобно изучать с помощью модели, представленной на рис.2.5.

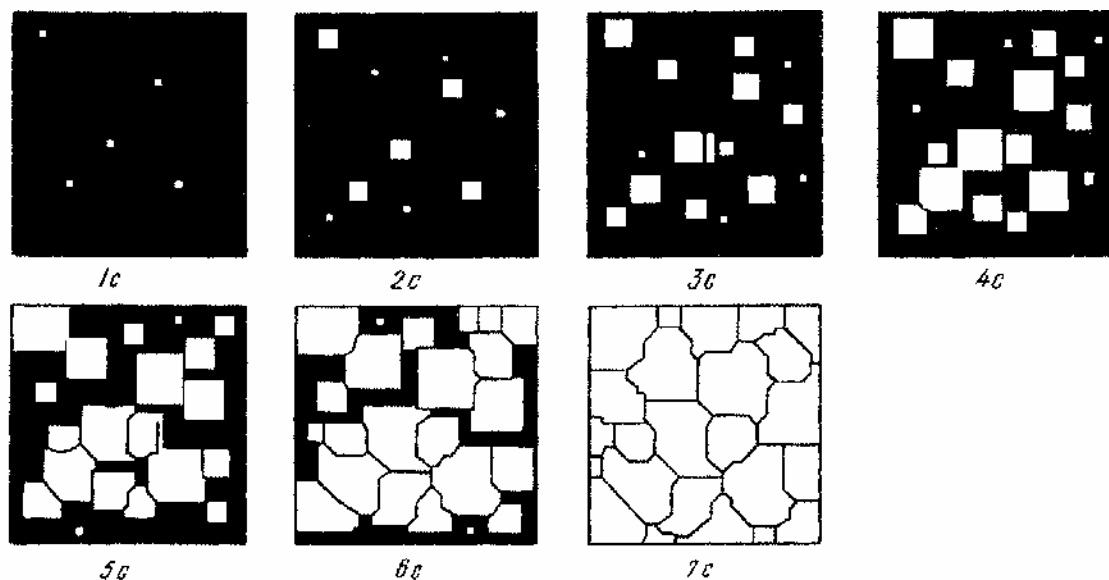


Рис.2.5. Модель процесса кристаллизации

Предположим, что на площади, изображенной на рис.2.5, за секунду возникает пять зародышей, которые растут с определенной скоростью. К концу первой секунды образовалось пять зародышей, к концу второй секунды они выросли, и одновременно с этим возникло еще пять новых зародышей. Так, в результате возникновения зародышей и их роста происходит процесс кристаллизации, который, в данном примере, заканчивается на седьмой секунде.

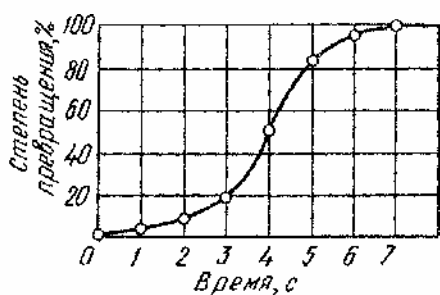


Рис.2.6. Кинетическая кривая кристаллизации

Качественная схема процесса кристаллизации, изображенная на рис.2.5, может быть представлена количественно кинетической кривой (рис.2.6).

Рассмотрение модели кристаллизации позволяет объяснить два важных момента:

1) По мере развития процесса кристаллизации в нем участвует все большее и большее число кристаллов. Поэтому процесс вначале ускоряется, пока в какой-то момент, когда закристаллизовалось около 50 % жидкости, взаимное столкновение растущих кристаллов не начинает заметно препятствовать их росту. С этого момента рост кристаллов замедляется, тем более, что и жидкости, в которой образуются новые кристаллы, становится все меньше.

2) В процессе кристаллизации, пока кристалл окружен жидкостью, он часто имеет правильную форму, но при столкновении и срастании кристаллов их правильная форма нарушается, внешняя форма кристалла оказывается зависи-

мой от условий соприкосновения растущих кристаллов. В связи с этим зерна реального металла не имеют правильной формы.

Скорость всего процесса кристаллизации количественно определяется двумя величинами: *скоростью зарождения центров кристаллизации и скоростью роста кристаллов*. Обе эти величины можно измерить для разных условий кристаллизации. Число зарождающихся в единицу времени центров кристаллизации (*ч.ц.*) имеет размерность $\text{мм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, скорость роста кристаллов, то есть скорость увеличения линейных размеров кристалла (*с.к.*), измеряется в $\text{мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Исследуя кристаллизацию прозрачных органических веществ при разных температурах, Г. Тамман установил, что *ч.ц.* и *с.к.* определяются степенью переохлаждения. Зависимость *ч.ц.* и *с.к.* от переохлаждения n выражается кривой с максимумом (рис.2.7). При теоретической температуре кристаллизации ($n = 0$) значения *с.к.* и *ч.ц.* равны нулю, и процесс кристаллизации идти не может, что находится в полном соответствии с положением о необходимости переохлаждения для протекания процесса. С увеличением n значения *с.к.* и *ч.ц.* возрастают, достигают максимума и затем понижаются, а при больших величинах степени переохлаждения практически падают до нуля.

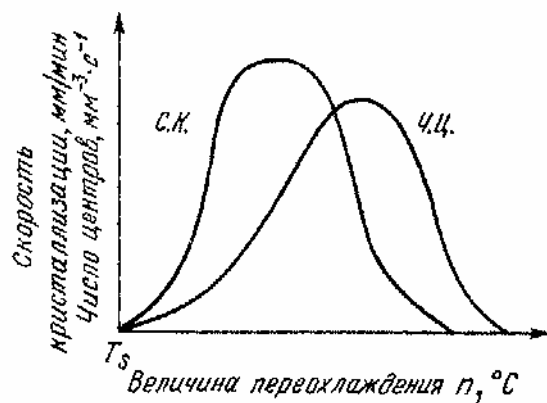


Рис.2.7. Кривые Таммана

Увеличение *с.к.* и *ч.ц.* при малых степенях переохлаждения обусловлено тем, что вблизи равновесной температуры T_s подвижность атомов велика и ускорение процесса кристаллизации с увеличением n вызывается увеличением разности свободных энергий жидкого и кристаллического состояний. Снижение *с.к.* и *ч.ц.* при больших степенях переохлаждения вызвано тем, что при низких температурах подвижность атомов падает, и тем самым уменьшается способность системы к превращению. При очень больших степенях переохлаждения *с.к.* и *ч.ц.* становятся равными нулю, так как подвижность атомов уже недостаточна для того, чтобы осуществилась их перестройка из хаотического расположения в жидкости в правильное в кристалле.

Размер образовавшихся кристаллов зависит от соотношения величин *с.к.* и *ч.ц.* при температуре кристаллизации при данной степени переохлаждения. При малых степенях переохлаждения n , то есть при большом значении *с.к.* и малом значении *ч.ц.* (рис.2.7), в металле образуются немногочисленные крупные зерна. При большом переохлаждении, то есть малых значениях *с.к.* и больших *ч.ц.*, образуется большое число мелких зерен. Наконец, в соответствии с кривыми Таммана, если удастся очень сильно переохладить жидкость без кристаллизации, то *с.к.* и *ч.ц.* становятся равными нулю, и жидкость сохраняется не закристаллизовавшейся. Соли, силикаты, органические вещества весьма склонны к переохлаждению. Обычное прозрачное твердое стекло представляет собой переохлажденную загустевшую жидкость. Такое состояние является аморфным и

характеризуется отсутствием определенной температуры плавления и отсутствием правильного расположения атомов в виде определенной кристаллической решетки. Для металлов же требуется очень сильно переохладить жидкость до такой температуры, когда подвижность атомов станет мала, и такое состояние окажется достаточно устойчивым.

В настоящее время установлено, что не только в жидких расплавах, но и при превращении в твердом состоянии новая форма также образуется путем зарождения и роста кристаллов и скорость этих процессов зависит от переохлаждения. В отличие от кристаллизации из жидкости процесс превращения в твердом состоянии (перекристаллизация) обычно протекает при сильном переохлаждении, и зависимость Таммана для этого случая даже более приемлема, чем для случая первичной кристаллизации из жидкого состояния.

Переход из одного состояния в другое, например из жидкого в твердое, возможен тогда, когда твердое состояние более устойчиво, имеет более низкое значение свободной энергии. Однако сам переход требует затраты энергии на образование поверхности раздела жидкость – кристалл.

Превращение произойдет тогда, когда выигрыш в энергии от перехода в более устойчивое состояние будет больше потери энергии, идущей на образование поверхности раздела. Свободная энергия системы $\Delta\Phi$ определяется как алгебраическая сумма двух членов поверхностной и объемной энергии:

$$\Delta\Phi = S\sigma - V\Delta F,$$

где S – площадь поверхности, σ — поверхностное натяжение, V – объем, ΔF – разность свободных энергий жидкого и кристаллического состояний, приходящаяся на единицу объема. Предположим, что в процессе кристаллизации в системе образовалось k одинаковых сферических зародышей с радиусом r , тогда изменение свободной энергии системы:

$$\Delta\Phi = 4\pi r^2 k\sigma - \frac{3}{4}\pi r^3 \Delta F.$$

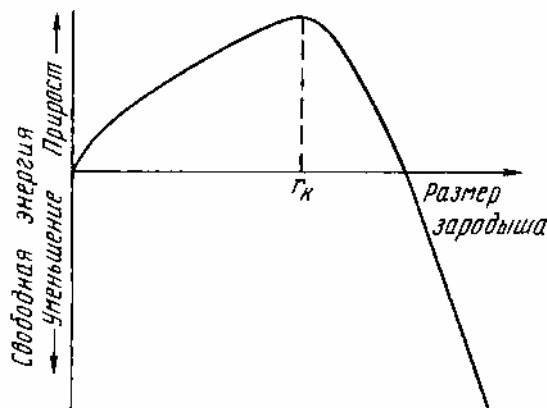


Рис.2.8. Зависимость свободной энергии зародыша от размера

На рис.2.8 приведено схематическое изображение функции $\Delta\Phi(r)$, которая представляет собой зависимость с максимумом при некотором критическом значении r_k . Увеличение размера зародыша вначале приводит к росту свободной энергии, так как его объем V мал, а поверхность S относительно велика. Однако при некотором критическом размере зародыша дальнейшее его увеличение сопровождается уменьшением $\Delta\Phi$.

Исследование функции на экстремум, показывает, что ее максимальное значение соответствует:

$$r_k = \frac{2\sigma}{\Delta F}.$$

Процесс кристаллизации может протекать только при условии уменьшения свободной энергии, поэтому зародыш размером меньше r_k расти не может, так как это приведет к увеличению энергии системы. Если же образуется зародыш размером r_k и более, то его рост возможен, так как это приведет к уменьшению свободной энергии. Минимальный размер способного к росту зародыша называется *критическим размером зародыша*, а такой зародыш называется *устойчивым*. Каждой температуре кристаллизации или степени переохлаждения отвечает определенный размер устойчивого зародыша, более мелкие, если они и возникают, опять растворяются в жидкости, а более крупные растут и превращаются в зерна. Чем ниже температура — больше степень переохлаждения, тем меньший размер имеет устойчивый зародыш, тем больше число центров кристаллизации образуется в единицу времени, тем быстрее протекает процесс кристаллизации. Таким образом, с увеличением степени переохлаждения быстро возрастают величина число центров и общая скорость кристаллизации.

2.4. Форма кристаллических образований

Реально протекающий процесс кристаллизации усложняется действием различных факторов, настолько сильно влияющих на процесс, что роль степени переохлаждения может стать в количественном отношении второстепенной.

При кристаллизации из жидкого состояния для скорости течения процесса и для формы образующихся кристаллов первостепенное значение приобретают такие факторы, как скорость и направление отвода тепла, наличие не растворившихся частиц, которые могут служить готовыми центрами кристаллизации, конвекционных токов жидкости и других.

В направлении отвода тепла кристалл растет быстрее, чем в другом направлении. Если на боковой поверхности растущего кристалла возникает бугорок, то кристалл приобретает способность расти и в боковом направлении. В результате образуется древовидный кристалл, так называемый *дендрит*, схематическая структура которого показана на рис.2.9. Дендритное строение типично для литого металла, если условия благоприятны, то есть охлаждение медленное, то могут вырасти дендриты огромного размера. Например, однажды в усадочной раковине слитка стали массой сто тонн был найден дендрит длиной около 40 см.

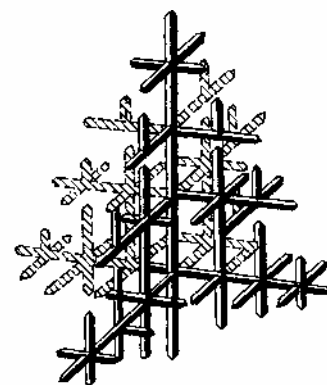


Рис.2.9. Схема дендрита

Согласно схеме (рис.2.9) дендрит состоит из ствола, который называется осью первого порядка, от которого идут ветви — оси второго и последующего порядков. Установлено, что чем быстрее охлаждение при кристаллизации, тем меньше высота дендрита и меньше расстояния между ветвями второго порядка. При очень большой скорости охлаждения, например при распылении жидкого металла в отдельные сферические гранулы диаметром 0,01—0,1 мм, дендриты

имеют размеры порядка 100 мкм, а расстояние между осями второго порядка 1-5 мкм.

В обычных слитках массой в сотни килограмм или несколько тонн дендриты имеют размеры несколько десятков миллиметров и меньше. В момент своего образования дендрит является монокристаллом, но при последующем охлаждении в результате полиморфных превращений или внутренних напряжений внутри ветвей дендрита могут образоваться зерна равноосной *полиэдрической* формы, которые не сильно различаются по ориентации.

2.5. Строение слитка

Реальный процесс кристаллизации осложняется влиянием побочных факторов, которые часто не поддаются точному учету. Сочетание влияния этих внешних факторов с общими законами кристаллизации и определяет особенности строения металлических слитка.

Впервые описание строения стального слитка было дано в 1878 г. Д.К. Черновым. Основные характерные черты в строении литого металла были отмечены тогда, хотя многочисленные последующие исследования вскрыли много новых деталей.

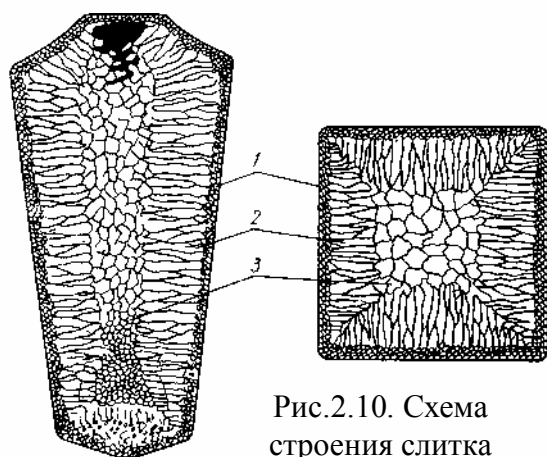


Рис.2.10. Схема строения слитка

Структура слитка содержит три основные зоны (рис.2.10). Первая зона — наружная *мелкозернистая корка 1*, состоящая из разориентированных мелких кристаллов-дендритов. При первом соприкосновении со стенками тигля в тонком прилегающем слое жидкого металла возникает резкий градиент температур и, следовательно, высокая степень переохлаждения. В результате образуется большое число центров кристаллизации, и корка получает мелкозернистое строение.

Вторая зона слитка — *зона столбчатых кристаллов 2*. После образования поверхностной корки условия теплоотвода изменяются из-за теплового сопротивления корки, повышения температуры стенок тигля и других причин. Градиент температур в прилегающем к корке слое жидкого металла резко уменьшается и, следовательно, уменьшается степень переохлаждения. В результате из небольшого числа центров кристаллизации начинают расти столбчатые кристаллы, ориентированные в направлении отвода тепла, то есть перпендикулярно поверхности корки.

Третья зона слитка — *зона равноосных кристаллов 3*. В центре слитка уже нет определенной направленности отвода тепла. Температура застывающего металла практически выравнивается, и жидкость имеет как бы в кашеобразное состояние вследствие образования в различных ее точках зародышей кристаллов. Далее зародыши разрастаются по различным направлениям, и в результате образуется равноосная структура. Зародышами кристаллов в этом процессе яв-

ляются обычно различные мельчайшие включения, присутствующие в жидком металле.

В зоне столбчатых кристаллов металл более плотный, он содержит меньше раковин и газовых пузырей. Однако места стыка столбчатых кристаллов обладают малой прочностью. Степень развития столбчатых кристаллов будет варьироваться главным образом в зависимости от химического состава металла, степени его перегрева, от размера слитка, скорости разливки, формы изложницы и толщины, а также температуры ее стенок. Эти факторы будут влиять на скорость теплоотвода и возникновение больших или меньших градиентов температур внутри объема кристаллизующегося металла. Повышение степени перегрева и увеличение скорости охлаждения слитка способствует увеличению доли столбчатых кристаллов и может привести к так называемой *транскристаллизации*, при которой наблюдается стык столбчатых кристаллов в центре слитка. При более медленном охлаждении в центральной области слитка всегда образуется зона равноосных кристаллов, размеры которой также определяются реальными условиями процесса кристаллизации.

Металл в жидком состоянии имеет больший объем, чем в твердом, поэтому залитый в форму металл в процессе кристаллизации сокращается в объеме, что приводит к образованию пустот, называемых *усадочными раковинами*. Усадочные раковины могут быть сконцентрированы в одном месте, либо рассеяны по всему объему слитка или по его части. Они могут быть заполнены газами, растворенными в жидком металле и выделяющимися при кристаллизации. В хорошо раскисленной, так называемой *спокойной стали*, отлитой в изложницу с утепленной подложкой, усадочная раковина образуется в верхней части слитка, и в объеме всего слитка содержится малое количество газовых пузырей и раковин. Недостаточно раскисленная, так называемая *кипящая сталь*, содержит раковины и пузыри во всем объеме. Именно поэтому спокойный металл более плотный, чем кипящий, что учитывается в металлургическом производстве стали и других сплавов.

Форма первичных кристаллов–дендритов видоизменяется после горячей механической обработки давлением, к которой относятсяковка, прессовка, прокатка и так далее. Например, при прокатке стали дендриты вытягиваются вдоль направления механического воздействия и превращаются в волокна, в результате возникает различие в свойствах металла вдоль и поперек проката. Необходимо отметить, что анизотропия свойств деформированных изделий в сильной степени зависит от наличия неметаллических включений, располагающихся при деформации вдоль волокон.

2.6. Превращения в твердом состоянии

2.6.1. Полиморфизм и аллотропия

Если исходить только из геометрических соображений, то атомы данного элемента могут образовать любую кристаллическую решетку. Однако устойчивой, а следовательно реально существующей является решетка, обладающая минимальной свободной энергией. Так, например, в твердом состоянии литий,

натрий, калий, рубидий, цезий, молибден, вольфрам имеют объемноцентрированную кубическую решетку; алюминий, кальций, медь, серебро, золото, платина — гранецентрированную, а бериллий, магний, цирконий, гафний, осмий — гексагональную.

Однако для некоторых металлов при различных температурах или давлениях устойчивыми являются различные кристаллические решетки. Например, существуют железо с объемноцентрированной и гранецентрированной кубическими решетками, кобальт с гранецентрированной кубической и гексагональной решетками. В различных решетках кристаллизуются также олово, марганец, титан и некоторые другие металлы.

Свойство некоторых веществ существовать в нескольких кристаллических формах, отличающихся по симметрии структуры и свойствам, называется *полиморфизмом*. Каждая из этих форм, стабильная в определенной области температур и давлений, называется *полиморфной модификацией*. Относительная устойчивость полиморфных модификаций определяется их свободной энергией и внешними условиями. Изменения внешних условий, то есть температуры или давления, могут вызвать *полиморфные превращения*. Полиморфизм чистых элементов принято называть *аллотропией*.

Таблица 2.2. Аллотропические формы металлов

Металл	Аллотропическая форма	Интервал температур	Кристаллическая решетка
Fe	α	< 911	ОЦК (к.ч.=8)
	γ	1392 — 1539 911 — 1392	ГЦК (к.ч.=12)
Co	α	< 450	Гексагональная (к.ч.=12)
	β	450 — 1480	ГЦК (к.ч.=12)
Sn	α	< 18	Решетка алмаза (к.ч.=4)
	β	18 — 232	Тетрагональная ОЦ (к.ч.=6)
Mn	α	< 700	Сложная кубическая
	β	700 — 1079	Сложная кубическая
	γ	1079 — 1143	Тетрагональная ГЦ
	δ	1143 — 1244	ОЦК (к.ч.=8)
Ti	α	< 882	Гексагональная (к.ч.=12)
	β	882 — 1660	ОЦК (к.ч.=8)
Zr	α	< 867	Гексагональная (к.ч.=12)
	β	867 — 1860	ОЦК (к.ч.=8)
U	α	< 668	Орторомбическая
	β	668 — 720	Тетрагональная
	γ	720 — 1132	ОЦК (к.ч.=8)

Небольшие изменения давления, которые могут возникать на практике, обычно не приводят к полиморфным превращениям металлов. Поэтому для

практического металловедения важна главным образом температурная аллотропия.

В табл.2.2 показан интервал температур существования различных аллотропических форм некоторых, имеющих практическое значение металлов, у которых обнаружена температурная аллотропия.

Аллотропические формы обозначаются греческими буквами α , β , γ , δ и так далее, которые в виде индексов добавляют к символу, обозначающему элемент. Аллотропическая форма металла М, существующая при самой низкой температуре, обозначается через α -М, следующая — β -М и так далее.

Переход из одной аллотропической формы в другую при нагреве чистого металла сопровождается поглощением скрытой теплоты превращения и происходит при постоянной температуре. При охлаждении, наоборот, тепло выделяется и теоретически аллотропический переход должен проходить при такой же температуре, как и при нагреве, но практически процесс идет при более низкой температуре вследствие явления переохлаждения. На кривых охлаждения или нагрева в координатах "температура" — "время" превращение отмечается горизонтальным участком (рис.2.11), причем наблюдается гистерезис аллотропического превращения, то есть разное положение участков переходов $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ относительно оси температур.

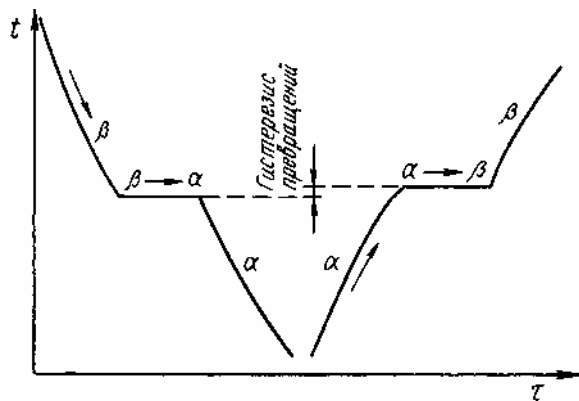


Рис.2.11. Кривые охлаждения и нагрева металла, имеющего аллотропические превращения

Явление полиморфизма основано на законе об устойчивости состояния с наименьшей свободной энергией. Свободная энергия термодинамической системы зависит от температуры, поэтому в одном интервале температур более устойчивой является α -модификация, в другом — β -модификация и так далее. Температура, при которой осуществляется переход из одной модификации в другую, называется *температурой полиморфного или аллотропического превращения*. Например, железо имеет две температуры аллотропического превращения: 911 и 1392°C.

Новые аллотропические формы образуются в результате зарождения центров и роста кристаллов аналогично кристаллизации из жидкого состояния. Кривые зависимости *с.к.* и *ч.ц.* от степени переохлаждения для аллотропического превращения имеют тот же вид, что и для кристаллизации из жидкого состояния (рис.2.7).

Следует отметить большую склонность металлов и сплавов к переохлаждению при полиморфных превращениях в твердом состоянии. В качестве общей закономерности можно указать, что высокотемпературная модификация, как правило, имеет более простое кристаллическое строение и более высокую пластичность. Аллотропические превращения различных металлов имеют свои особенности.

2.6.2. Аллотропия олова

Олово существует в двух модификациях. Ниже $+18^{\circ}\text{C}$ устойчиво так называемое серое α -олово, выше этой температуры — обыкновенное белое β -олово. Серое олово представляет собой серый порошок, не обладающий металлическими свойствами. При охлаждении на белом олове появляется серое олово в виде отдельных бугорков на поверхности, а затем с течением времени слиток рассыпается в порошок — это явление называется "оловянная чума". Решетка белого олова с координационным числом к.ч. = 6 в полтора раза компактнее решетки серого олова, имеющего решетку алмаза с к.ч. = 4, поэтому превращение белого олова в серое сопровождается увеличением объема примерно на 25 %. Хотя температура аллотропического равновесия $\alpha\text{-Sn} \leftrightarrow \beta\text{-Sn}$ равна $+18^{\circ}\text{C}$, превращение при этой и немного более низкой температуре происходит с весьма малой скоростью. Только при степени переохлаждения $n = 50^{\circ}\text{C}$, то есть при -32°C , достигается максимальное значение скорости превращения порядка 0,004 мм/час. Ввиду столь малой скорости превращения β -олово весьма склонно к переохлаждению и сравнительно длительное время может сохраняться при температурах ниже 18°C .

2.6.3. Аллотропия железа

Ниже 911°C железо существует в форме $\alpha\text{-Fe}$ и имеет объемноцентрированную кубическую решетку. Выше 911°C $\alpha\text{-Fe}$ переходит в $\gamma\text{-Fe}$ с гранецентрированной кубической решеткой, которая при 1392°C вновь превращается в объемноцентрированную кубическую решетку $\delta\text{-Fe}$ (рис.2.12).

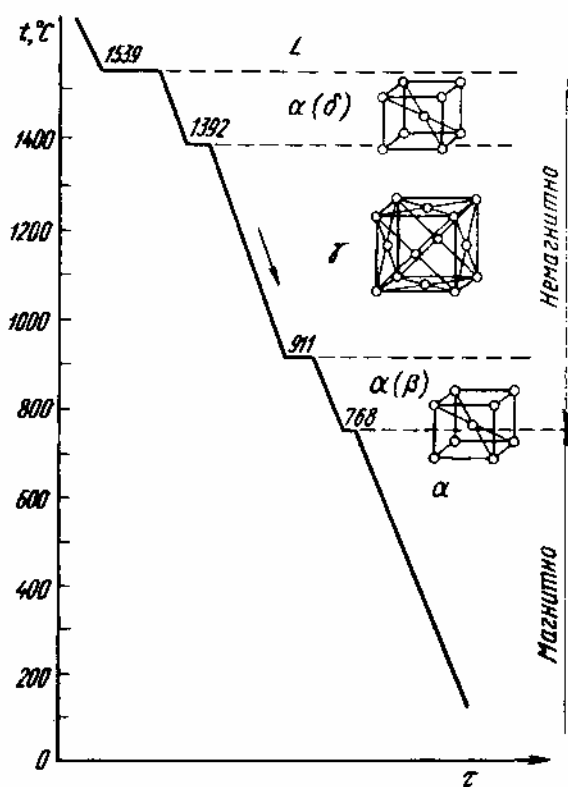


Рис.2.12. Кривая охлаждения железа

Таким образом, у железа объемноцентрированная кубическая решетка устойчива в двух интервалах температур, поэтому высокотемпературную модификацию иногда обозначают как $\alpha\text{-Fe}$. Превращение $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ сопровождается уменьшением координационного числа кристаллической решетки и уменьшением коэффициента компактности. Если бы это уменьшение не компенсировалось в значительной степени уменьшением атомного радиуса железа, то увеличение его объема при превращении достигало бы 9 %. На самом деле благодаря уменьшению атомного радиуса объем железа увеличивается в процессе аллотропического только на 1 %. Следует отметить, что напряжения в структуре, вызванные даже этим незначительным увеличением объема, имеют большое значение.

2.6.4. Магнитные превращения в металлах

Известно, что *ферромагнетики*, к которым среди чистых металлов относятся железо, кобальт и никель, испытывают превращение из ферромагнитного в парамагнитное состояние при *температуре Кюри*. Магнитный фазовый переход, также как и аллотропический сопровождается выделением или поглощением тепла, и поэтому на кривых охлаждения и нагрева наблюдается горизонтальный участок.

Как видно из рис.2.12 при температуре Кюри равной 768°C на кривой охлаждения железа наблюдается горизонтальный участок, который не связан с перестройкой кристаллической решетки. Низкотемпературную аллотропическую модификацию железа в парамагнитном состоянии часто обозначают как β -Fe.

Магнитные превращения имеют ряд особенностей, отличающих его от аллотропических превращений. Во-первых, магнитные свойства постепенно падают по мере приближения к точке Кюри, и эта точка не отвечает скачкообразному изменению свойств. Во-вторых, магнитное превращение не имеет температурного гистерезиса, увеличение скорости охлаждения не снижает температуры превращения. В-третьих, механические и некоторые физические свойства при превращении не изменяются, изменяются многие электрические, магнитные и тепловые свойства. Наконец, в-четвертых, самое важное отличие — магнитное превращение не сопровождается перекристаллизацией, то есть образованием новых зерен и изменением кристаллической решетки.

Эти особенности существенно отличают магнитное превращение от аллотропического, поскольку типичными для аллотропического превращения являются изменение кристаллической решетки, перекристаллизация и тепловой гистерезис превращения.

Согласно современным представлениям ферромагнитные свойства веществ связаны с наличием в них особой формы кулоновского взаимодействия электронов, называемого *обменным взаимодействием*. Переход ферромагнетика в парамагнитное состояние происходит выше точки Кюри, когда обменное взаимодействие разрушается из-за высокой тепловой энергии атомов.

2.7. Закалка из жидкого состояния. Аморфное состояние металлов

Зависимость скорости роста кристаллов (*с.к.*) и зарождения центров (*ч.ц.*) (рис.2.7) показывает, что если достичь переохлаждения, при котором становятся равными нулю, то можно переохлажденную загустевшую жидкость. Такое состояние называется *аморфным*, характеризуется отсутствием кристаллического строения и точки плавления, типичным примером аморфного вещества является стекло. Долгое время считалось, что для металлов получение аморфного состояния невозможно, так как их расплавы мало склонны к переохлаждению ввиду быстрого роста обоих параметров кристаллизации: *ч.ц.* и *с.к.*

Однако в последние годы разработаны методы получения очень высоких скоростей охлаждения расплава. К таким методам можно отнести распыление жидкого металла в охлажденный или жидкий инертный газ, прокатку тонких

струй расплава на быстровращающемся металлическом барабане или между валами. Достигаемые при этом скорости охлаждения оцениваются величиной $10^6\text{--}10^7\text{°C}\cdot\text{с}^{-1}$, а твердый металл представляет собой мелкие сферические гранулы, тонкие ленты или частицы чешуйчатой формы. Теоретически считается, что если будут реализованы способы охлаждения со скоростью $10^9\text{--}10^{10}\text{°C}\cdot\text{с}^{-1}$, то любой металл можно получить в аморфном состоянии.

При достигнутых в настоящее время скоростях охлаждения полностью аморфное состояние получено в основном на сплавах, содержащих так называемые *аморфизирующие* элементы: бор, кремний и некоторые другие. Наиболее склонный к получению аморфного состояния — сплав палладия с кремнием, для получения аморфного состояния этого состояния, достаточна скорость охлаждения $10^3\text{°C}\cdot\text{с}^{-1}$.

Сплавы в аморфном состоянии обладают высокой твердостью, изотропностью свойств, а также многими уникальными физическими свойствами, в том числе и магнитными. Это обстоятельство позволяет эффективно использовать аморфные материалы, но пока только в приборостроении, поскольку особенности получения аморфного состояния не позволяют получать изделия больших размеров.

Естественно, что аморфное состояние металлов неустойчиво и нагрев, когда тепловая подвижность атомов достигает определенного предела, приводит к образованию кристаллов. Варьируя температуру и длительность воздействия можно получать сплавы с уникальными свойствами, так в их структуре присутствует смесь аморфной основы и выделившихся кристаллов.

Глава 3. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. НАКЛЕП И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Из всех физических свойств, которыми обладают различные по своей природе материалы, механические свойства с практической точки зрения в большинстве случаев являются важнейшими. Все наиболее ответственные детали и изделия изготавливают из металлов, чтобы обеспечить им необходимую надежность.

Известно, что для металлов характерна металлическая связь, когда в узлах кристаллической решетки расположены положительно заряженные ионы, окруженные электронным газом. Металлическая связь не является жесткой. Для всех неметаллов характерна ионная или ковалентная связь. Эти виды связи жесткие, так как они обусловлены электростатическим притяжением двух разноименно заряженных ионов.

Наличие металлической связи придает металлу способность к пластической деформации и к самоупрочнению в результате пластической деформации. Если внутри материала есть дефект или форма детали такова, что имеются области с высокими механическими напряжениями, то в этих местах изделий при эксплуатации может возникнуть трещина. Если изделие изготовлено из металла, то процесс образования трещины затруднен. Так как пластичность металла высока, то в устье трещины металл пластически деформируется, упрочняется и процесс разрушения приостанавливается. У неметаллов этого не наблюдается, так как у них нет пластической деформации и самоупрочнения, в результате, как только в устье трещины напряжения превзойдут некоторую величину, произойдет разрушение детали.

Способностью к пластической деформации и одновременному самоупрочнению обусловлено то, что металлы в силу своей природы являются надежными конструкционными материалами.

3.1. Прочность металлов. Упругая и пластическая деформация

3.1.1. Механические характеристики металлов

Известно, что приложение к материалу внешнего механического напряжения вызывает деформацию. Деформация может быть *упругой*, исчезающей после снятия нагрузки, и *пластической*, остающейся после снятия нагрузки. Даже самые малые приложенные напряжения вызывают деформацию, причем начальные деформации всегда являются упругими и величина их находится в прямо пропорциональной зависимости от напряжения.

Упругая и пластическая деформации имеют глубокое физическое различие. При упругом деформировании под действием внешней силы изменяется расстояние между атомами в кристаллической решетке. Снятие нагрузки устраняет причину, вызвавшую изменение межатомного расстояния, атомы становятся на прежние места, и деформация исчезает.

Пластическая деформация представляет собой значительно более сложный процесс. При пластическом деформировании одна часть кристалла перемеща-

ется по отношению к другой, если нагрузку снять, то перемещенная часть кристалла не возвратится на прежнее место и деформация сохранится. Кроме того, пластическое деформирование сопровождается дроблением блоков мозаики внутри зерен, а при значительных степенях деформации наблюдается также заметное изменение формы зерен, их расположения в пространстве, причем между зернами, а иногда и внутри зерен, могут возникать пустоты.

При изучении механических свойств металлов строят так называемые *кривые деформации*, то есть зависимости между приложенным внешним напряжением σ и вызванной им относительной деформацией ϵ .

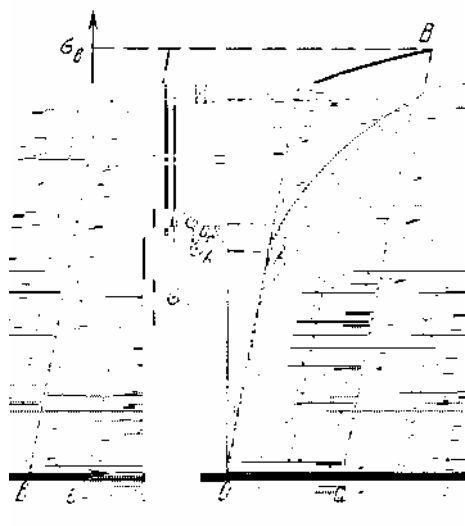


Рис.3.1. Кривая деформации

На кривой OAB , представленной рис.3.1, упругая деформация характеризуется линией OA и ее продолжением (штриховая линия). Выше точки A нарушается пропорциональность между напряжением и деформацией, напряжение вызывает уже не только упругую, но и пластическую деформацию. Величина остаточной деформации равна горизонтальному отрезку от штриховой линии до кривой AB .

По экспериментально построенной кривой деформации можно определить все основные механические свойства металла.

1) Наклон прямой OA показывает *жесткость* металла, или характеристику того, как внешняя нагрузка изменяет межатомные расстояния, что в первом приближении характеризует силы межатомного притяжения. Тангенс угла наклона прямой OA пропорционален *модулю упругости* (E), который численно равен отношению внешнего напряжения к относительной упругой деформации ($E = \sigma/\epsilon$).

2) Напряжение σ_A соответствует моменту появления пластической деформации и называется *пределом упругости*. Чем точнее метод измерения деформации, тем ниже лежит точка A , поэтому в технических измерениях принята характеристика, именуемая *пределом текучести* $\sigma_{0,2}$ — это напряжение, вызывающее остаточную деформацию, равную 0,2 % от размера образца.

3) Величина σ_B соответствует максимальному напряжению при растяжении, которое выдерживает материал без разрушения, и называется *пределом прочности*. Величина пластической деформации, предшествующая разрушению и определяемая как относительное изменение длины или поперечного сечения — так называемое *относительное удлинение* δ или *относительное сужение* ψ — характеризует *пластичность* металла.

4) Площадь под кривой OAB пропорциональна работе, которую надо затратить, чтобы разрушить металл. Этот показатель характеризует *вязкость* металла.

Кривая деформации зависит от многих факторов: природы испытуемого материала, напряженного состояния, скорости и температуры испытания и других. Некоторые типичные виды кривых деформации для растяжения представ-

лены на рис.3.2. Анализируя вид кривых, можно получить много полезной информации о механических свойствах металла.

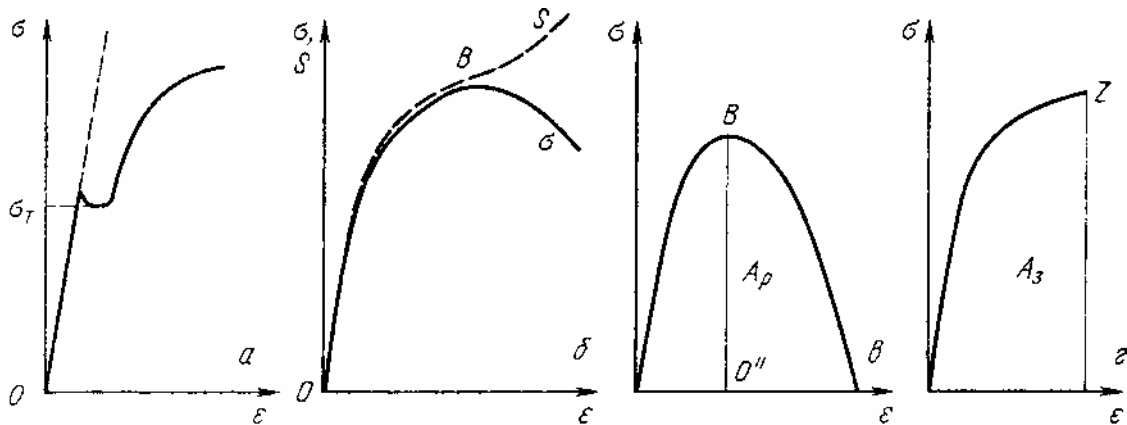


Рис.3.2. Типичные кривые деформации

Для некоторых мягких металлов характерно наличие на кривой деформации *площадки* или *зуба текучести* (рис.3.2а). Различают *физический* σ_T , когда есть площадка, и *условный* $\sigma_{0,2}$, когда ее нет, предел текучести.

При испытании стержней из пластичных материалов на растяжение в них обычно появляется местное сужение, так называемая *шейка*. Кривые деформации для таких случаев приведены на рис.3.2б,в. Экстремальный вид кривых связан с тем, что образование шейки приводит к уменьшению условного напряжения $\sigma = F/S_0$, где S_0 - первоначальная площадь поперечного сечения образца (на рис.3.2б — сплошная линия), но к росту действительного напряжения $S = F/S_X$, где S_X - поперечное сечение образца в данный момент (штриховая линия). Максимальная точка B на экстремальной кривой деформации совпадает с пределом прочности образца.

Всю кривую деформации можно разделить на два участка, разделенные точкой B (рис.3.2в), которая характеризует момент появления трещины, способной развиваться, что приведет к разрушению образца, то есть разделению его на две части.

Площадь под кривой "напряжение" — "деформация" пропорциональна работе разрушения. Если из точки B опустить вертикаль, то левая часть этой площади пропорциональна работе, которая была необходима для зарождения трещины (*работа зарождения трещины* — A_3), а правая часть — работе, необходимой для распространения трещины на все сечение (*работа распространения трещины*). Таким образом, вся затраченная работа $A = A_3 + A_p$.

В поведении металла после точки B возможны два принципиально различных случая. Если после зарождения трещины ее распространение требует некоторой работы, такое разрушение называется *вязким*, характеризуемое определенным видом излома и $A_p \gg 0$ (рис.3.2в). Если же в точке B наблюдается срыв кривой, то $A_p \approx 0$ (рис.3.2в) и разрушение является *хрупким*. Возможен также промежуточный случай разрушения — вначале вязкое, а потом хрупкое разрушение.

Необходимо отметить, что на практике по кривой деформации определяют только прочностные характеристики σ_B и $\sigma_{0,2}$. Модуль нормальной упругости (тангенс наклона прямой OA) на экспериментальной кривой деформации значительно меньше действительного, так как диаграммный аппарат фиксирует и упругую деформацию частей машины. Чтобы определить модуль упругости, на испытуемый образец навешивают тензометры, позволяющие определить малые величины деформаций, и тем самым точно построить участок OA . Деформационные характеристики δ и ψ по той же причине определяют также не по диаграмме, а измерением образца до и после испытания. По ряду причин площадь под кривой деформации количественно не точно определяет работу разрушения, и при испытаниях на растяжение ее не подсчитывают. Работу разрушения, в том числе и ее составляющие — работу зарождения и распространения трещины, определяют испытанием на изгиб обычно ударом надрезанных образцов.

К механическим характеристикам также относится твердость материала. Под *твердостью* материала понимается сопротивление проникновению в него стороннего тела, то есть, по сути, твердость тоже характеризует сопротивление деформации. Существует много практических методов определения твердости. Наиболее распространенным является метод Бринелля, когда в испытуемое тело под действием силы P внедряется шарик диаметром D . Число твердости по Бринеллю HB равно нагрузке P , деленной на площадь сферической поверхности отпечатка с диаметром d . В методе Роквелла индентором служит алмазный конус, в методе Виккерса — алмазная пирамидка.

3.1.2. Механизмы упругой и пластической деформации

Рассмотрим физические механизмы упругой и пластической деформации металлов. Механизм упругой деформации заключается в изменении расстояния между атомами под действием внешних сил. Очевидно, что если исключить причины, вызывающие смещение атомов, то есть внешнюю нагрузку, то они возвратятся на прежние места — упругая деформация не вызывает никаких остаточных изменений в материале. Чем меньшую деформацию вызывает напряжение, тем жестче материал.

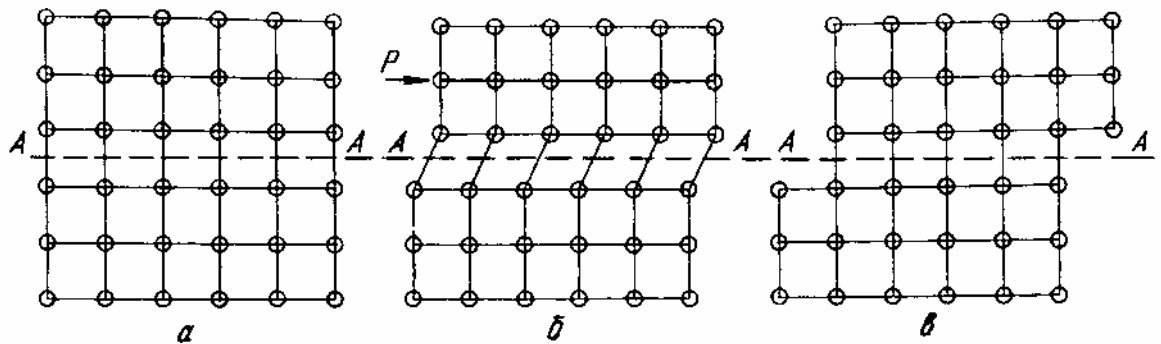
Характеристикой жесткости материала является модуль упругости. Различают два вида модуля упругости: *модуль нормальной упругости* E (модуль Юнга) и *модуль касательной упругости* G (модуль Гука). В первом случае внешние силы стремятся оторвать атомные плоскости друг от друга, во втором — сдвинуть. Обычно модуль Юнга в 2,5-3 раза больше модуля Гука, в частности, для железа $E = 2 \cdot 10^5$ МПа, а $G = 0,8 \cdot 10^5$ МПа.

Значения модулей упругости определяются силами межатомного взаимодействия и являются константами материала. Например, модуль нормальной упругости для алюминия $0,8 \cdot 10^5$ МПа, молибдена $3 \cdot 10^5$ МПа. Наименее жестким материалом является резина $E = 0,00007 \cdot 10^5$ МПа, а наиболее жестким — алмаз $E = 12 \cdot 10^5$ МПа.

Модуль упругости является неструктурночувствительной механической характеристикой, то есть термическая обработка или другие способы измене-

ния структуры металла практически не изменяют модуля упругости. Вместе с тем модуль упругости зависит от температуры: при ее повышении увеличиваются межатомные расстояния, и снижается модуль упругости. Подчеркнем, что все остальные механические характеристики, кроме модуля упругости, являются структурночувствительными и изменяются в зависимости от термической обработки в весьма широких пределах.

Пластическое деформирование представляет собой процесс сдвига одной части кристалла по отношению к другой его части. Естественно предположить, что этот процесс протекает так, как показано на рис.3.3, то есть все атомы части кристалла выше плоскости скольжения AA смещаются одновременно под действием силы P и из положения a последовательно переходят в положения b и $в$.



Ри.3.3. Схема пластического сдвига в идеальной кристаллической решетке

Внешнее усилие $\sigma_{сд}$, которое надо приложить, чтобы осуществить такой сдвиг, можно теоретически подсчитать. Такой расчет был сделан Я.И. Френкелем, и полученная им формула имеет вид:

$$\sigma_{сд} = \frac{a}{b} \frac{G}{2\pi},$$

где G - модуль сдвига, a — межатомное расстояние в направлении скольжения AA , b - межплоскостное расстояние.

Для плотных металлических решеток дробь a/b близка к единице, отсюда теоретическое усилие, необходимое для осуществления сдвига при пластической деформации примерно в 6 раз меньше модуля сдвига. Обычно теоретическую прочность принимают равной 1/10 модуля Юнга.

Для железа теоретический предел прочности равен 13000 МПа, тогда как в действительности для мягкого железа составляет примерно 150 МПа, то есть в 100 раз меньше. Это различие настолько значительно, что вначале уравнение Френкеля для теоретической прочности считалось ошибочными. Объяснить различие между теоретической и фактической прочностью металлов удалось после того, как были открыты дислокации и разработана теория дислокационной структуры реальных кристаллов.

Теория дислокаций, объяснившая причину низкой прочности реальных металлов, достигла полного признания, когда удалось получить бездислокационные кристаллы очень малого диаметра, порядка одного микрона, длиной в

несколько миллиметров, так называемые "усы". Экспериментально было установлено, что прочность таких бездислокационных кристаллов близка к теоретической.

Рассмотрим дислокационный механизм пластической деформации. Упрощенная схема процесса сдвига с участием дислокации представлена на рис.3.4. Под действием силы P дислокация перемещается вдоль плоскости скольжения AA до тех пор, пока не выйдет на поверхность кристалла, границу зерна или блока мозаики и исчезнет, как это показано на рис.3.5в. Такой процесс происходит гораздо легче, то есть при значительно меньшем внешнем напряжении, чем одновременный сдвиг всех атомов в плоскости AA и фактически только так и осуществляется пластическая деформация в металлах.

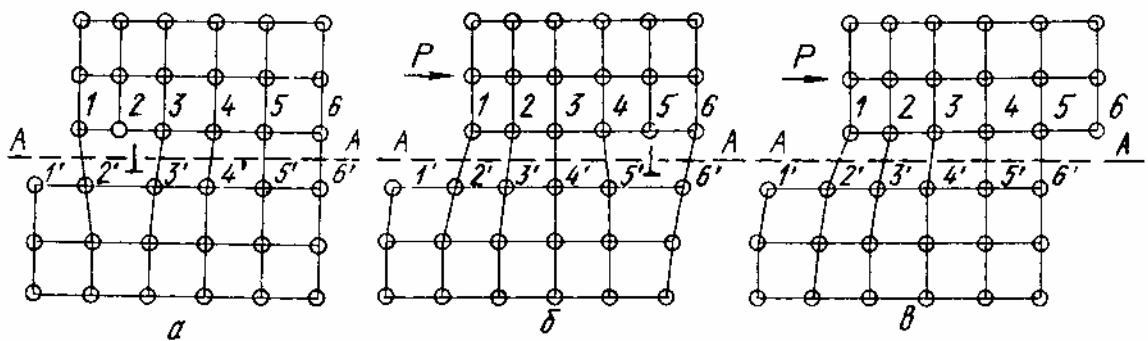


Рис.3.4. Дислокационная схема пластического сдвига

Из рассмотренной схемы пластической деформации очевидно, что процесс сдвига в кристалле происходит тем легче, чем больше плотность дислокаций в металле. В бездислокационном металле пластическая деформация возможна только за счет одновременного смещения одной части кристалла относительно другой вдоль плоскости AA или за счет предварительного зарождения дислокаций под действием упругой деформации. Для бездислокационного металла, когда под действием напряжений дислокации не зарождаются, прочность практически равна теоретической, такой случай реализуется в металлических "усах".

Существует и другое явление, способствующее упрочнению металлов. Установлено, что реальная прочность металлов падает с увеличением числа дислокаций только вначале, достигнув минимального значения при некоторой плотности дислокаций, реальная прочность вновь начинает возрастать. Такого рода зависимость между реальной прочностью и плотностью дислокаций схематично представлена на рис.3.5. Повышение реальной прочности с возрастанием плотности дислокаций объясняется тем, что при этом возникает сетка не параллельных друг другу дислокаций, как правило, закрепленная на структурных дефектах иного рода. Из-за взаимодействия дислокаций сетки друг с другом движение их под действием внешних напряжений затруднено, и в результате реальная прочность металла повышается.

Давно известны практические способы упрочнения металлов, обусловленные увеличением полезной плотности дислокаций: механический наклеп, измельчение зерна и блоков мозаики, термическая обработка и так далее. Кроме

того, известны методы легирования, то есть введения в решетку металла небольшого количества атомов другого элемента. В этом случае появляются всякого рода искажения кристаллической решетки, которые также являются препятствиями для свободного перемещения дислокаций. К этой группе методов относятся также различные способы создания структур сплавов с так называемыми упрочняющими фазами, выделения которых имеют малые размеры и равномерно распределены по объему слитка.

Однако во всех случаях реальная прочность металлов не достигает теоретического значения, что связано с наличием в реальном кристалле определенной плотности дислокаций. Следовательно, дислокационная структура реального металлического кристалла с одной стороны является причиной более низкой его прочности по сравнению с теоретической, и с другой стороны одновременно придает металлу способность пластически деформироваться.

Как известно, с практической точки зрения способность реального металла пластически деформироваться является его важнейшим и полезнейшим свойством. Это свойство используют при различных технологических процессах: при протяжке проволоки, операциях гибки, вытяжки, штамповки и так далее. Большое значение оно имеет и для обеспечения конструктивной прочности или надежности металлических конструкций, деталей машин и других изделий из металла. Опыт показывает, что если металл находится в хрупком состоянии, то есть его способность к пластическому деформированию низка, то он в изделиях склонен к внезапным хрупким разрушениям, которые часто происходят даже при пониженных нагрузках на изделие.

3.1.3. Явление сверхпластичности

В 1934 г. английский ученый Д. Пирсон обнаружил способность некоторых легкоплавких цветных металлов в некоторых условиях значительно деформироваться, например, был получен образец, который удлинился при растяжении в 20 раз. В настоящее время обнаружено большое количество сплавов обладающих огромной пластичностью, типичным примером являются сплавы цинка и алюминия. Способность металла к значительной равномерной деформации без деформационного упрочнения называется *сверхпластичностью*.

В общем случае можно предположить, что при создании определенных условий большинство сплавов можно продеформировать на значительную величину. В обычных условиях явление сверхпластичности не наблюдается по двум

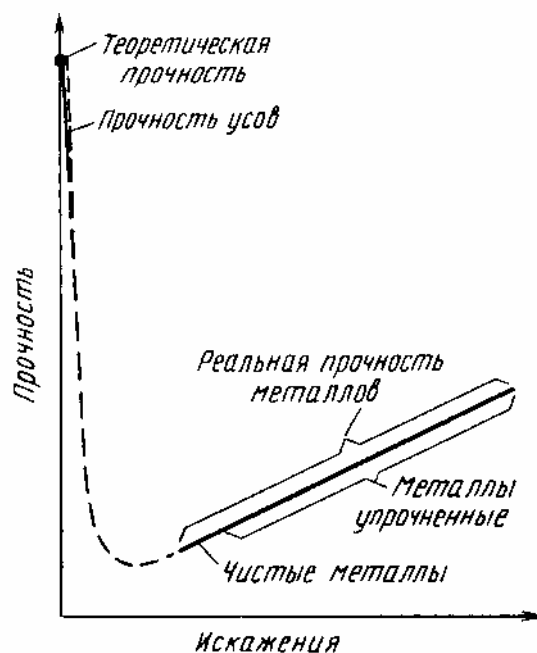


Рис.3.5. Зависимость прочности металлов от искажений решетки

причинам. Во-первых, в процессе деформации металл упрочняется за счет размножения дислокаций и теряет способность пластически деформироваться, во-вторых, например, при растяжении образца при температуре выше температуры рекристаллизации образуется шейка и происходит разделение образца.

Различают несколько механизмов сверхпластичности:

1) *Мелкозеренная сверхпластичность* проявляется при повышенных температурах, нее ниже $0,47 T_{пл}$, очень мелком зерне, диаметром менее 3–5 мкм, и малой скорости деформирования 10^{-3} – 10^{-4} с $^{-1}$. В этом случае не наблюдается сдвиговой деформации, при которой металл наклепывается, а зерна как бы перекатываются, меняются своими соседями и не изменяют свою форму. Конечно, в действительности часто наблюдается слабое упрочнение и небольшое изменение формы зерен. Если бы этого не было, то деформация при сверхпластичности была бы бесконечной величины.

2) *Субкритическая сверхпластичность* имеет место при температурах немного ниже температуры фазовых превращений и при определенной исходной структуре. Показано, что при нагревании перед фазовым превращением или плавлением происходят значительные изменения свойств, без изменения структуры, например, модуль нормальной упругости снижается в 2–3 раза.

3) *Мартенситная сверхпластичность* наблюдается при так называемом мартенситном превращении в стали.

4) *Рекристаллизационная сверхпластичность*. Выше температуры рекристаллизации упрочнение не возникает, но степень деформации ограничивается развивающейся деструкцией и локализацией деформации. Однако, если лишь незначительно превзойти температуру рекристаллизации и деформировать медленно, то образование шейки и пор не наблюдается также, как и деформационного упрочнения, поэтому в этих условиях возможна значительная деформация.

3.2. Механизмы разрушения

Для металла, как конструкционного материала, требуется не только высокое сопротивление деформации упругой, характеризуемой модулями E и G , пластической — пределами $\sigma_{0,2}$ и σ_B , но и высокое сопротивление разрушению.

Обычно сопротивление деформации объединяют в общее понятие — *прочность*, а сопротивление разрушению — *надежность*. Если разрушение происходит не за один, а за многие акты нагружения, причем за каждый акт происходит микроразрушение, то это характеризуется *долговечностью* материала. К процессам постепенного разрушения относятся износ, усталость, коррозия, ползучесть и другие. Очевидно, высококачественный конструкционный материал должен быть одновременно прочным, надежным и долговечным.

Рассмотрим, как происходит процесс разрушения металла. Если материал пластичен, то превышение определенного уровня напряжения приводит в движение дислокации, которые скапливаются у непреодолимых препятствий, таких как включения, границы зерен и другие. При большом скоплении дислокаций эти зоны вообще становятся неспособными к пластическому деформированию.

нию, и дальнейший рост напряжений ведет к образованию микротрещин. Можно констатировать, что дефекты строения и поры являются концентраторами напряжений, то есть по краям дефекта напряжения могут значительно отличаться от среднего. Установлено, что концентрация напряжения K тем больше, чем острее дефект и больше его длина, что выражается формулой:

$$K = 2 \sqrt{l/r} ,$$

где l — длина дефекта, r — радиус закругления в вершине дефекта.

Не только внутренние дефекты, но и поверхностные, в том числе надрезы разной длины l и остроты r способствуют концентрации напряжений.

Когда трещина очень острая, величина r может быть очень малой, но не менее диаметра атома. Надо полагать, что минимальный радиус трещин составляет примерно 10 нм. Отсюда для предельно острой трещины величина K составляет:

K	600	200	60
l , мм	1	0,1	0,01

Таким образом, если предельно острая трещина доросла до 1 мм, то в ее вершине напряжение в 600 раз больше среднего. Если принять теоретическую прочность на отрыв $\sigma_{теор} = E/10 = 21000$ МПа, то при среднем напряжении всего 100 МПа в устье трещины $l = 0,1$ мм возникает напряжение, равное теоретической прочности, и разрушение произойдет путем отрыва одних слоев атомов от других. Начавшийся лавинный процесс разрушения будет протекать до тех пор, пока трещина не разделит металл на два куска, так как по мере роста длины трещины требуется все меньшее и меньшее напряжение, что следует из приведенного выше уравнения. Итак, разрушение происходит путем образования трещины и ее роста до критической величины, при которой в устье трещины напряжение достигает значения теоретической прочности.

Описанный механизм характеризует так называемое *хрупкое разрушение*. Хрупкому разрушению предшествует пластическая деформация до достижения трещины критического размера и затем хрупкое бездислокационное разрушение. Начавшееся хрупкое разрушение является самопроизвольным процессом, накопленная в системе энергия поддерживает процесс лавинообразного хрупкого разрушения, затрата энергии на образование новых поверхностей меньше, чем освобождающаяся при этом упругая энергия. Установлено, что существует некоторая первая критическая длина трещины $l_э$, рост которой происходит самопроизвольно и сопровождается уменьшением энергии в системе. Для того чтобы трещина двигалась, кроме условия уменьшения энергии в системе, требуется и достижение определенного напряжения в устье трещины, что достигается при втором критическом ее размере — l_c . Ввиду того, что в металлах трещина не предельно остра, определяет хрупкую прочность вторая критическая длина дефекта. В металлах $l_c > l_э$, а, например, для стекла $l_c = l_э$ или их разница невелика. Приведенные соотношения количественно характеризуют разницу хрупкого разрушения стекла и металла.

Важным механизмом хрупкого разрушения металлов, является достижение в устье трещины напряжения, равного теоретической прочности. Это условие будет выполнено, если по мере развития трещины последняя будет оставаться острой. Если трещина будет раскрываться и радиус в ее вершине увеличиваться, то есть не только l , но и r будет расти, то дробь l/r , будет уменьшаться, то есть для движения трещины будет требоваться все большее и большее напряжение. В этом случае трещина так и не достигнет критического размера, хотя может распространиться на все сечение образца. Такое разрушение является *вязким*.

Рассмотрим основные показатели, которые позволяют отнести разрушение к хрупкому или вязкому типу.

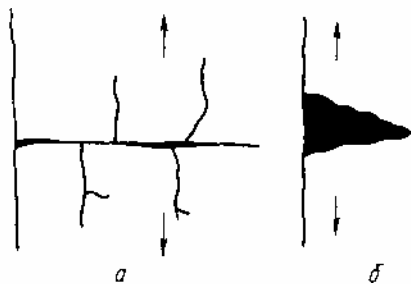


Рис.3.6. Хрупкая (а) и вязкая (б) трещины

Для хрупкого разрушения типична острая (рис.3.6а), часто ветвящаяся трещина, большая скорость ее распространения, равная примерно 0,1—0,7 от скорости звука, и отсутствие пластической деформации при ее распространении. Трещина движется за счет накопленной упругой энергии.

Для вязкого разрушения характерна тупая, раскрывающаяся трещина (рис.3.7б), малая скорость ее распространения и значительная пласти-

ческая деформация металла при ее продвижении.

Вид разрушения - вязкий или хрупкий определяют в результате изучения изломов материала, этот раздел металлографии называется *фрактографией*. При электронно-микроскопическом исследовании вязкое разрушение характеризуется ямочным строением излома (рис.3.7).



Рис.3.7. Схемы вязкого (а) и хрупкого (б) разрушений

Ямки в изломе — результат пластической деформации, вызванной движением тупой трещины. Хрупкое разрушение характеризуется наличием плоских участков в изломе, которые указывают на отрыв одной части кристалла от другой.

На практике в металле не бывает ни чисто вязкого, ни чисто хрупкого разрушения. В первом можно найти следы хрупкости: вязкое разрушение происходит путем образования пор, перемычки же между ними могут разрушаться путем отрыва, то есть хрупко (рис.3.7б), а во втором — следы пластической деформации, перескок излома с одной кристаллической плоскости в другую (рис.3.7а). Поэтому когда говорят о вязком или хрупком разрушении металла, это означает, что явно превалирует один из двух описанных механизмов. Методом фрактографии можно определить долю того и другого вида разрушения. Например, если ямки в изломе составляют 30 %, то это обозначается как 30 % В и означает, что 30 % сечения разрушилось вязко, а 70 % — хрупко.

Вид разрушения зависит от многих факторов - состава металла, его структурного состояния, условий нагружения и особенно от температуры. Для многих металлов, в первую очередь имеющих объемноцентрированную кубиче-

скую или гексагональную решетку, при определенных температурах изменяется механизм разрушения, вязкое разрушение при высокой температуре сменяется хрупким. Температурный интервал изменения характера разрушения называется *порогом хладноломкости*. Порог хладноломкости, очевидно, характеризуется двумя температурами: T_B — выше этой температуры излом полностью вязкий и работа распространения трещины $A_P > 0$, и T_H — ниже этой температуры излом полностью хрупкий и $A_P = 0$. Часто порог хладноломкости характеризуют одной цифрой — указывают середину порога T_{50} — температуру, при которой 50 % излома вязкая или величина A_P уменьшилась в два раза. Эта температура называется *температурой полухрупкости*.

Положение порога хладноломкости зависит от многих факторов:

1) Структуры и размера зерна. В частности, измельчение зерна понижает порог хладноломкости.

2) Составы металла. Вредное влияние имеют многие загрязняющие металл примеси.

3) Скорости деформации. Увеличение скорости деформации повышает порог хладноломкости.

4) Размеров образца. Чем больше сечение образца, тем выше порог хладноломкости.

Надежным конструкционным материалом является такой, в котором работа распространения трещины не равна нулю. Поэтому в ответственных случаях эксплуатировать металл при температуре ниже T_H нельзя, лучше всего применять материал, у которого T_B лежит ниже температуры эксплуатации. Во многих случаях допустимо некоторое количество хрупкой составляющей в изломе, то есть температура эксплуатации не должна превышать T_{50} .

Разницу между температурой эксплуатации и температурой полухрупкости T_{50} называют *запасом вязкости*. Запас вязкости не может быть равным нулю, так как в процессе эксплуатации возможно появление обстоятельств, ухудшающих вязкость и повышающих порог хладноломкости, что приведет к охрупчиванию материала. В соответствии с этим, положение порога хладноломкости характеризует *сопротивление хрупкому разрушению*. Чем ниже положение порога, тем более надежен материал. Выше порога хладноломкости материал тоже может быть ненадежным, если мало абсолютное значение A_P . Поэтому надо стремиться к повышению этой величины, характеризующей *сопротивление вязкому разрушению*. В основном величина A_P зависит от уровня прочности, чем выше прочность, тем ниже A_P , хотя имеют значение и другие еще недостаточно точно установленные факторы.

В связи с этим создание материалов высокой прочности (высокие значения σ_B и $\sigma_{0,2}$) и одновременно высокой надежности (низкое положение T_{50} и большая величина A_P) является чрезвычайно сложной задачей.

Порог хладноломкости, работа зарождения и распространения трещины определяется посредством ударных испытаний, однако получаемые при этом цифры не могут быть использованы в прочностных расчетах. Зная их, можно сказать, какой материал лучше, какой надежнее при сравнении двух или более материалов, но нельзя по ним рассчитать деталь, установить ее размеры. В этом

заключается принципиальное отличие указанных характеристик от пределов текучести и прочности, которые экспериментально можно просто определить.

Однако задача создания характеристик не сплошного материала, используя которые можно производить расчеты на прочность, была в последнее время решена. Изучение процессов разрушения с широким математическим обобщением привело к созданию определенного научного направления — механики разрушения материалов.

3.3. Явление наклепа

Вернемся к рассмотрению зависимости между напряжением и деформацией (рис.3.1). Если нагрузка не превысила точки *A* — условного предела текучести, то после ее устранения изменений в металле не произойдет. Если нагрузка превысила предел текучести и напряжения, например, были равны σ_1 , то после снятия нагрузки останется деформация, равная *a*. Если затем опять нагружать металл, то способность его к пластической деформации уменьшится, предел текучести повысится до значения σ_1 . Чтобы вызвать пластическую деформацию, следует приложить большие напряжения, это означает, что металл стал прочнее. Упрочнение металла под действием пластической деформации называется *наклепом* или *нагартовкой*.

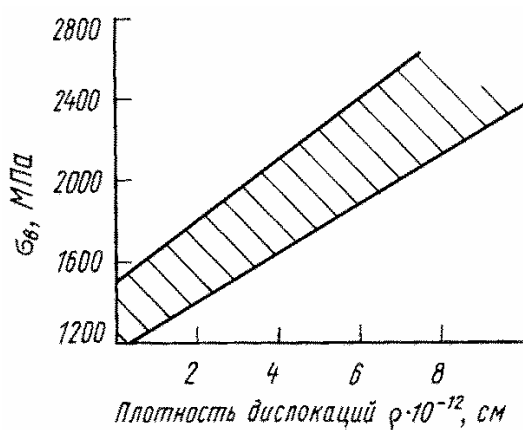


Рис.3.8. Зависимость прочности стали от плотности дислокаций

Рассмотрим физический механизм явления наклепа в металлах. Пластическая деформация осуществляется путем перемещения дислокаций, в результате их размножения плотность дислокаций повышается, что и приводит к упрочнению металла. На рис.3.8 показана зависимость предела прочности от плотности дислокаций в высокопрочной стали.

Структура пластически деформированного металла характеризуется не только искажением кристаллической решетки, но и определенной ориентировкой зерен — *текстурой*. Беспорядочно ориентированные кристаллы под действием деформации поворачиваются осями наибольшей прочности вдоль направления деформации. С увеличением деформации степень текстуры возрастает и при больших степенях деформации достигает 100 %, то есть все зерна оказываются одинаково ориентированными.

Следует отметить, что измельчения зерен в результате деформации не наблюдается. Зерна деформируются, сплющиваются и из равноосных превращаются в неравноосные, сохраняя при этом ту же площадь поперечного сечения.

При сильных деформациях в металле наблюдаются многочисленные сдвиги, которые протекают по дислокационному механизму и вызывают смещение одной части кристалла относительно другой. Наличие таких сдвигов зерен экс-

периментально можно наблюдать на металлографических шлифах металлов методами оптической металлографии.

Пластическое течение металла приводит к изменению его внутризеренной структуры, дробятся блоки мозаики с одновременным увеличением степени их разориентировки. Возрастает величина внутренних напряжений, ограниченных малыми объемами.

С увеличением деформации уменьшается плотность металла. На рис.3.9 приведены результаты опытов по определению плотности разорванного образца чистого железа. После разрыва в месте шейки (участок 9) деформация была максимальной, а у головки (участок 1) почти отсутствовала. По мере приближения к более деформированным участкам плотность уменьшается. Уменьшение плотности при большой степени пластической деформации обусловлено образованием пор внутри и между зернами, это явление носит название *деструкции*. Начало заметного уменьшения плотности начинается при определенной величине деформации и на кривой растяжения может быть отмечена определенной точкой, которая обозначена *D* на рис.3.1.

Плотность	
9	7,735
8	7,842
7	7,848
6	7,850
5	7,856
4	7,863
3	7,861
2	7,869
1	7,870

Рис.3.9.

Таким образом, пластическая деформация вызывает изменение внутреннего строения зерна и его формы, а после определенной ее величины и уменьшение плотности из-за образования пор.

3.4. Процессы рекристаллизации

Пластическая деформация приводит металл в структурно неустойчивое состояние, следовательно, самопроизвольно должны происходить явления, возвращающие металл в более устойчивое структурное состояние.

К самопроизвольным процессам, которые приводят пластически деформированный металл в более устойчивое состояние, относятся снятие искажения кристаллической решетки и другие внутризеренные процессы, а также образование новых зерен. Первые процессы не требуют высокой температуры, так как в этих случаях происходит незначительное перемещение атомов. Уже небольшой нагрев, например, для железа до 300–400°C, снимает искажения решетки в результате многочисленных субмикроскопических процессов: уменьшения плотности дислокаций за счет их взаимного уничтожения, так называемой *аннигиляции*, слияния блоков мозаики, уменьшения внутренних напряжений, уменьшение количества вакансий и так далее. Такой вывод был сделан на основе рентгеноструктурных исследований. На рентгенограммах деформированного металла линии размыты вследствие искажений решетки и нарушения ее симметрии, а после нагрева того же образца вновь становятся четкими, правильно расположенными.

Снятие искажений решетки в процессе нагрева деформированного металла называется *возвратом* или *отдыхом*. В результате этого процесса твердость и

прочность несколько понижаются на 20—30 % по сравнению с исходными, а пластичность возрастает.

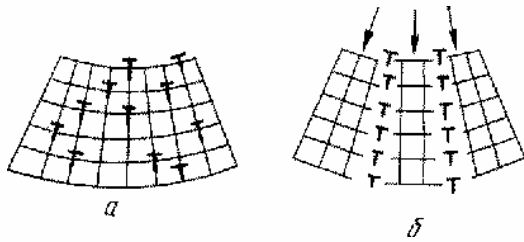


Рис.3.10. Дислокационные сетки (а) и стенки (б)

При нагреве деформированного металла наряду с отдыхом может происходить и так называемый процесс *полигонизации*, заключающийся в том, что беспорядочно расположенные внутри зерна дислокации собираются, образуя стенки и создавая ячеистую структуру (рис.3.10). Сетка дислокаций может быть устойчивой, и вследствие этого затрудняет процессы, развивающиеся при более высокой температуре.

Рекристаллизация, то есть образование новых зерен, протекает при более высоких температурах, чем возврат и полигонизация, и может происходить с заметной скоростью после нагрева выше определенной температуры. Сопоставление температур рекристаллизации различных металлов показывает, что между минимальной температурой рекристаллизации и температурой плавления существует простая зависимость:

$$T_{рек} = \alpha T_{пл},$$

где $T_{рек}$ — абсолютная температура рекристаллизации; $T_{пл}$ — абсолютная температура плавления; α — коэффициент, зависящий от чистоты металла. Чем выше чистота металла, тем ниже температура рекристаллизации. У металлов обычной технической чистоты $\alpha = 0,3-0,4$. Температура рекристаллизации сплавов, как правило, выше температуры рекристаллизации чистых металлов и в некоторых случаях достигает $0,8 T_{пл}$. И наоборот, химически чистые металлы имеют очень низкую температуру рекристаллизации: $0,1-0,2 T_{пл}$.

Пользуясь коэффициентом α , легко подсчитать температуру рекристаллизации металлов обычной чистоты: для железа она будет около 450°C , для меди — 270°C ; для алюминия — 50°C . Для таких легкоплавких металлов, как цинк, олово, свинец, температура рекристаллизации ниже комнатной.

Кроме чистоты металла, минимальная температура рекристаллизации зависит также и от степени предшествующей деформации. Чем больше степень деформации, чем более искажена структура, тем менее она устойчива, тем больше ее стремление принять более устойчивое состояние. Следовательно, большая степень деформации облегчает процесс рекристаллизации и снижает минимальную температуру рекристаллизации.

Температура рекристаллизации имеет важное практическое значение. Чтобы восстановить структуру и свойства наклепанного металла, например, при необходимости продолжить обработку давлением путем прокатки, протяжки, волочения, его надо нагреть выше температуры рекристаллизации. Такая обработка называется *рекристаллизационным отжигом*.

Пластическое деформирование выше температуры рекристаллизации, хотя и приводит к упрочнению, но это упрочнение устраняется протекающим при этих температурах процессом рекристаллизации. Следует отметить, что рекри-

сталлизация протекает не во время деформации, а сразу после ее окончания и тем быстрее, чем выше температура. При очень высокой температуре, значительно превышающей температуру рекристаллизации, она завершается за секунды и даже доли секунд.

Следовательно, при пластическом деформировании выше температуры рекристаллизации упрочнение и наклеп металла, если и произойдут, то будут немедленно сниматься динамической рекристаллизацией. Обработка давлением при нагреве выше температуры рекристаллизации, при которой нет упрочнения, называется *горячей обработкой давлением*. Обработка давлением ниже температуры рекристаллизации вызывает наклеп и называется *холодной обработкой давлением*.

Следовательно, пластическое деформирование железа при 600°C следует рассматривать как горячую обработку, а при 400°C — как холодную. Для свинца и олова пластическое деформирование даже при комнатной температуре является горячей обработкой, так как температура 20°C выше температуры рекристаллизации этих металлов, такие металлы на практике называют *ненаклепываемыми*.

При горячей обработке металла, чтобы увеличить его пластичность, а также устранить возможность наклепа, применяют температуры, значительно превосходящие минимальную температуру рекристаллизации. В других случаях наоборот, приближают температуру деформации к температуре рекристаллизации, так как в этом случае уменьшается деструкция и склонность к локализованной деформации, то есть возникает рекристаллизационная свехпластичность.

Для отжига наклепанного материала в производственных условиях применяют более высокие температуры, чем минимальная температура рекристаллизации, для обеспечения большей скорости рекристаллизационных процессов. В табл.3.1 приведены теоретические температуры рекристаллизации, температуры, при которых в производственных условиях осуществляют рекристаллизационный отжиг, а также температуры горячей обработки давлением.

Таблица 3.1. Температура рекристаллизации и горячей обработки металлов давлением

Металл	Температура, °C		
	рекристаллизации (теоретическая при $\alpha = 0,4$)	рекристаллизационного отжига	горячей обработки давлением
Железо	450	600—700	1300—800
Сталь	450	600—700	1300—800
Медь	270	450—500	800—600
Латунь	250	400—500	750—600
Алюминий	50	250—350	460—350
Молибден	900	1400—1600	1400—2000

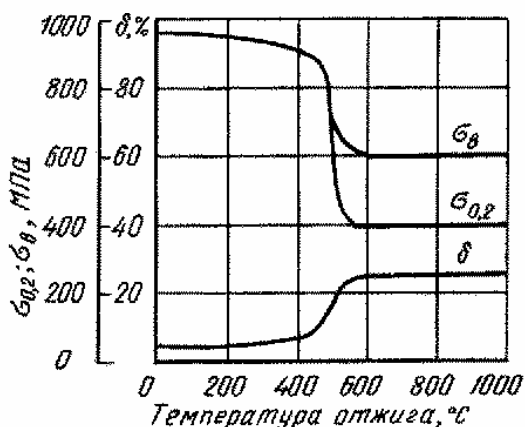


Рис.3.11. Зависимость механических свойств наклепанного металла от температуры отжига

Наряду с процессами изменения структуры наклепанного металла при его нагреве происходит и соответствующее изменение его свойств. При небольшом нагреве твердость металла немного снижается вследствие явлений возврата. После отжига при температуре, несколько превышающей температуру рекристаллизации, твердость резко падает и достигает исходного значения, характерного для ненаклепанного металла. Эта температура и есть минимальная температура рекристаллизации, или так называемый *порог рекристаллизации*. Аналогично твердости изменяются

и другие показатели прочности: предел прочности, предел текучести и пластичность (рис.3.11). Низкая температура нагрева и происходящий при ней возврат несколько повышают пластичность, но лишь рекристаллизация восстанавливает исходную пластичность металла.

Процесс рекристаллизации можно разделить на два этапа:

- 1) первичная рекристаллизация, или рекристаллизация обработки, когда вытянутые вследствие пластической деформации зерна превращаются в мелкие округлой формы беспорядочно ориентированные зерна;
- 2) вторичная, или собирательная рекристаллизация, заключающаяся в росте зерен и протекающая при более высокой температуре.

После того, как I стадия рекристаллизация завершена, строение металла и его свойства становятся такими же, как до деформации. Общая схема процессов изменения структуры, происходящих при нагреве наклепанного металла, представлена на рис.3.12.

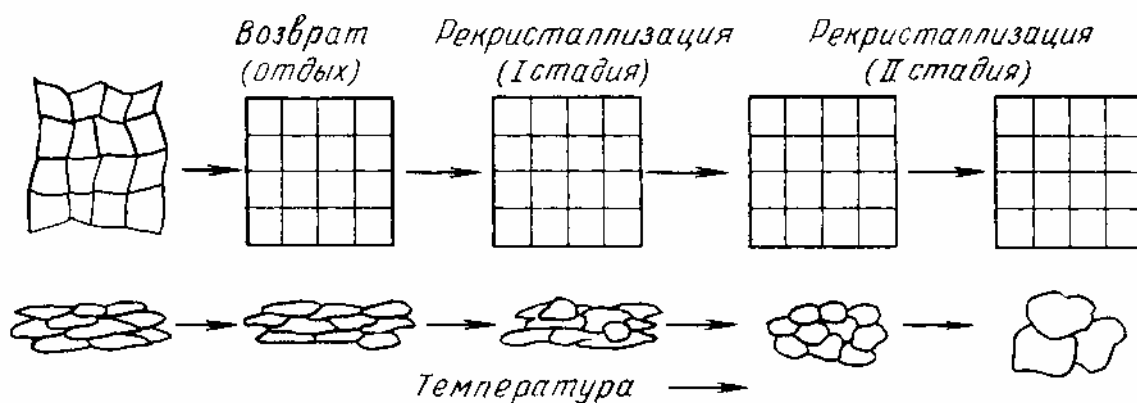


Рис.3.13. Схема изменения структуры наклепанного металла при нагреве

Серия микроструктур, приведенная на рис.3.13, показывает типичный процесс роста зерен при собирательной рекристаллизации в твердом растворе хрома в никеле. На рис.3.13а представлена структура сплава после окончания первичной рекристаллизации — видны мелкие равноосные зерна. Повышение температуры приводит к росту отдельных зерен за счет мелких — получается

структура, состоящая из отдельных крупных зерен, окруженных мелкими (рис.3.13б). Дальнейшее повышение температуры еще увеличивает число крупных зерен (рис.3.13в), пока мелкие зерна не окажутся поглощенными крупными, тогда вся структура состоит только из крупных зерен (рис.3.13г).

Процессы первичной и вторичной рекристаллизации имеют ряд особенностей.

Первичная рекристаллизация заключается в образовании новых зерен. Это обычно мелкие, даже очень мелкие зерна, возникающие на поверхностях раздела крупных деформированных зерен. С одной стороны, хотя в процессе нагрева на этапе возврата и происходят внутризеренные процессы устранения дефектов, они, как правило, полностью не заканчиваются. С другой стороны, вновь образовавшиеся зерна уже свободны от дефектов. К концу первой стадии рекристаллизации можно получить структуру, состоящую только из очень мелких зерен, в диаметре имеющих размер в несколько микрон. Но в этот момент наступает процесс вторичной рекристаллизации, заключающейся в росте зерен.

Рост кристаллов — процесс самопроизвольный, определяемый стремлением термодинамической системы к уменьшению внутренней энергии. Если принять, что в единице поверхности заключена поверхностная энергия определенной величины, то укрупнение зерна, то есть получение из нескольких мелких зерен меньшего числа крупных, приводит к уменьшению суммарной поверхности зерен и, следовательно, к уменьшению свободной энергии системы.

Важно знать, по какому механизму растет зерно, так как от размера зерна зависят многие свойства металла, а зная механизм роста зерен можно регулировать их размеры термической обработкой. Возможны три существенно различных механизма роста зерна:

1) Зародышевый — состоящий в том, что после первичной рекристаллизации вновь возникают зародышевые центры новых кристаллов, и их рост приводит к образованию новых зерен, но их меньше, чем зерен в исходном состоянии, и поэтому после завершения процесса зерна в среднем станут крупнее.

2) Миграционный — состоящий в перемещении границы зерна и в увеличении его размеров, крупные зерна растут за счет "поглощения" мелких зерен.

3) Слияние зерен — состоящее в постепенном "растворении" границ зерен и объединении многих мелких зерен в одно крупное.

Зародышевый механизм роста зерен, по-видимому, реализуется весьма редко, так как образование новых зерен из рекристаллизованных энергетически маловероятно. Миграция границ зерен является диффузионным процессом, скорость его определяется скоростью самодиффузии, поэтому этот процесс

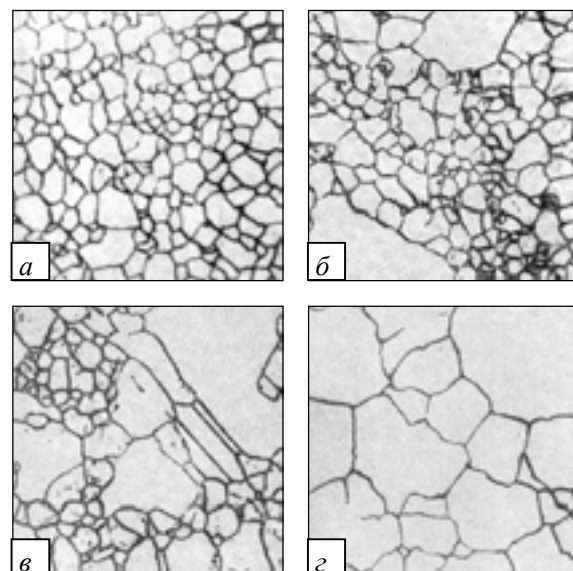


Рис.3.13. Процесс роста зерна при рекристаллизации

имеет преимущественное значение при высокой температуре, значительно выше температуры рекристаллизации. Слияние зерен не требует для своего осуществления значительных диффузионных процессов, и, главное, процесс слияния может происходить одновременно по всем или многим поверхностям межзеренных границ. Межзеренные границы являются сосредоточением различных дефектов, в первую очередь дислокаций. Аннигиляция этих дефектов и приводит к уничтожению границ зерен. Поэтому процесс роста зерен путем слияния происходит при более низкой температуре, чем рост зерен путем миграции границ и как показывает практика приводит к образованию очень крупных зерен. Для незавершенного процесса слияния характерно наличие структуры, состоящей из небольшого числа крупных зерен и большого числа мелких. Такая *разнозернистая структура* не обладает стабильными и высокими свойствами. Таким образом, процесс слияния зерен вредно отражается на структуре, а, следовательно, и на свойствах, так как может привести к крупнозернистости при завершении процесса или к разнозернистости при не завершении процесса.

Какой из перечисленных двух основных механизмов роста зерна реализуется, зависит от температуры: при более низкой температуре рост зерна происходит за счет слияния, при более высокой — за счет миграции границ, а также и от исходного структурного состояния, в частности от степени, предшествующей пластической деформации.

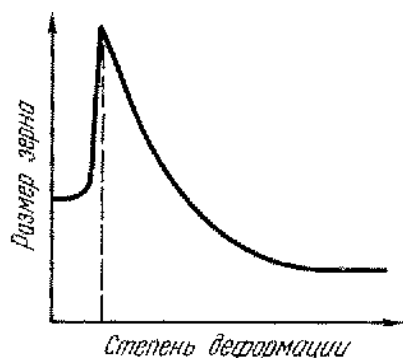


Рис.3.14. Зависимость размера зерна после рекристаллизации в от степени предшествующей деформации

При малой степени деформации насыщенность дефектами незначительна и поэтому образование новых, свободных от дефектов, рекристаллизованных зерен не дает значительного выигрыша в свободной энергии. Поэтому при малой степени деформации первичная рекристаллизация осуществляется при высокой температуре, и роста зерна при вторичной рекристаллизации практически не происходит. При небольшой степени пластической деформации создается сравнительно небольшая плотность дислокаций в основном по границам зерен, обеспечивающая преимущественное развитие процесса роста зерна по механизму слияния, что при завершенности процесса приводит к очень сильному росту зерна (рис.3.14).

Степень деформации, обуславливающая преимущественное развитие процесса слияния и приводящая после нагрева к гигантскому росту зерна называется *критической степенью деформации*. Она невелика и обычно находится в пределах 3–8 %. Если после деформации осуществляется рекристаллизационный отжиг, то критической степени деформации следует избегать. При сверхкритической деформации плотность дефектов такова, что механизм слияния затруднен. Рост зерна происходит в результате миграции границ, что при прочих равных условиях дает более мелкое зерно, чем в процессе их слияния.

Итак, средний размер зерна после рекристаллизации зависит от температуры рекристаллизации и степени деформации. Зависимость размера зерна рекри-

сталлизованного металла от этих факторов характеризуется так называемой *полной диаграммой рекристаллизации*. Для никелевого сплава такая диаграмма приведена на рис.3.15а, из которого видно, что размер зерна уменьшается по мере увеличения степени деформации и понижения температуры рекристаллизационного отжига. В данном случае рост зерна наблюдается при нагреве выше 950°C. Малые степени деформации ~5 % приводят к интенсивному росту зерна и чем выше температура нагрева, тем больше рост зерна.

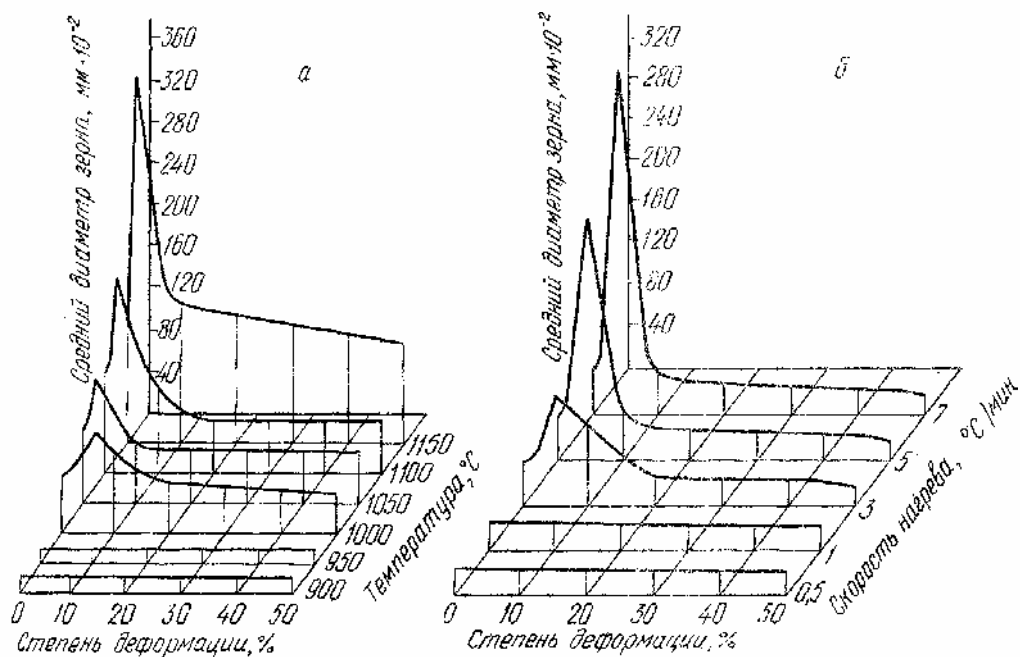


Рис.3.15. Диаграмма рекристаллизации жаропрочного никелевого сплава: *а* — скорость нагрева 7°C/мин; *б* — температура нагрева 1080°C

Однако такой интенсивный рост зерна в слабдеформированном металле наблюдается лишь при быстром нагреве. Если нагрев проводить медленно (рис.3.15б), то успевает пройти процесс полигонизации и рост зерна, состоящий в объединении многих зерен в одно крупное не происходит. Протекает обычная рекристаллизация, то есть возникновение центров и рост из них кристаллов, что не дает образоваться гигантским зернам. Медленный нагрев может быть заменен ступенчатым, причем выдержка должна быть на 30–50°C ниже температуры рекристаллизации.

Глава 4. СТРОЕНИЕ СПЛАВОВ

4.1. Методы получения и классификация сплавов

Обычно под *сплавом* подразумевается вещество, полученное сплавлением двух или более элементов. Действительно, основное отличие сплава от чистого металла заключается в том, что сплав всегда состоит из нескольких элементов, но методы получения сплавов могут быть различны. В общем случае, металлические сплавы (*металлиды*) — это твердые фазы сплавов металлов друг с другом (*интерметаллиды*) или с некоторыми неметаллами (H, B, N, C, Si), обладающие металлическими свойствами.

Наиболее распространенным является производство сплавов путем *сплавления* разных веществ, то есть в результате проведения процесса кристаллизации из расплава. Этот метод получения сплавов появился еще на заре развития металлургии и долгое время оставался единственным. В настоящее время с развитием современной технологии появились и другие способы приготовления сплавов, в этом случае вещества иногда называют *псевдосплавами*.

Порошковые материалы, или как их часто называют металлокерамические изделия, получают спеканием при высоких температурах порошковых брикетов, спрессованных в специальных пресс-формах. Этот метод в современном производстве получает все большее распространение, так он позволяет получить изделия сложной формы практически без дополнительной механической обработки, а это в свою очередь сильно снижает потери металла. Методы порошковой металлургии широко применяются при производстве постоянных магнитов типа SmCo_5 , Sm-Zr-Co-Cu-Fe и Nd-Fe-B . В этом случае сплавы размалываются до размеров частиц, сравнимых со средним размером зерна исходного сплава, а прессование порошка проводится в ориентирующем магнитном поле, чтобы в конечном изделии сформировалась магнитная текстура.

Электроосаждение из растворов или электролиз одновременно нескольких металлов позволяет получить тонкие пленки сплавов, такой способ обычно применяют для получения защитного или декоративного покрытия изделий различных типов.

Тонкие пленки сплавов можно получать методом *конденсации из паров*. В этом случае проводится катодное распыление в вакууме одновременно нескольких элементов и на специальной, обычно охлаждаемой, подложке конденсируется пленка сплава. В зависимости от режимов распыления можно получить пленки сплава, находящиеся в кристаллическом, аморфном или смешанном состоянии.

К наиболее новым методам получения сплавов относятся *диффузионное насыщение* и *механическое сплавление*. В первом случае очень тонкие порошки чистых элементов тщательно перемешиваются и подвергаются длительным термическим воздействиям, в результате которых за счет процессов взаимной диффузии элементов образуются сплавы. Во втором случае сплавы получают за счет длительного совместного размала порошков чистых элементов.

Сплав, состоящий преимущественно из металлических элементов и обладающий металлическими свойствами: называется *металлическим сплавом*.

Естественно, что строение металлического сплава более сложное, чем чистого металла. По структуре сплавы могут сильно отличаться друг от друга, и их структура зависит главным образом от того, как взаимодействуют компоненты сплава. *Компонентами* называются простые вещества, образующие сплав.

Если в твердом состоянии нет химического взаимодействия между компонентами, то сплав является *механической смесью* отдельных зерен чистых компонентов. Составляющие сплав вещества могут вступать в химические взаимодействия, образуя *химические соединения*, или взаимно растворяться друг в друге, образуя *твердые растворы*. Кроме того, возможно образование твердых фаз, которые не могут быть полностью отнесены к перечисленным и являются как бы *промежуточными фазами*.

С самых общих позиций все сплавы можно классифицировать по числу элементов от двухкомпонентных до многокомпонентных и по числу фаз от однофазных до многофазных (гетерогенных).

4.2. Механическая смесь

Механическая смесь двух компонентов *A* и *B* образуется, тогда когда они не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения.

В этом случае сплав будет состоять из кристаллов *A* и *B*, отчетливо выявляемых на микроструктуре, если они достаточно крупного размера (рис.4.1). Химический анализ показывает, что в сплавах присутствует два компонента *A* и *B*, а рентгенограмма обнаруживает наличие двух типов кристаллических решеток, соответствующих решеткам чистых металлов *A* и *B*.

В том случае, когда механическая смесь состоит из большего числа компонентов, в структуре сплава присутствует соответствующее количество типов зерен чистых металлов.

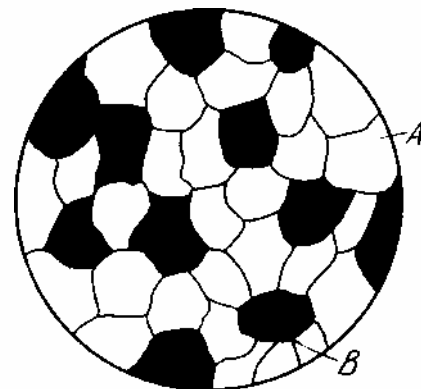


Рис.4.1. Микроструктура механической смеси

4.3. Химическое соединение

Отличительные особенности химического соединения элементов заключаются в следующем:

а) соотношение чисел атомов элементов соответствует стехиометрической пропорции, что может быть выражено простой формулой: в общем виде химическое соединение двух элементов можно обозначить A_nB_m ;

б) образуется специфическая кристаллическая решетка, отличная от решетки всех элементов, составляющих соединение, причем элементы в кристаллической решетке химического соединения всегда расположены упорядочено;

в) химическое соединение характеризуется так называемой *сингулярностью свойств* — определенной температурой плавления и скачкообразным изменением свойств при изменении состава сплава относительно стехиометрического соотношения соединения.

Как правило, в кристаллической решетке химического соединения нет молекул. Например, в химическом соединении NaCl ионы натрия образуют кубическую

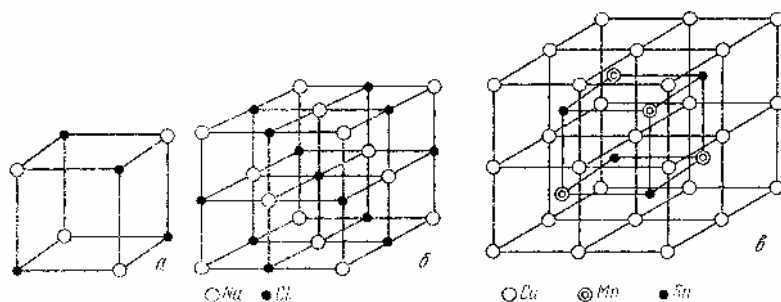


Рис.4.2. Кристаллические решетки соединений NaCl (а) и Cu₂MnSn (б)

ческую гранецентрированную решетку (рис.4.2а,б). Такую же решетку образуют и ионы хлора, но она сдвинута на половину периода относительно решетки ионов натрия. Кристаллическая решетка каждого элемента в кристаллической структуре химического соединения называется *под-решеткой* элемента.

Следует отметить, что некоторые кристаллические вещества построены из четко различимых в структуре молекул. К числу таких молекулярных кристаллов относятся кристаллы многих органических веществ. В металлических фазах такие молекулярные кристаллы не встречаются.

Строгое стехиометрическое соотношение химического соединения связано с упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке. Если атом *A* окружен таким же числом атомов *B*, как число атомов *A*, окружающих атом *B*, то стехиометрическое соотношение выражается как *AB* (например, соединение NaCl). Если строение кристаллической решетки таково, что число атомов *A*, окружающих каждый атом *B*, вдвое меньше, чем число атомов *B*, окружающих атом *A*, то формула химического соединения будет *AB₂* и так далее.

Если, химическое соединение образуется только металлическими элементами, то в узлах решеток располагаются положительно заряженные ионы, удерживаемые электронным газом. Металлическая связь не является жесткой, и поэтому при определенных условиях количество какого-либо элемента может быть большим или меньшим, чем это соответствует стехиометрическому соотношению элементов по формуле данного химического соединения. По этой же причине образование химических соединений металлов не подчиняется закону валентности.

На рис.4.2в, в качестве примера, представлена кристаллическая решетка тройного химического соединения металлов Cu₂MnSn, элементарная ячейка которого состоит из 8 атомов меди, 4 атомов марганца и 4 атомов олова.

При образовании химического соединения металла с неметаллом возникает ионная связь. В этом случае в результате взаимодействия элементов атом металла отдает валентные электроны и становится положительным ионом, а атом неметалла принимает электроны на свою внешнюю оболочку и становится от-

рицательным ионом. В решетке химического соединения такого типа элементы удерживаются электростатическим притяжением.

Ионная связь жесткая и химический состав соединений точно соответствует стехиометрическому соотношению, то есть не может быть ни избытка, ни недостатка атомов какого-либо из элементов. Постоянство химического состава кристаллов с ионной связью обусловлено законом валентности, то есть наличием валентных электронов и недостроенностью внешних электронных оболочек элементов. Химические соединения такого типа не обладают металлическими свойствами, типичным примером является соединение NaCl .

Однако, часто встречаются металлические соединения переходных металлов с неметаллами. В этом случае неметалл отдает металлу свои валентные электроны для заполнения внутренней недостроенной электронной оболочки. Тогда соединение обладает металлическими свойствами, и стехиометрическое соотношение может не выдерживаться. Типичными примерами таких соединений являются сплавы железа с углеродом и азотом.

4.4. Твердый раствор на основе одного из компонентов сплава

В жидком состоянии большинство металлических сплавов, применяемых в технике, представляет собой однородные жидкие растворы. Во многих сплавах однородность сохраняется и при переходе в кристаллическое состояние, то есть металлы остаются растворимыми друг в друге и в твердом состоянии. Твердая фаза, образующаяся в результате кристаллизации такого сплава, называется *твердым раствором*.

Химический анализ твердых растворов показывает наличие в них двух или более элементов. По данным металлографического анализа такой сплав, как и чистый металл, имеет однородные зерна (рис.4.3). Рентгеновский анализ обнаруживает в твердом растворе, как и у чистого металла, только один тип кристаллической решетки, соответствующий типу решетки одного из элементов, образующих сплав. Элемент, кристаллическая решетка которого сохраняется при образовании твердого раствора, называется *растворителем*.

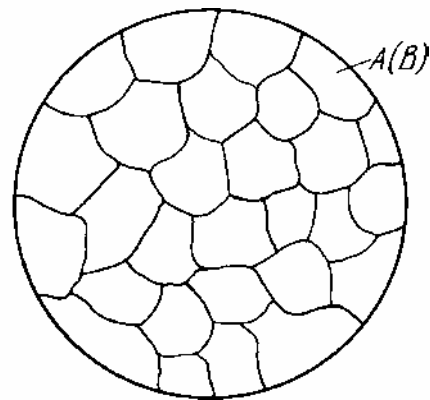


Рис.4.3. Микроструктура твердого раствора

В отличие от механической смеси твердый раствор является однофазным: состоит из одного вида кристаллов и имеет одну кристаллическую решетку. В отличие от химического соединения твердый раствор существует не при определенном соотношении компонентов, а в интервале концентраций.

Строение твердых растворов на основе одного из компонентов сплава таково, что в решетку основного металла-растворителя входят атомы растворенного вещества. Здесь возможны два принципиально различных случая.

1) *Твердые растворы замещения*. Металл *A* имеет, например, решетку, изображенную на рис.4.4а. Растворение компонента *B* в металле *A* происходит

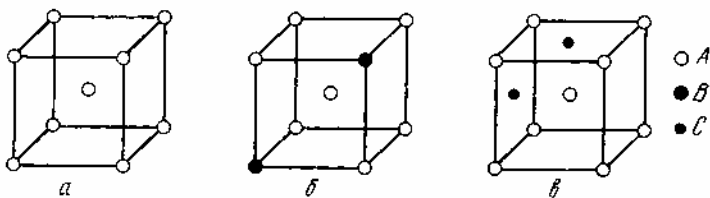


Рис.4.4. Кристаллическая решетка ОЦК чистого металла (а), твердых растворов замещения (б) и внедрения (в)

путем частичного замещения атомов A атомами B в решетке основного металла (рис.4.4б).

2) *Твердые растворы внедрения.* Атомы растворенного металла C располагаются между атомами A , как это схематически показано на рис.4.4в.

Необходимо подчеркнуть, что при образовании растворов внедрения и замещения атомы растворенного компонента распределяются в решетке растворителя беспорядочно.

Если раствор содержит в среднем $x\%$ компонента B , то в каком-то объеме металла может оказаться компонента B больше или меньше $x\%$. Вероятность существования участка с каким-то отклонением концентрации компонента B от средней тем меньше, чем больше величина этого отклонения (рис.4.5). Однако,

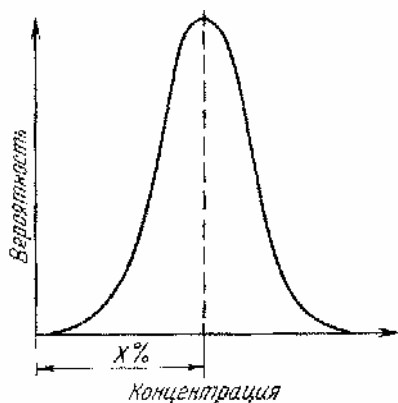


Рис.4.5. Кривая частоты

принимая во внимание огромное количество атомов, составляющих кристалл, можно ожидать, что в его объеме существует очень много малых по размеру участков с весьма значительным отклонением состава от среднего. Отклонения состава твердого раствора в отдельных малых объемах от среднего состава называются *флуктуациями*. Общая теория флуктуаций широко используется в теоретическом металловедении, представления о флуктуациях весьма важны для понимания процесса зарождения кристаллов новой фазы, по концентрации сильно отличающейся от исходной.

На распределение растворенных атомов, особенно в растворах внедрения, сильное влияние оказывает дислокационная структура кристалла. Обычно, вокруг дислокаций скапливаются растворенные атомы, образуя *атмосферы Коттрелла*. В результате затрудняется перемещение дислокаций при механических воздействиях, и вследствие этого повышается прочность кристалла.

Атомы растворенного вещества искажают кристаллическую решетку и изменяют средние размеры элементарной ячейки растворителя. При образовании твердых растворов замещения периоды решетки изменяются различным образом в зависимости от разности атомных диаметров растворенного элемента и растворителя. Если атом растворенного элемента больше атома растворителя, то параметры элементарной ячейки увеличиваются, если меньше, то уменьшаются. В первом приближении это изменение пропорционально концентрации растворенного компонента, выраженной в атомных процентах, однако отклонения от линейной зависимости иногда бывают довольно значительными.

Изменение параметров решетки при образовании твердых растворов — весьма важный момент, определяющий изменение свойств. Известно, что относительное упрочнение металла при образовании твердого раствора пропорционально относительному изменению параметров решетки, причем уменьшение

параметра решетки ведет к большему упрочнению, чем его увеличение. Например, растворенные в железе элементы по-разному влияют на его прочность: никель, хром и марганец упрочняют железо слабо, а вольфрам, молибден и кремний сильно, причем кремний, сжимающий решетку, упрочняет сильнее вольфрама и молибдена, расширяющих решетку железа.

При образовании твердых растворов внедрения периоды решетки всегда увеличиваются, так как размеры атомов растворенного элемента больше размеров тех межатомных промежутков, в которых они располагаются.

Твердые растворы замещения могут быть *ограниченными* и *неограниченными*. При неограниченной растворимости любое количество атомов *A* может быть заменено атомами *B*. Следовательно, если увеличивается концентрация атомов *B*, то все больше и больше атомов *B* будет находиться в узлах решетки вместо атомов *A* до тех пор, пока все атомы *A* не будут заменены атомами *B* и, таким образом, как бы плавно совершится переход от металла *A* к металлу *B* (рис.4.6).

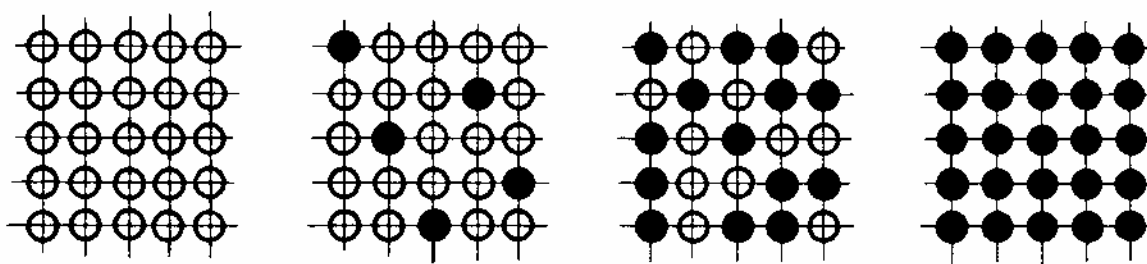


Рис.4.6. Кристаллические решетки твердых растворов при неограниченной растворимости компонентов

○ *A* ● *B*

Очевидно, что первым необходимым условием для образования неорганического ряда твердых растворов является наличие у обоих компонентов одинаковых кристаллических решеток, то есть условие *изоморфности* компонентов. Если кристаллические решетки неодинаковы, но близки, например, кубическая и тетрагональная, то возможен плавный переход от одной решетки к другой с образованием и в этом случае неограниченного твердого раствора.

Если у двух металлов с одинаковыми кристаллическими решетками сильно различаются атомные радиусы, то образование твердых растворов на их основе сильно искажает кристаллическую решетку. Когда это искажение достигает критической величины, кристаллическая решетка становится неустойчивой и наступает предел растворимости. Анализ экспериментальных показывает, что неограниченно растворяться в железе могут элементы, атомные радиусы которых отличаются от радиуса железа не более, чем на 8 %. Медь образует непрерывные ряды твердых растворов при различии атомных радиусов до 10–11 %. Легкоплавкие элементы, имеющие малый модуль упругости, например, селен и теллур, неограниченно растворяются друг в друге при разнице атомных радиусов до 17 %. Итак, вторым необходимым условием образования неограниченных твердых растворов является достаточно малое различие атомных размеров компонентов.

Наконец, установлено, что неограниченная растворимость наблюдается преимущественно у элементов, близко расположенных друг от друга в периодической таблице Д.И. Менделеева, то есть близких друг к другу по физической природе и строению электронных оболочек атомов. Если сплавляемые металлы принадлежат к далеко расположенным друг от друга группам периодической системы и поэтому имеют различную физическую природу, то они более склонны к образованию химических соединений, а не твердых растворов.

Перечисленные условия необходимы для образования неограниченных рядов твердых растворов, но в некоторых случаях несмотря на соблюдение этих условий, неограниченной растворимости не наблюдается. Примером такой системы являются сплавы Au–Ag.

Таким образом, *изоморфизм* называется свойство близких атомов замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя кристаллы переменного состава.

Если два металла не отвечают перечисленным выше условиям, то они могут ограниченно растворяться друг в друге. Известно, что растворимость тем меньше, чем больше различие в размерах атомов и в свойствах компонентов, образующих раствор. Ограниченная растворимость в большинстве случаев уменьшается с понижением температуры.

Твердые растворы принято обозначать символом $A(B)$, где A — растворитель, а B — растворимый элемент. Для неограниченных твердых растворов обозначения $A(B)$ и $B(A)$ однозначны, но для ограниченных твердых растворов $A(B)$ — это раствор B в A , а $B(A)$ — раствор A в B , у первого раствора решетка A , а у второго B , то есть эти растворы различны.

Рассмотрим, при каких условиях образуются твердые растворы внедрения. Так как в твердых растворах этого рода атомы B должны внедряться в решетку A , то очевидно, что радиус атома B должен быть невелик, а внутри решетки металла A должно иметься достаточное пространство для атома B . Действительно, металлы образуют твердые растворы внедрения с элементами I и II периодов, то есть элементами, имеющими малые атомные размеры (H, N, C, O, B).

4.5. Твердый раствор на основе химического соединения

Способность к образованию твердых растворов присуща не только чистым элементам, но и химическим соединениям. В этих случаях сохраняется решетка химического соединения A_nB_m , но избыточное количество атомов, например атомов B растворяется, замещая в решетке атомы A . Возможно также растворение и третьего элемента C в химическом соединении A_nB_m . В этом случае атомы C заменяют в узлах кристаллической решетки атомы A или B .

На рис.4.2 показана структура химического соединения Cu_2MnSn , в состав которого входят три металла: медь, марганец и олово. Поскольку в этом соединении существуют преимущественно металлические связи, то каждый из перечисленных металлов отдает валентные электроны в общий фонд, и тогда частичная замена одного металла другим возможна. Таким образом, получаются твердые растворы на базе решетки химического соединения с избытком одного

из компонентов. Пределы растворимости могут быть очень широкими в зависимости того, насколько близка природа элементов, входящих в химическое соединение. Очевидно, что при образовании твердых растворов на базе химического соединения его формула уже не отвечает действительному соотношению атомов. Например, если в соединении Cu_2MnSn марганец замещается медью, то содержание меди в сплаве превосходит стехиометрическое соотношение.

Для химического соединения, которое растворяет в себе посторонние атомы, принята следующая система обозначения. Например, борид железа Fe_4B_2 способен растворить хром и углерод, причем хром заменяет в узлах решетки железо, а углерод — бор. Отношение $(\text{Fe}+\text{Cr})/(\text{B}+\text{C})=4/2$ сохраняется, и такой раствор на базе химического соединения Fe_4B_2 обозначается формулой $(\text{Fe},\text{Cr})_4(\text{B},\text{C})_2$. Часто применяются упрощенные обозначения: буквой M обозначаются металлы, а буквой X — неметаллы. В этих обозначениях твердый раствор на основе бориды железа обозначается формулой M_4X_2 .

Образование твердых растворов на базе химических соединений может сопровождаться не только замещением одних атомов в узлах кристаллической решетки другими, но и приводить к тому, что отдельные узлы в решетке оказываются не занятыми атомами. Например, соединение CoAl может кристаллизоваться с избытком кобальта или алюминия по сравнению со стехиометрическим соотношением $\text{Co}:\text{Al} = 1:1$. Во втором случае избыток алюминиевых атомов получается потому, что заняты не все места в кристаллической решетке, где должны быть атомы кобальта, то есть в кристаллической решетке как бы появляются "пустоты".

Твердые растворы на базе химических соединений, образование которых сопровождается появлением пустых мест в узлах решетки, называются *растворами вычитания*.

Следует указать, что не всякое соединение может растворять избыточное количество элементов, его составляющих. Существуют соединения, которые не образуют твердых растворов из компонентов, их составляющих. С другой стороны, есть и такие соединения, которые существуют только в виде твердых растворов и не существуют как чистые химические соединения при стехиометрическом соотношении атомов. Например, точный состав соединения CuAl_2 соответствует 54,1 мас.% меди. В действительности это соединение существует в интервале концентраций меди от 53,25 до 53,9 мас.%, то есть решетка CuAl устойчива только при замещении части атомов меди атомами алюминия.

Химические соединения, существующие лишь как твердые растворы и не существующие при точном стехиометрическом соотношении, называются *бертоллидами*, в отличие от *дальтони́дов*, существующих только при точном стехиометрическом отношении компонентов.

4.6. Упорядоченные твердые растворы

Явление упорядочения было впервые обнаружено при изучении электросопротивления сплавов меди и золота — наблюдалось сильное изменение их свойств без видимого изменения микроструктуры. Впоследствии методами

рентгеновского анализа было показано, что изменение свойств сплавов связано с перераспределением атомов внутри кристаллической решетки.

Обычно в твердых растворах атомы растворенного элемента распределяются в решетке растворителя беспорядочно. Однако при некоторых условиях растворенные атомы занимают определенные места в узлах решетки растворителя, то есть от неупорядоченного расположения переходят в упорядоченное. Такой процесс носит название *упорядочения*, а растворы с упорядоченным расположением атомов растворенного элемента — *упорядоченными твердыми растворами*.

В качестве примера рассмотрим сплавы меди и золота, имеющих одинаковую кристаллическую решетку и неограниченно растворяющихся друг в друге в твердом состоянии. В обычном твердом растворе Au-Cu отсутствует строгая закономерность в расположении атомов меди и золота в узлах гранецентрированной решетки. Вероятность наличия в данном узле решетки того или иного атома зависит от концентрации сплава. Однако при определенных условиях кристаллизации, например при очень медленном охлаждении твердых растворов атомы меди и золота занимают определенные места в решетке (рис.4.7).

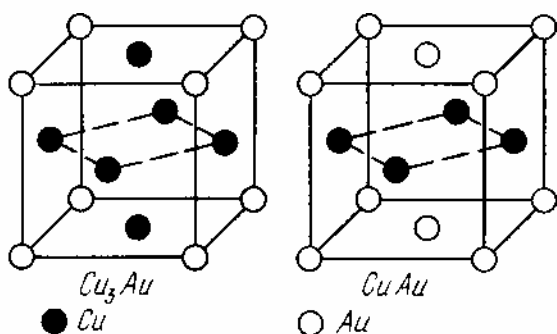


Рис.4.7. Кристаллические решетки упорядоченных твердых растворов в сплавах Cu—Au

Например, атомы золота могут занять все вершины в элементарной ячейке гранецентрированной решетки, а атомы меди расположиться в центре всех граней. Тогда стехиометрическое соотношение атомов Cu:Au будет равно 3:1, и химический состав фазы можно выразить формулой Cu_3Au . Если в той же решетке две боковые грани элементарной ячейки заняты атомами меди, а не золота, то на один атом меди приходится один атом золота и химический состав фазы выражается формулой CuAu .

Процесс упорядочения твердых растворов может быть полным и неполным. В первом случае все атомы занимают предназначенные им в упорядоченном твердом растворе места. Во втором случае часть атомов занимает определенные места в решетке, а часть атомов располагается беспорядочно, то есть существует определенная степень упорядочения. Процесс упорядочения является диффузионным процессом, поэтому полное упорядочение достигается только при очень медленном охлаждении.

При упорядочении твердых растворов изменяются периоды решетки, но тип решетки обычно сохраняется. Лишь в некоторых случаях происходит такое искажение решетки, что изменяется ее тип. Например, а неупорядоченный твердый раствор CuAu имеет кубическую гранецентрированную решетку, а упорядоченный раствор — гранецентрированную тетрагональную решетку с отношением периодов $c/a = 0,935$.

Упорядоченные твердые растворы являются промежуточными фазами между химическими соединениями и твердыми растворами. При полном упоря-

дочении эти фазы имеют общие черты с химическими соединениями, так как у них имеется определенное стехиометрическое соотношение атомов, которое можно выразить соответствующей химической формулой, и расположение атомов в решетке упорядоченное. Однако эти фазы относятся к твердым растворам, так как у них сохраняется решетка металла–растворителя, а не образуется новая как у химических соединений.

4.7. Электронные соединения (фазы Юм-Розери)

Этот вид соединений образуется между двумя металлами из следующих групп Си, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, с одной стороны, и Be, Zn, Cd, Al, Sn, Si, с другой. Электронные соединения, как показал английский физик Юм-Розери, характеризуются определенным отношением валентных электронов к числу атомов: $3/2$, $21/13$ или $7/4$, причем каждому отношению соответствует определенный тип кристаллической решетки. При отношении числа валентных электронов к числу атомов равно $3/2$ образуется объемноцентрированная кубическая решетка — так называемая β -фаза. Все соединения, у которых отношение валентных электронов к числу атомов равняется $21/13$, имеют сложную кубическую решетку с элементарной ячейкой, состоящей из 52 атомов — γ -фаза. Соединения с отношением $7/4$ имеют гексагональную решетку — ϵ -фаза.

Электронные соединения встречаются во многих технически важных сплавах, например в системах Cu–Zn, Cu–Sn, Fe–Al, Cu–Si и других. Обычно в системе образуются все три фазы: β , γ и ϵ . Так в системе медь–цинк β -фазой является соединение CuZn: отношение валентных электронов к числу атомов равно $3/2$, так как у меди один валентный электрон, у цинка — два, в соединении число атомов равно 2, число валентных электронов равно 3; γ -фазой — соединение Cu₅Zn₈ (отношение $21/13$) и ϵ -фазой — CuZn₅ (отношение $7/4$).

Электронные соединения имеют признаки, характерные для химического соединения: определенное соотношение атомов и кристаллическую решетку, отличную от решетки элементов. Однако в электронных соединениях нет упорядоченного расположения атомов. При высоких температурах атомы обоих элементов часто не занимают определенных узлов в решетке, то есть располагаются статистически. При понижении температуры до определенного значения происходит упорядочение, которое обычно не бывает полным.

Таким образом, электронные соединения относят к промежуточным фазам между химическими соединениями и твердыми растворами.

4.8. Фазы Лавеса

Устойчивые химические соединения с ионным типом связей образуются преимущественно между элементами различной природы и с существенно различными атомными радиусами. Если же атомные радиусы различаются мало, то появляется тенденция к образованию электронных соединений.

При промежуточных значениях разности атомных радиусов также возможно образование химических соединений. Типичным представителем подобных химических соединений являются так называемые *фазы Лавеса*. Фазы

Лавеса имеют стехиометрическую формулу AB_2 и образуются между элементами, атомные радиусы которых находятся приблизительно в соотношении 1:1,2.

Большинство фаз Лавеса может быть отнесено к одному из следующих структурных типов:

1) тип $MgCu_2$ ($TiCr_2$, UAl_2 , $ZrMo_2$), кристаллизующийся в сложную кубическую решетку,

2) тип $MgZn_2$ ($FeBe_2$, WFe_2 , $MoFe_2$), кристаллизующийся в сложную гексагональную решетку,

3) тип $MgNi_2$ ($ZrFe_2$, $TiCo_2$), кристаллизующийся в сложную гексагональную решетку, но отличную от решетки $MgZn_2$.

Фазы Лавеса встречаются как упрочняющие интерметаллические фазы в жаропрочных сплавах. Среди ферромагнитных материалов к фазам Лавеса относятся соединения типа RFe_2 , обладающие высокими магнитострикционными свойствами.

4.9. Фазы внедрения

Фазы внедрения образуют металлы переходных групп с металлоидами, имеющими малый атомный радиус (водород $r_H = 0,046$ нм; азот $r_N = 0,071$ нм; углерод $r_C = 0,077$ нм). Фазы внедрения образуются, если отношение атомного радиуса металлоида к атомному радиусу металла равно или меньше 0,59. В этом случае атомы металла образуют простые решетки, обычно ОЦК, ГЦК, ГПУ, а атомы неметалла внедряются в поры такой решетки в определенные места. В этом состоит особенность строения решеток фаз внедрения.

Фазы внедрения удовлетворяют условиям, характеризующим химическое соединение: они имеют соотношение атомов, укладывающееся в простые формулы – M_4X , M_2X , MX , MX_2 (где M - металл, X — неметалл); и образуют решетки, отличные от решеток элементов, входящим в них. Следовательно, фазы внедрения можно отнести к химическим соединениям.

Твердые растворы на базе фаз внедрения имеют характерные особенности. Установлено, что растворы с избытком металлоида в равновесном состоянии никогда не встречаются, а с избытком металлических атомов встречаются очень часто. Практически в металлических сплавах фазы внедрения почти никогда не имеют стехиометрического соотношения атомов и всегда в них в избытке присутствуют атомы металла. В этих случаях реализуется не замещение металлоида атомами металла, что, учитывая атомные размеры, невозможно, а недостаток металлоидных атомов, то есть на базе фаз внедрения образуются твердые растворы вычитания.

Многие карбиды и нитриды, встречающиеся в сталях и других сплавах, являются фазами внедрения.

Глава 5. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

5.1. Правило фаз Гиббса

Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение состояния сплава. Если изменяется состав сплава, его температура, давление и соответственно изменяется состояние сплава, то это находит графическое отображение в диаграмме состояния.

Диаграмма состояния показывает устойчивые или равновесные состояния системы, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии. Поэтому диаграмма состояния также называется *диаграммой равновесия*. Изменения состояния, которые отражены на диаграмме, относятся к равновесным условиям, то есть при отсутствии перенагревания или переохлаждения. Однако равновесные превращения в действительности не могут совершаться, поэтому диаграмма состояния представляет собой теоретический случай, а на практике используется для рассмотрения превращений при малых скоростях нагрева или охлаждения.

Общие закономерности сосуществования устойчивых фаз при теоретических условиях равновесия могут быть выражены в математической форме, именуемой *правилом фаз* или *законом Гиббса*. Правило фаз дает количественную зависимость между степенью свободы системы и количеством фаз и компонентов.

Фазой называется однородная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через которую химический состав или структура вещества изменяется скачком. Например, однородная жидкость является однофазной системой, а механическая смесь двух видов кристаллов — двухфазной, так как каждый кристалл отличается от другого по составу и структуре, и они отделены друг от друга поверхностью раздела.

Компонентами называются вещества, образующие систему. Например, чистый металл представляет собой однокомпонентную систему, сплав двух металлов — двухкомпонентную и так далее. Химические соединения можно рассматривать как компоненты лишь в том случае, если они не разлагаются на составные части в исследуемых интервалах температур.

Под *числом степеней свободы* или *вариантностью* системы понимают число внешних и внутренних факторов (температура, давление и концентрация), которое можно варьировать без изменения числа фаз в системе.

Если число степеней свободы равно нулю (*инвариантная система*), то нельзя изменять внешние и внутренние факторы системы без изменения числа фаз. Если число степеней свободы равно единице (*моновариантная система*), то возможно изменение в некоторых пределах одного из перечисленных факторов и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз.

Правило фаз представляет собой математическое выражение условия равновесия системы, это уравнение показывает количественную зависимость между числом степеней свободы системы s числом компонентов k и числом фаз f :

$$\boxed{c = k - f + 2}.$$

Уравнение правила фаз выводят из следующих соображений. Предположим, что термодинамическая система состоит из нескольких компонентов, содержит несколько фаз и находится в равновесии. Для системы, находящейся в равновесии, термодинамический потенциал каждого компонента во всех фазах одинаков. В противном случае происходило бы превращение фазы с компонентом, имеющим более высокий термодинамический потенциал.

При наличии двух компонентов в двух фазах термодинамический потенциал компонента в первой фазе равен термодинамическому потенциалу этого компонента во второй фазе. Термодинамические потенциалы второго компонента в обеих фазах также равны:

$$\begin{aligned} Z^1_1 &= Z^1_2, \\ Z^2_1 &= Z^2_2, \end{aligned}$$

где Z — термодинамический потенциал, верхняя цифра — номер компоненты, нижняя — номер фазы.

Система из двух приведенных уравнений является неопределенной, так как включает в себя четыре переменных. Система уравнений станет определенной только в том случае, если двум переменным присвоить конкретные значения. Число степеней свободы системы определяется как разность между числом переменных и числом уравнений. Таким образом, система с двумя компонентами и двумя фазами имеет две степени свободы.

Предположим, что система состоит из k компонентов и f фаз. Если система находится в равновесии, то термодинамические потенциалы первого, второго и так далее компонентов во всех фазах равны между собой. Для первого компонента:

$$Z^1_1 = Z^1_2 = \dots = Z^1_f,$$

для второго компонента:

$$Z^2_1 = Z^2_2 = \dots = Z^2_f,$$

для k -того компонента:

$$Z^k_1 = Z^k_2 = \dots = Z^k_f.$$

Определим чему равно в этой системе уравнений число степеней свободы. В каждой строчке имеется $(f - 1)$ уравнение, всего строк — k , следовательно, всего имеется $(f - 1) \cdot k$ уравнений. Предполагая, что в каждую фазу входят все компоненты, в ней можно изменять концентрацию $(k - 1)$ компонентов, а концентрация последнего определится по разности.

Так как всего в системе присутствует f фаз, то количество переменных будет равно:

по концентрации	—	$(k - 1) \cdot f$,
по температуре	—	1,
по давлению	—	1,
всего переменных	—	$(k - 1) \cdot f + 2$.

Так как число степеней свободы c равняется разности между числом переменных и числом уравнений, то получаем:

$$c = (k - 1) \cdot f + 2 - (f - 1) \cdot k \text{ или } c = kf - f + 2 - kf + k \text{ или } c = k - f + 2.$$

Подчеркнем еще раз, что при выводе правила фаз исходят из того, что термодинамический потенциал каждого компонента во всех сосуществующих фазах минимален, поэтому система не стремится ни к каким изменениям и находится в равновесном состоянии. Вследствие этого правило фаз и связанные с ним выводы справедливы только для равновесного состояния.

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

$$c = k - f + 1.$$

Такую запись правила фаз обычно применяют к металлическим системам, считая давление во всех процессах неизменным.

Рассмотрим, как изменяется степень свободы однокомпонентной системы ($k = 1$) для случая кристаллизации чистого металла. Когда металл находится в жидком состоянии, то есть присутствует одна фаза — жидкость ($f = 1$), число степеней свободы равно $c = k - f + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$. Температуру в данном случае можно варьировать, не изменяя агрегатного состояния системы.

В момент кристаллизации металла в системе присутствуют две фазы — твердая и жидкая ($f = 2$), тогда степень свободы $c = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 0$. Это означает, что две фазы находятся в равновесии при строго определенной температуре — температуре плавления, и она не может измениться до тех пор, пока процесс кристаллизации не пройдет полностью, то есть жидкая фаза не пропадет, и система станет моновариантной со степенью свободы ($c = 1$).

5.2. Общие правила построения диаграмм состояния

Диаграмма состояния металлических систем показывает изменение состояния в зависимости от температуры и концентрации. Давление в этих случаях считают постоянным.

Если система однокомпонентная, то диаграмма состояния имеет одну координатную ось — шкалу температур, и соответствующие точки на прямой показывают равновесные температуры изменения агрегатного состояния: точки плавления и аллотропических превращений (рис.5.1).

Если в систему входят два компонента, то диаграмму состояния строят в двух координатах "температура" — "концентрация"

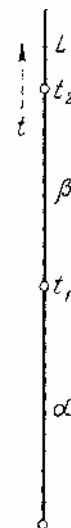


Рис.5.1.Изменение состояния однокомпонентной системы

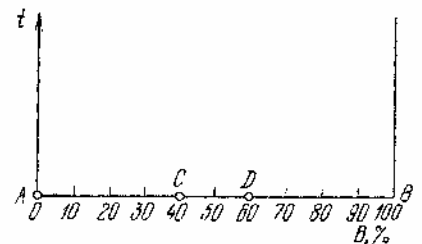


Рис.5.2. Координаты диаграммы состояния двухкомпонентной системы

(рис.5.2). По оси ординат откладывают температуру, по оси абсцисс — концентрацию. Как правило, концентрацию компонентов измеряют в массовых процентах, иногда в атомных процентах, а температуру в градусах Цельсия.

Общее содержание обоих компонентов в сплаве равно 100 %, и каждая точка на оси абсцисс соответствует определенному содержанию каждого компонента. Например, точке *C* соответствует 40 % компонента *B* и 60 % компонента *A*; точке *D* — 60 % *B* и 40 % *A*. По мере удаления от точки *A* увеличивается количество компонента *B* и точке *B* соответствует 100 % *B*. Следовательно, крайние ординаты на диаграмме соответствуют чистым компонентам, а ординаты между ними — двухкомпонентным сплавам.

Диаграмма состояния сплавов с тремя компонентами имеет пространственный вид: две оси концентрационные и одна — температурная. Четырехкомпонентную систему и системы с большим числом компонентов также изображают в виде пространственных диаграмм, но с некоторыми упрощениями, так как они имеют больше трех независимых переменных.

Каждая точка на диаграмме состояния показывает состояние сплава данной концентрации при данной температуре. Каждая вертикаль соответствует изменению температуры определенного сплава. Изменение фазового состояния сплава отмечается на диаграмме точкой. Линии, соединяющие точки аналогичных превращений, разграничивают на диаграмме области аналогичных фазовых состояний.

Вид диаграммы состояния зависит от того, как взаимодействуют компоненты друг с другом в твердом и жидком состояниях: растворимы ли они в твердом и жидком состояниях, образуют ли они химические соединения и так далее.

Существование той или иной фазы определяется величиной ее термодинамического потенциала. Например, для однокомпонентной системы (рис.5.1) аллотропическая модификация α имеет минимальное значение термодинамического потенциала ниже температуры t_1 , а выше температуры t_1 минимум свободной энергии имеет β -модификация, поэтому при температуре t_1 свободная энергия α и β -модификаций равны. Температура t_2 разделяет области равновесного существования жидкого (*L*) и твердого β -состояния.

Если для металла рассчитана зависимость свободной энергии от температуры, то можно определить температуру равенства свободных энергий разных состояний и без прямого эксперимента определить температуру равновесной кристаллизации или температуру равновесного перехода одной аллотропической модификации в другую. Сложнее, но исходя из того же принципа, можно рассчитать по термодинамическим функциям температуры фазовых переходов в сплавах. Необходимо отметить, что точность такого теоретического построения пока еще мала, поэтому все реальные диаграммы состояния построены прямыми экспериментальными методами.

5.3. Экспериментальное построение диаграмм состояния

Обычно для построения диаграмм состояния пользуются результатами термического анализа. Строят кривые охлаждения сплавов в координатах "температура" – "время" и по перегибам на этих кривых, вызванными тепловыми эффектами фазовых превращений, определяют их равновесные температуры. Измерив кривые охлаждения для достаточно большого количества сплавов с различной концентрацией компонентов и определив в каждом сплаве температуры превращений, можно построить диаграмму состояния системы. Для уточнения диаграммы состояния в дополнение к термическому анализу проводят металлографические и рентгеноструктурные исследования сплавов разного состава, подвергнутых различным термическим обработкам, измеряют различные свойства физические свойства сплавов и так далее.

Рассмотрим метод построения диаграммы состояния на примере системы свинец–сурьма. С некоторым приближением можно считать, что свинец и сурьма взаимно нерастворимы в твердом состоянии и не образуют друг с дру-

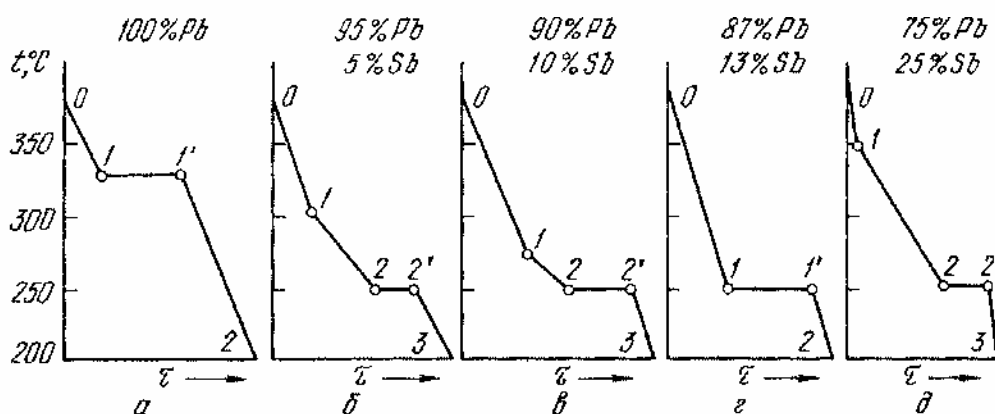


Рис.5.3. Кривые охлаждения сплавов Pb—Sn

гом химических соединений, но неограниченно растворимы в жидком состоянии. Реально эти металлы имеют очень небольшой интервал ограниченной растворимости в твердом состоянии, которой можно пренебречь в данном рассмотрении. Кривые охлаждения для серии сплавов с различной концентрацией свинца и сурьмы показаны на рис.5.3.

Кривая охлаждения, приведенная на рис.5.3а, относится к чистому свинцу. При температуре выше 327°C свинец находится в жидком состоянии, при 327°C происходит кристаллизация свинца и ниже 327°C свинец находится в кристаллическом состоянии. Следовательно, на кривой охлаждения свинца отрезок 0-1 соответствует охлаждению жидкости, отрезок 1-1' — кристаллизации и 1'-2 — охлаждению твердого тела. Наличие горизонтальной полочки 1-1' на кривой охлаждения чистого свинца согласуется с правилом фаз Гиббса. Однокомпонентная система в этом случае состоит из двух фаз и, следовательно, является инвариантной ($c = 0$), то есть процесс кристаллизации всегда проходит при постоянной температуре.

Кривая охлаждения на рис.5.3б относится к сплаву с концентрацией компонентов 95 % Pb и 5 % Sb. Кристаллизация сплава начинается при температу-

ре ниже 327°C (точка 1) и протекает при переменной температуре (от точки 1 до точки 2), а затем при 246°C оставшаяся часть жидкости кристаллизуется при постоянной температуре (отрезок 2-2'). На отрезке 1-2, то есть при переменной температуре, из жидкости выделяются кристаллы свинца. Это согласуется с правилом фаз, так как число степеней свободы системы в этом случае $c = 1$. Действительно, число компонентов $k = 2$, число фаз $f = 2$ (жидкость и кристаллы свинца) и, следовательно:

$$c = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Одновременная кристаллизация сурьмы и свинца должна протекать при постоянной температуре (отрезок 2—2'), так как в этом случае в сплаве присутствуют три фазы (жидкость, кристаллы сурьмы и свинца), то есть степень свободы системы:

$$c = k - f + 1 = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Так как в процессе охлаждения на отрезке кривой 1-2 из жидкости непрерывно выделяется свинец, то жидкость по мере кристаллизации свинца обогащается сурьмой. Если к моменту начала кристаллизации свинца (в точке 1) жидкость исследуемого сплава содержит 5 % Sb, то в точке 2 к моменту совместной кристаллизации сурьмы и свинца жидкость, как показывают экспериментальные исследования химического состава, содержит 13 % Sb.

Точка 1, соответствующая началу кристаллизации, называется точкой *ликвидус*, точка 2, соответствующая концу кристаллизации, — точкой *солидус*.

Кристаллизация сплава с 10 % Sb (рис.5.3в) происходит также, как для сплава с 5 % Sb, только процесс начинается при более низкой температуре. Совместная кристаллизация сурьмы и свинца у этого сплава начинается при 246°C, как и у предыдущего сплава, а жидкость к этому моменту имеет такую же концентрацию — 13% Sb.

Кривая охлаждения сплава с 13 % Sb и 87 %Pb (рис.5.3г) отличается от предыдущих тем, что содержит только две перегиба и один горизонтальный участок 1-1'. Сплав такого состава кристаллизуется при постоянной температуре 246°C с одновременным выделением из жидкости кристаллов сурьмы и свинца, а предварительного выделения кристаллов свинца не происходит.

Наконец, сплав с содержанием сурьмы более 13 % (рис.5.3д) кристаллизуется следующим образом: на участке кривой охлаждения 1-2 из жидкости начинают выделяться кристаллы сурьмы, по мере охлаждения жидкость обогащается свинцом и при 246°C содержит 13 % Sb, на участке 2-2' происходит совместная кристаллизация обоих видов кристаллов при постоянной температуре.

У рассмотренных пяти сплавов точки начала и конца кристаллизации будут соответствовать температурам, приведенным в табл.5.1.

Таблица 5.1. Температуры начала (t_n) и конца (t_k) кристаллизации сплавов Pb—Sb

Сплав	t_n , °C	t_k , °C
-------	------------	------------

100 % Pb	327
95 % Pb + 5 % Sb	300
90 % Pb + 10 % Sb	260
87 % Pb + 13 % Sb	246
75 % Pb + 25 % Sb	340

Нанесем полученные значения температур начала и конца кристаллизации на диаграмму с координатами "температура" и "концентрация" и соединим точки ликвидус одной линией, а точки солидус — другой, в результате получим диаграмму состояния системы Pb-Sb (рис.5.4).

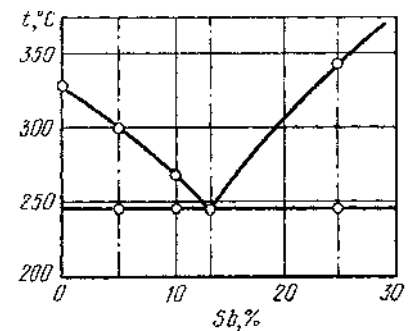


Рис.5.4. Диаграмма состояния сплавов Pb—Sb

Геометрическое место точек ликвидус образует *линию ликвидус*, а геометрическое место точек солидус — *линию солидус*. Очевидно, выше линии ликвидус сплавы находятся в жидком состоянии, а ниже линии солидус — в твердом. У сплавов, содержащих меньше 13 % Sb, из жидкости сначала выделяются кристаллы свинца. Следовательно, у этих сплавов в области диаграммы состояния, лежащей между линией ликвидус и солидус, присутствуют жидкая фаза и кристаллы свинца. Аналогично, сплавы с содержанием больше 13 % Sb между линией ликвидус и солидус состоят из жидкости и кристаллов сурьмы. Таким образом, диаграмма, приведенная на рис.5.4, показывает состояние сплавов сурьмы и свинца при их различной концентрации и любой температуре.

Теоретическое и практическое металловедение уделяет большое внимание диаграммам состояния металлических систем. Диаграммы состояния позволяют определить, какую структуру будут иметь медленно охлажденные сплавы, а также решить вопрос о том, можно ли добиться изменения микроструктуры в результате термической обработки сплава. Поскольку многие физические свойства сплавов тесно связаны с их микроструктурой, для практического металловедения очень важно исследовать диаграммы состояния.

Вид диаграммы определяется характером взаимодействий, которые возникают между компонентами в жидком и твердом состояниях. Дальнейшие параграфы этой главы посвящены рассмотрению наиболее типичных диаграмм состояния металлических систем. Во всех случаях предполагается, что в жидком состоянии существует неограниченная растворимость компонентов системы, то есть однородная жидкая фаза существует при любом соотношении компонентов. Диаграммы состояния систем с ограниченной растворимостью или с полным отсутствием растворимости в жидком состоянии рассматриваться не будут, так как сплавы такого типа имеют очень ограниченное применение в технике.

5.4. Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (I рода)

*Оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, нерастворимы в твердом и не образуют химических соединений.
Компоненты: вещества A и B ($k = 2$).*

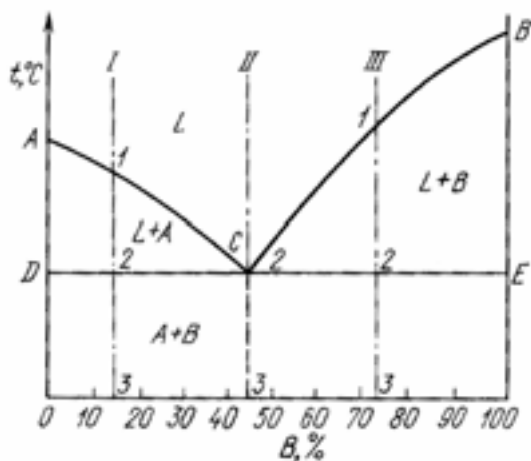


Рис.5.5. Диаграмма состояния I рода

Фазы: жидкость L , кристаллы A и кристаллы B ($f_{\max} = 3$).

Общий вид диаграммы состояния показан на рис.5.5. Линия ACB является линией ликвидус, линия DCE — линией солидус. На линии AC при охлаждении начинают выделяться кристаллы A , а на линии CB — кристаллы B . На линии DCE из жидкости с концентрацией, соответствующей точке C , одновременно выделяются кристаллы A и B .

Рассмотрим, в качестве примера, кристаллизацию сплава I . Кривая охлаж-

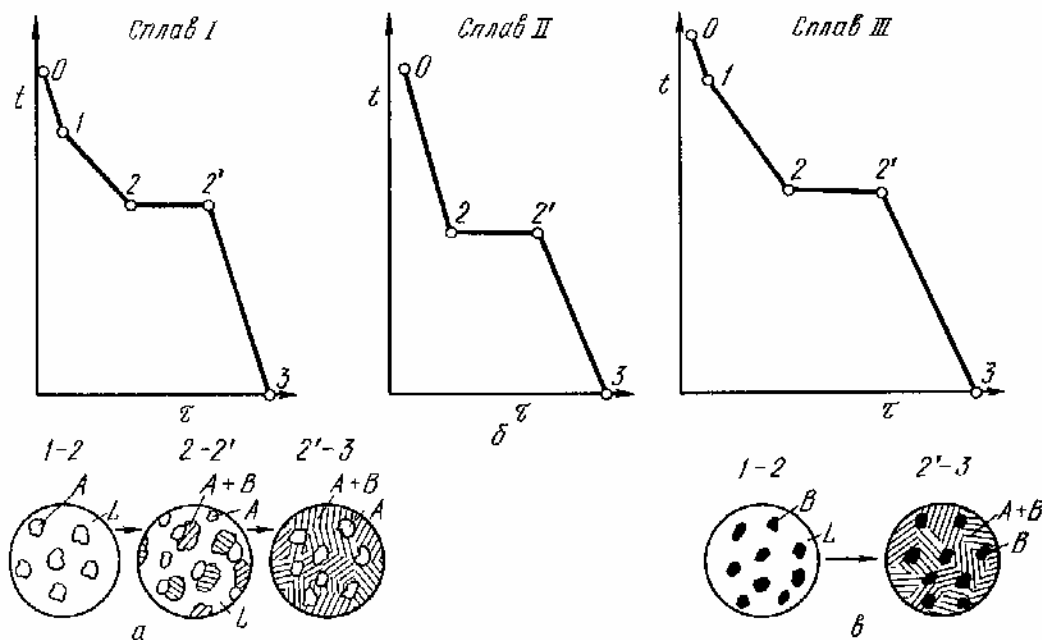


Рис.5.6. Кривые охлаждения и структура доэвтектического (a), эвтектического ($б$) и заэвтектического ($в$) сплавов

дения этого сплава имеет вид, показанный на рис.5.6а. На этой кривой участок $0-1$ соответствует охлаждению жидкого сплава, участок $1-2$ — выделению кристаллов A , участок $2-2'$ — совместному выделению кристаллов A и B и участок $2'-3$ — охлаждению твердого тела.

На рис.5.6 (внизу слева) схематически показано строение сплава I в разные моменты кристаллизации. Из жидкости выделяются кристаллы A , затем оставшаяся жидкость кристаллизуется с одновременным выделением кристаллов A и B . Структура сплава в твердом состоянии состоит из первичных крупных выделений кристаллов A и механической смеси мелких кристаллов $A+B$, которые кристаллизовались одновременно.

Механическая смесь двух или более видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости, называется *эвтектикой*. Отметим, что в переводе с греческого слово "эвтектика" означает "легко плавящаяся".

Кривая охлаждения сплава *II* эвтектической концентрации показана на рис.5.6б. На этой кривой отрезок *0-2* соответствует охлаждению жидкого сплава, отрезок *2-2'* — кристаллизации эвтектики и отрезок *2'-2''* — охлаждению твердого сплава.

Кривая охлаждения сплава *III* изображена на рис.5.6в. На кривой охлаждения отрезок *0-1* соответствует охлаждению жидкости, отрезок *1-2* — выделению кристаллов *B*, отрезок *2-2'* — кристаллизации эвтектики, отрезок *2'-3* — охлаждению твердого сплава.

Отдельные моменты охлаждения сплава *III* показаны на схеме структуры на рис.5.6 (внизу справа). В отличие от кристаллов *A*, которые изображены белыми, кристаллы *B* — черные. В твердом состоянии сплав состоит из крупных выделений кристаллов *B* и эвтектической смеси мелких кристаллов *A+B*.

Иногда условно принято называть сплав *I* — доэвтектическим, сплав *II* — эвтектическим и сплав *III* — заэвтектическим. Структурное состояние доэвтектического сплава можно обозначить через *A + эвтектика (A+B)*, эвтектического — *(A+B)* и заэвтектического — *B + (A+B)*, хотя в итоге во всех сплавах присутствуют две фазы: кристаллы *A* и *B*.

На рис.5.7 в качестве иллюстрации приведены фотографии микроструктуры реальных сплавов свинца и алюминия.

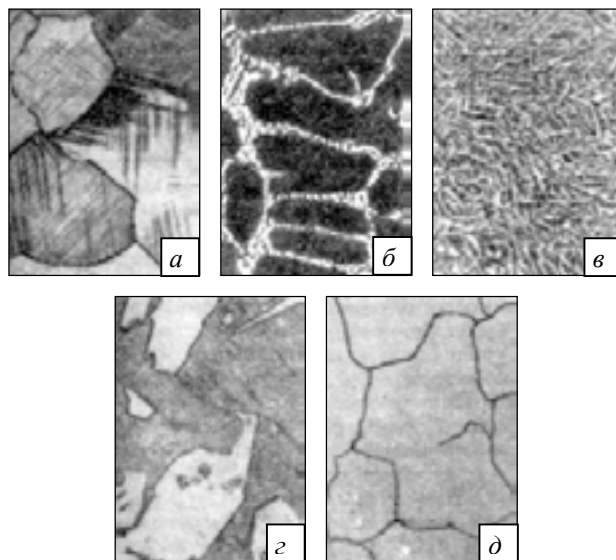


Рис.5.7. Структура сплавов Pb—Sb: 100 % Pb (а), 5 % Sb (б), 13 % Sb (в), 30 % Sb (г), 100% Sb (д)

5.5. Правило отрезков

В процессе кристаллизации изменяются и концентрация фаз и количество каждой фазы. Например, когда из жидкости выделяются кристаллы одного из компонентов, жидкость обогащается по своему составу другим компонентом; при кристаллизации количество твердой фазы увеличивается, а жидкости уменьшается. В любой точке диаграммы состояния, когда в системе одновременно существуют две фазы, можно определить количество обеих фаз и концентрацию компонентов в

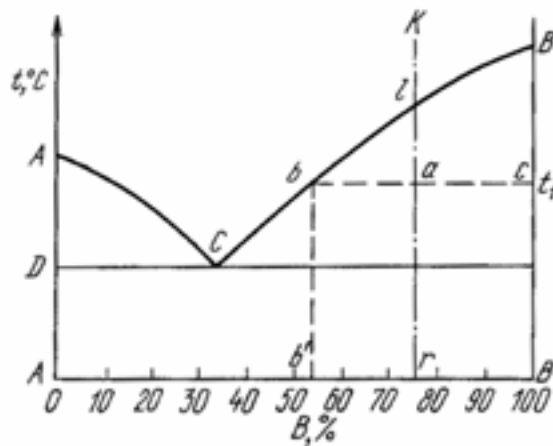


Рис.5.8. К объяснению правила отрезков

них, используя так называемое *правило рычага* или *правило отрезков*.

В точке a , показывающей состояние сплава концентрации K при температуре t_1 (рис.5.8), сплав состоит из кристаллов B и жидкости L . Выше точки I сплав находится в жидком однофазном состоянии, и концентрация компонентов в жидкости определяется проекцией точки I на ось концентраций. При охлаждении из сплава выделяются кристаллы B , и состав жидкости изменяется в сторону увеличения в ней компонента A . При температуре t_1 концентрация компонента B в жидкости определяется проекцией точки b , так как это максимальное количество компонента A , которое может содержать жидкость при t_1 . По достижении эвтектической температуры жидкость принимает эвтектическую концентрацию точки C . Следовательно, при охлаждении сплава K концентрация жидкости меняется по кривой IC . Выделяющиеся кристаллы B имеют постоянный состав — это чистый компонент B , концентрация которого соответствует вертикальной оси BB .

Первое положение правила отрезков формулируется следующим образом. Чтобы определить концентрации компонентов в фазах, через данную точку, характеризующую состояние сплава, проводят горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими данную область, проекции точек пересечения на ось концентраций показывают составы фаз.

Следовательно, для сплава K при температуре t_1 составы обеих фаз определяются проекциями точек b и c на ось концентраций, так как эти точки находятся на пересечении горизонтальной линии, проходящей через точку a , с линиями диаграммы состояния.

Для определения количества каждой фазы предположим, что сплав K находится при температуре t_1 . Сплав K содержит $r\%$ B и $(100 - r)\%$ A . Следовательно, если отрезок AB определяет все количество сплава, то отрезок rA — количество компонента B в сплаве, а отрезок rB — количество компонента A . В точке a сплав состоит из кристаллов B и жидкости концентрации точки b . Жидкость содержит $b'\%$ компонента B , то есть в жидкости количество компонента B определяется отрезком Ab' .

Пусть общая масса сплава равна единице, количество выделившихся кристаллов равно x , а количество жидкости — $(1 - x)$. В этом случае количество компонента A , который находится только в жидкости, равно:

$$b'B(1 - x) = rB,$$

$$b'B - b'Bx = rB,$$

$$x = \frac{b'B - rB}{b'B}.$$

Как видно из рис.5.8:

$$b'B - rB = b'r = ba,$$

$$b'B = bc,$$

тогда

$$x = \frac{ba}{bc},$$

то есть если масса сплава K равна единице и изображается отрезком bc , то масса кристаллов B в точке a равна отношению ab/bc .

Количество жидкости равно:

$$1 - x = 1 - \frac{ba}{bc} = \frac{bc - ba}{bc} = \frac{ac}{bc},$$

то есть масса жидкости в сплаве K в точке a определяется отношением ac/bc .

Отношение количества твердой и жидкой фаз определяется отношением:

$$\frac{x}{1 - x} = \frac{ba \cdot bc}{bc \cdot ac} = \frac{ba}{ac}.$$

Таким образом, если точка a определяет состояние сплава, точка b — состав жидкой фазы, а точка c — состав твердой фазы, то отрезок bc определяет все количество сплава, отрезок ac — количество жидкости, а отрезок ba — количество кристаллов.

Второе положение правила отрезков формулируется следующим образом. Для того чтобы определить количественное соотношение фаз, через заданную точку проводят горизонтальную линию. Отрезки этой линии между заданной точкой и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз.

Правило отрезков в двойных диаграммах состояния можно применять только в двухфазных областях. В однофазной области имеется лишь одна фаза; любая точка внутри области характеризует ее концентрацию. При наличии в двойной системе одновременно трех фаз количество их нельзя определить, так как в процессе кристаллизации количество их непрерывно меняется. Так, в диаграмме I рода три фазы могут сосуществовать в равновесии при температуре кристаллизации эвтектики. Концентрационные этих фаз расположены на одной горизонтали, то есть жидкость концентрации C , кристаллы A концентрации D и кристаллы B концентрации E (рис.5.5). В процессе кристаллизации концентрация фаз не меняется, количество жидкой фазы C уменьшается, а количество твердых фаз увеличивается.

5.6. Диаграмма состояния для сплавов неограниченной растворимостью в твердом состоянии (II рода)

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях и не образуют химических соединений.

Компоненты: A, B ($k = 2$).

Фазы: жидкость L , твердый раствор α ($f_{\max} = 2$).

Если два компонента неограниченно растворяются друг в друге в жидком и твердом состояниях, то в сплаве возможно существование только двух фаз: жидкого раствора L и твердого раствора α . Следовательно, трех фаз в сплаве

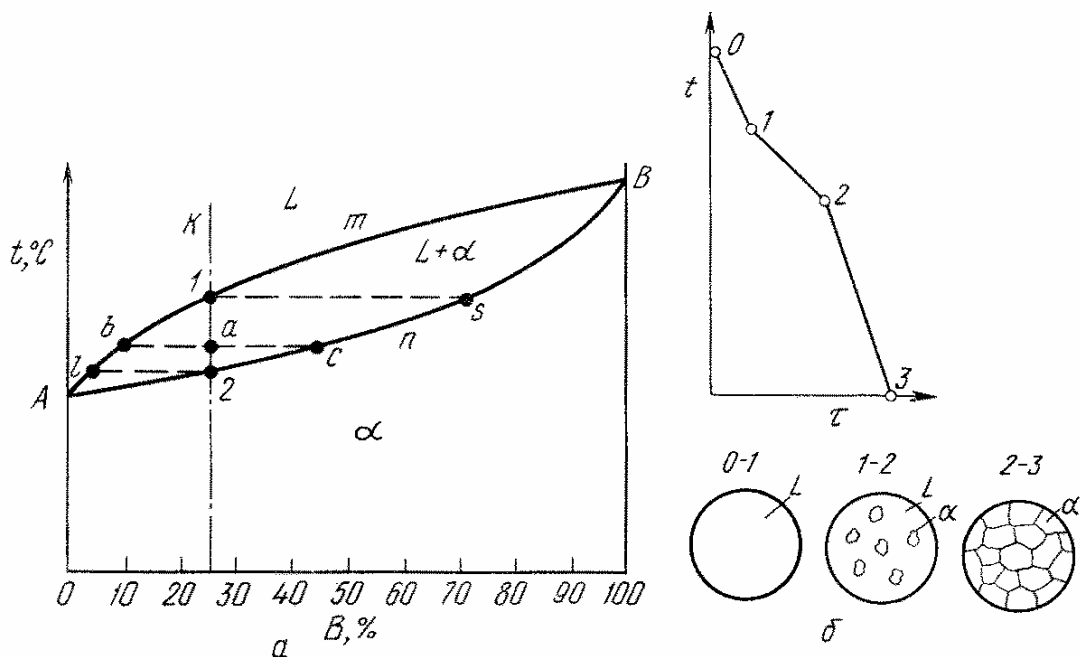


Рис.5.9. Диаграмма состояния П рода (а), кривая охлаждения и структура сплавов (б)

быть не может, и в соответствии с правилом фаз Гиббса кристаллизации при постоянной температуре не наблюдается, поэтому горизонтальных линий на диаграмме состояния нет.

Диаграмма, изображенная на рис.5.9, состоит из трех областей: жидкость (L), смесь жидкости и твердого раствора ($L+\alpha$) и твердого раствора α . Линия AmB является линией ликвидус, а линия AnB — линией солидус. Процесс кристаллизации изображается кривой охлаждения сплава (рис.5.9).

Для сплава K точка 1 соответствует началу кристаллизации, точка 2 — концу этого процесса. Между точками 1 и 2, то есть между линиями ликвидус и солидус, сплав находится в двухфазном состоянии. При двух компонентах и фазах система моновариантна, так как $c = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Если изменяется температура, то изменяется и концентрация компонентов в фазах, каждой температуре соответствуют определенные составы фаз.

Концентрация и количество фаз сплавов в области диаграммы состояния между линиями солидус и ликвидус, определяются правилом отрезков. Например, сплав K в точке a состоит из жидкой и твердой фаз. Состав жидкой фазы определяется проекцией точки b , лежащей на линии ликвидус, а состав твердой фазы — проекцией точки c , лежащей на линии солидус. Количество жидкой фазы определяется соотношением ac/bc , количество твердой фазы — ba/bc .

Обратим внимание, что во всем интервале кристаллизации (от точки 1 до точки 2) из жидкого сплава, имеющего исходную концентрацию K , выделяются кристаллы, более богатые тугоплавким компонентом. Состав первых кристаллов определяется проекцией точки s . Заканчивается кристаллизация сплава K в точке 2, когда последняя капля жидкости, имеющая состав точки 1, затвердевает. Отрезок, показывающий количество твердой фазы, равняется нулю в точке 1, когда начинается кристаллизация, и количеству всего сплава в точке 2, когда

кристаллизация заканчивается. Состав жидкости изменяется по кривой $1-l$, а состав кристаллов — по кривой $s-2$, и в момент окончания кристаллизации состав кристаллов такой же, как и состав исходной жидкости.

5.7. Диаграмма состояния для сплавов ограниченной растворимостью в твердом состоянии (III рода)

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно в твердом состоянии не образуют химических соединений.

Компоненты: A, B ($k = 2$).

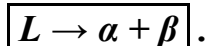
Фазы: L, α, β ($f_{\max} = 3$).

В сплавах такого рода возможно существование: жидкой фазы L , твердого раствора компонента B в A , который обозначен α и твердого раствора компонента A в B — β . В этих сплавах возможно неинвариантное равновесие при одновременном сосуществовании трех фаз: L, α, β . В зависимости от того, какая реакция протекает в условиях сосуществования трех фаз, могут быть два вида диаграммы состояния: диаграмма с эвтектикой и диаграмма с перитектикой.

5.7.1. Диаграмма с эвтектикой

Общий вид диаграммы состояния такого типа приведен на рис.5.10. В рассматриваемых сплавах не образуются фазы, представляющие собой чистые компоненты, из жидкости могут выделяться только твердые растворы α и β . Следовательно, около вертикалей A и B , соответствующих чистым компонентам, находятся области существования твердых растворов α или β . Предельная растворимость компонента B в A определяется линией DF , а предельная растворимость A в B линией CG . В области диаграммы состояния $FDECG$ сплавы находятся за пределами растворимости и являются двухфазными, состоящими из смеси твердых растворов $\alpha + \beta$.

По линии DEC происходит окончание процесса кристаллизации по эвтектической реакции:



Линия AEB является линией ликвидус, линия $ADCB$ — линией солидус. Используя правило фаз и правило отрезков можно проследить за процессом кристаллизации любого сплава.

Рассмотрим кристаллизацию сплава I . Выше точки I сплав находится в жидком состоянии. На отрезке $1-2$ происходит процесс кристаллизации, из

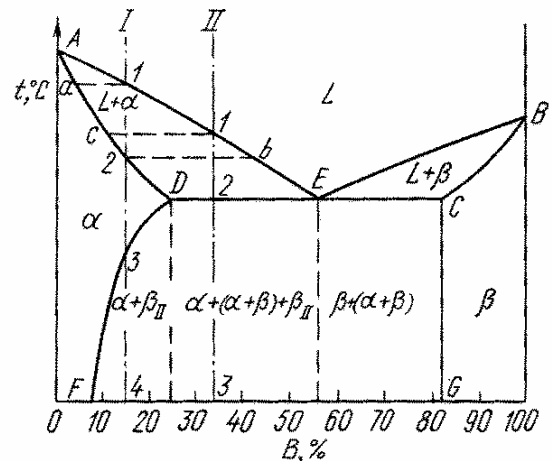


Рис.5.10. Диаграмма состояния с эвтектикой

жидкости выделяются кристаллы твердого раствора α , концентрация которого изменяется по кривой $a-2$, а состав жидкости — по кривой $1-b$. В точке 2 кристаллизация заканчивается, и последние кристаллы твердого раствора α имеют концентрацию исходной жидкости. Эти кристаллы не претерпевают изменений до точки 3, лежащей на линии предельной растворимости DF . Ниже точки 3 твердый раствор α становится пересыщенным компонентом B и выделяет избыточные кристаллы. Применяя правило отрезков для сплава, лежащего внутри двухфазной области $FDECG$, можно определить, что избыточными кристаллами являются кристаллы твердого раствора β . На отрезке 3-4 состав твердого раствора α изменяется по кривой 3- F , вследствие выделения кристаллов β концентрации точки G . Количество кристаллов β при охлаждении увеличивается, так оно характеризуется отрезком от между линиями 3- F и 3-4.

Кристаллы β , выделившиеся из твердого раствора, называются *вторичными кристаллами* и часто обозначаются символом β_{II} в отличие от *первичных* кристаллов β , выделяющихся из жидкости. Процесс выделения вторичных кристаллов из твердого раствора носит название *вторичной кристаллизации* в отличие от процесса *первичной* кристаллизации, когда первичные кристаллы образуются в жидкой фазе.

Кривая охлаждения и схемы структуры сплава *I* при различных температурах показаны на рис.5.11.

Необходимо отметить, что сплавы, концентрация которого лежит левее *F*, не будут иметь вторичных выделений кристаллов α , так как линия *CG* в отличие от линии *FD* изображена на рис.4.10 вертикальной, то есть растворимость компонента *A* в *B* не зависит от температуры. Для твердого раствора α точка *D* показывает максимальную растворимость компонента *B* в компоненте *A* при наиболее благоприятных условиях.

Рассмотрим кристаллизацию сплава *II*. В процессе кристаллизации этого сплава, в отличие от предыдущего, при достижении горизонтальной линии *DEC* наступает неинвариантная реакция. В равновесии находятся три фазы: жидкость состава точки *E*, кристаллы α состава точки *D* и кристаллы β состава точки *C*.

Обычно для удобства записи состава фаз вводят условную запись: индекс возле символа, обозначающего фазу, показывает состав фазы. Например, запись α_D обозначает твердый раствор α состава точки *D*.

В сплаве *II* при достижении температуры, соответствующей горизонтали *DEC*, наступает эвтектическая реакция — из жидкости выделяются кристаллы

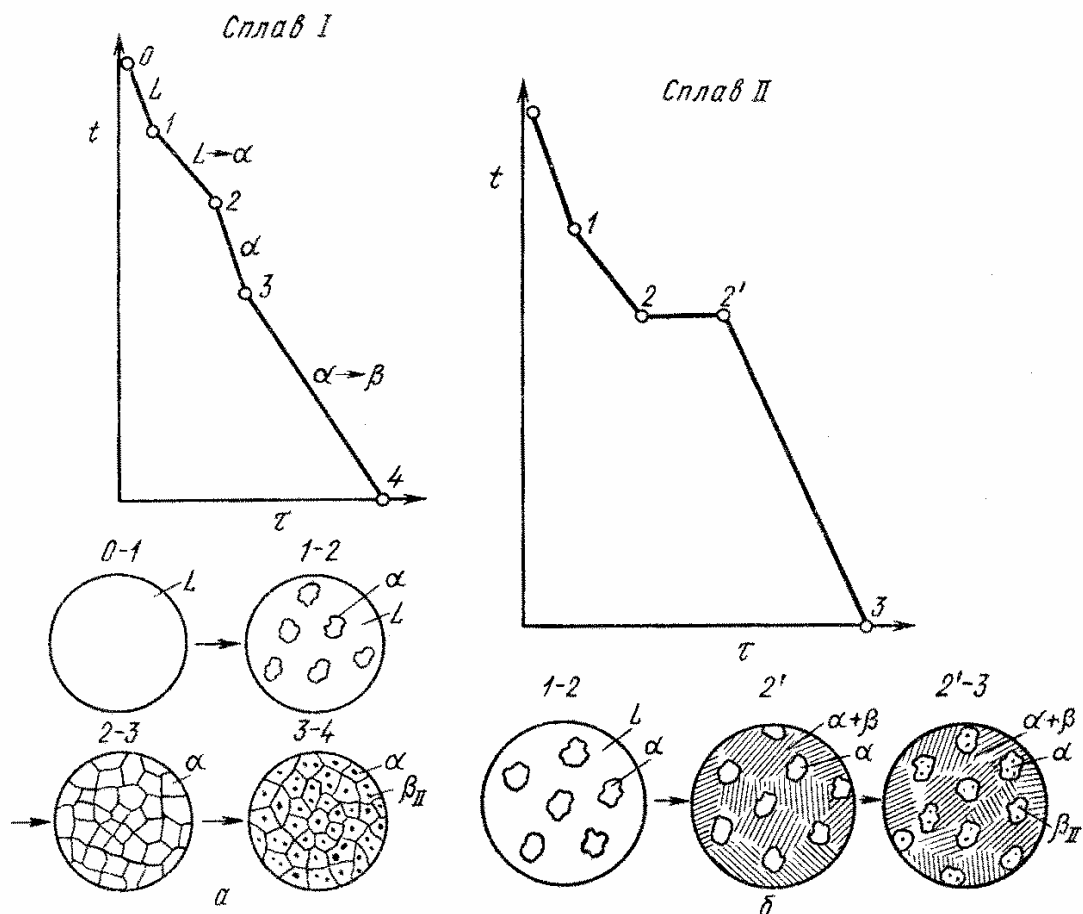
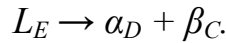


Рис.5.11. Кривые охлаждения и структура сплава, образующего при кристаллизации твердый раствор с последующим выделением вторичной фазы (*a*) и доэвтектического сплава (*б*)

обоих твердых растворов:



Эта реакция невариантна, так как при кристаллизации двухкомпонентного сплава происходит в присутствии трех фаз. Все три фазы, участвующие в реакции имеют определенные составы, и процесс происходит при постоянной температуре.

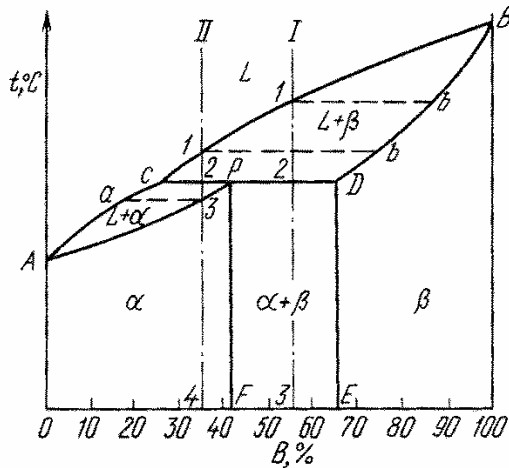


Рис.5.12. Диаграмма состояния с перитектикой

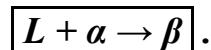
В результате кристаллизации сплава II, кроме первичных кристаллов α , выделившихся при охлаждении от точки I до точки 2, образуется еще эвтектика $\alpha+\beta$. При дальнейшем охлаждении сплава на отрезке 2-3 вследствие изменения растворимости из кристаллов α выделяют вторичные кристаллы β_{II} и при конечной температуре кристаллы α , как первичные, так и входящие в эвтектику, будут иметь состав точки F.

Кривая охлаждения и схема структуры сплава II показана на рис.5.11б. Выделения вторичных кристаллов из эвтектических составляющих обычно не обнаруживается при микроскопическом исследовании, так как вторичные выделения объединяются с соответствующей фазой эвтектики.

Несмотря на многообразие структурных составляющих: первичные кристаллы твердого раствора α , вторичные кристаллы твердого раствора β_{II} и эвтектика $\alpha+\beta$, окончательно охлажденный сплав содержит только две фазы α и β . Правило фаз, если его применить ниже линии DE, покажет все количество твердых растворов α и β , независимо от того, в какой структурной форме они находятся.

5.7.2. Диаграмма с перитектикой

При эвтектическом превращении жидкость кристаллизуется с образованием двух твердых фаз. Возможен и другой тип трехфазного равновесия двухкомпонентной системы, когда жидкость реагирует с ранее выпавшими кристаллами и образует новый вид кристаллов. Реакция такого типа называется *перитектической* и в общем виде записывается как:

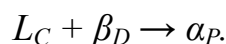


Общий вид диаграммы с перитектическим превращением показан на рис.5.12. На диаграмме присутствуют три однофазные области: жидкость L и ограниченные твердые растворы α и β . Линия ABC является линией ликвидус, линия APDB — линией солидус.

Рассмотрим кристаллизацию сплава I. Кристаллизация начинается в точке I, когда из жидкости выпадают кристаллы твердого раствора β состава точки b.

По мере снижения температуры жидкость изменяет свою концентрацию по линии ликвидус от точки I до точки C , а кристаллы β — по линии солидус от точки b до точки D . На перитектической горизонтальной CPD состав жидкости соответствует точке C , а состав кристаллов β — точке D .

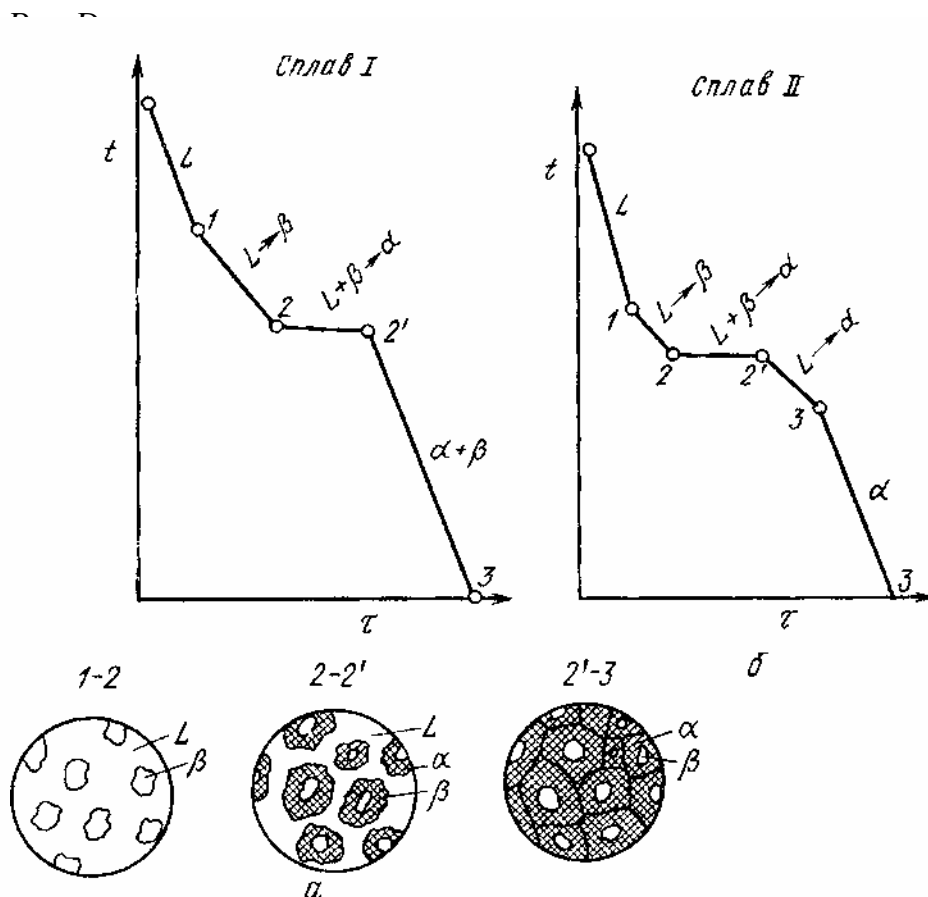
В результате перитектической реакции обеих фаз образуется третья фаза α , концентрация которой определяется точкой P :



То
и β , на
ными, т
висит с
как кри
Ко
димое,
точке F

В
реакции

Ка



уров α
пикаль-
е не за-
ке вид,
необхо-
гствует

ческой

то есть

и числ-

Рис. 5.13. Кривые охлаждения и структура сплавов, в которых после окончания перитектической реакции в избытке остаются кристаллы β . Следовательно, в конечной структуре сплава будут присутствовать как кристаллы α , образовавшиеся в результате перитектической реакции, так и оставшиеся избыточные первичные кристаллы β . Чем ближе точка 2 лежит к точке P , тем меньше в сплаве остается избыточных кристаллов, а для сплава, отвечающего по концентрации точке P , соотношение реагирующих при перитектическом превращении жидкости и кристаллов β таково, что оно как раз достаточно для образования кристаллов α предельной концентрации.

На рис.5.13а показаны кривая охлаждения сплава *I* и отдельные моменты кристаллизации на схемах структуры. Для перитектической кристаллизации (средняя схема) характерно то, что новая фаза α появляется на границе реагирующей друг с другом жидкости и кристаллов β .

Рассмотрим кристаллизацию сплава *II* (рис.5.12 и 5.13б). Отличие кристаллизации этого сплава от кристаллизации сплава *I* состоит в том, что при перитектической температуре имеется избыток жидкой фазы по сравнению с тем количеством, которое необходимо для образования кристаллов α с концентрацией точки *P*. Поэтому перитектическое превращение сплава *II* заканчивается полным исчезновением твердого раствора β , а оставшаяся жидкость в интервале 2'-3 кристаллизуется в фазу α , при этом концентрация жидкости изменяется и кривой *C-a*, а концентрация образующихся кристаллов твердого раствора α — по кривой *P-3*.

5.8. Диаграмма состояния для сплавов, образующих химические соединения (IV рода)

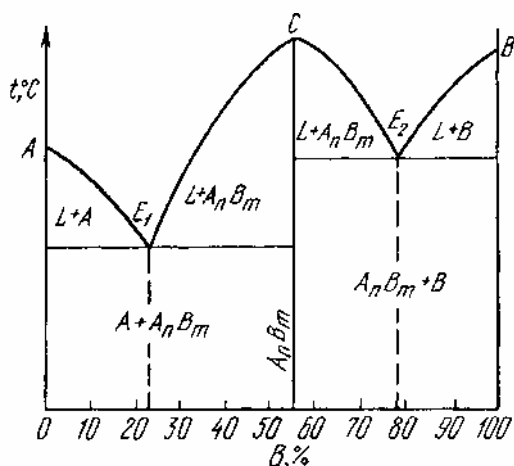


Рис.5.14. Диаграмма состояния с устойчивым химическим соединением

Химическое соединение характеризуется определенным соотношением компонентов, а это отражается на диаграмме состояния вертикальной линией, проходящей на оси абсцисс через точку, отвечающую соотношению компонентов в химическом соединении. Если компоненты *A* и *B* образуют химическое соединение A_nB_m , то на $n+m$ его атомов приходится *n* атомов *A* и *m* атомов *B*. Определенному атомному соотношению соответствует и определенное соотношение по массе. Химическое соединение устойчиво, если его можно нагреть без разложения до расплавления, и неустойчиво, если при нагреве оно разлагается.

В зависимости от этого могут быть два вида диаграмм состояния. Кроме того, возможно образование нескольких химических соединений между двумя компонентами, а также растворимость на базе химического соединения — эти обстоятельства также находят отражение в диаграмме состояния.

5.8.1. Диаграмма с устойчивым химическим соединением

Предположим, что оба компонента образуют одно устойчивое соединение A_nB_m , причем и это соединение, и чистые компоненты не образуют в твердом состоянии растворов.

Компонентами системы являются вещества *A* и *B*, а твердыми фазами — кристаллы чистых веществ *A* и *B* и химического соединения A_nB_m . Из четырех возможных в этой системе фаз могут одновременно сосуществовать три: или *L*, *A*, A_nB_m или *L*, *B*, A_nB_m .

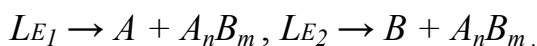
Рассматриваемое химическое соединение устойчиво, то есть оно может быть нагрето без разложения до своей температуры плавления, причем процесс плавления происходит при постоянной температуре, что вполне соответствует правилу фаз. Если химическое соединение рассматривать как однокомпонентную систему, то есть принять в качестве единственного компонента само соединение, тогда при плавлении степень свободы системы $c = k - f + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. Если химическое соединение рассматривать как двухкомпонентную систему, состоящую из компонентов A и B , то по правилу фаз $c = 2 - 2 + 1 = 1$. Однако, изменение концентрации у химического соединения невозможно, единица в уравнении правила фаз будет занята под концентрацию.

На рис.5.14 показана диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одним устойчивым химическим соединением A_nB_m . Вертикаль A_nB_m на диаграмме соответствует простому кратному соотношению элементов в атомных или массовых процентах. Обычно на диаграммах состояния по оси абсцисс откладывают массовые проценты. Для пересчета массовых процентов в атомные проценты пользуются следующими формулами:

$$\alpha = \frac{aB_1}{aB_1 + bA_1} 100\%, \quad \beta = \frac{bA_1}{bA_1 + aB_1} 100\%,$$

где a и b - содержание компонентов A и B в массовых процентах, A_1 и B_1 — их атомные массы, α и β — содержание компонентов в атомных процентах.

Точка C на диаграмме состояния соответствует температуре плавления химического соединения. На диаграмме имеются две эвтектические точки E_1 и E_2 . Эвтектика E_1 представляет собой смесь кристаллов компонента A и химического соединения A_nB_m , эвтектика E_2 — кристаллов B и A_nB_m . Соответствующими реакциями образования эвтектических смесей являются:



На линиях E_1C и CE_2 выделяются первичные кристаллы химического соединения. Следовательно, заэвтектические сплавы в отношении эвтектики E_1 и доэвтектические сплавы в отношении эвтектики E_2 в твердом состоянии состоят из первичных кристаллов A_nB_m и эвтектики E_1 или E_2 .

Кристаллизация сплавов по этой диаграмме происходит совершенно ана-

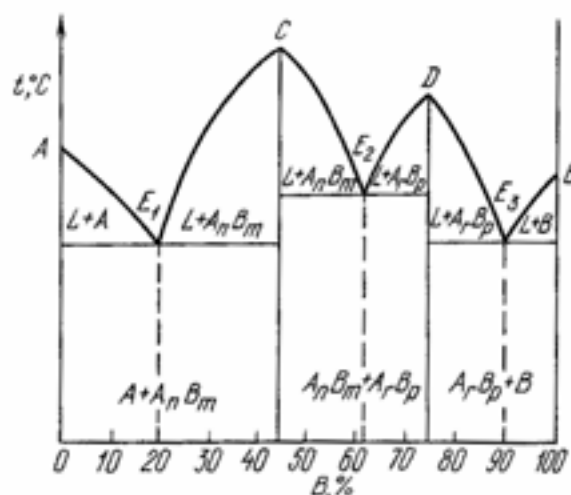


Рис.5.15. Диаграмма состояния с двумя устойчивыми химическими соединениями

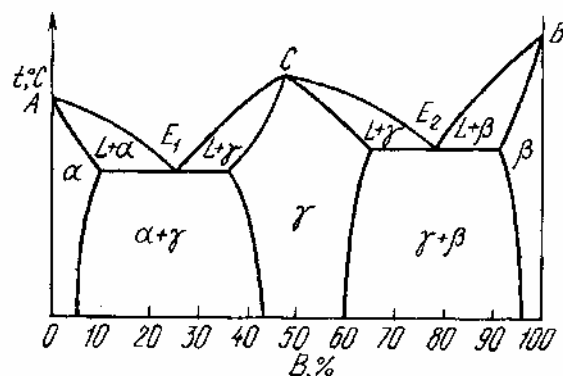


Рис.5.16. Диаграмма состояния с твердым раствором на основе химического соединения

логично кристаллизации сплавов, образующих механические смеси кристаллов чистых компонентов. Отличие состоит только в том, что кроме выделения кристаллов чистых компонентов A и B , происходит еще образование кристаллов химического соединения A_nB_m . Таким образом, диаграмма двухкомпонентного сплава с одним химическим соединением представляет собой сочетание двух простых диаграмм состояния механических смесей. Можно разделить такую диаграмму на две части по вертикали, соответствующей химическому соединению и изучать каждую часть диаграммы отдельно.

Если компоненты A и B образуют между собой два или больше химических соединений, то диаграмма состояния таких систем составлена из трех, четырех и так далее простых диаграмм механических смесей (рис.5.15).

Если компоненты сплава в твердом состоянии образуют ограниченные твердые растворы друг в друге, а также растворы на базе химического соединения, то на диаграмме состояния это отмечается областями существования соответствующих твердых растворов. На рис.5.16 изображена такая диаграмма, где α и β — твердые растворы на основе чистых компонентов A и B , а γ — твердый раствор на основе химического соединения A_nB_m . Видно, что если диаграмма состояния на рис.5.15 представляет собой сдвоенную диаграмму механических смесей из чистых компонентов, то диаграмма, приведенная на рис.5.16, представляет сдвоенную диаграмму смесей из твердых растворов компонентов.

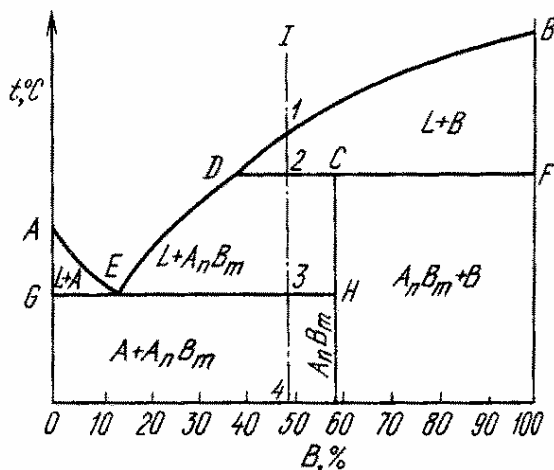
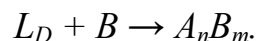


Рис.5.17. Диаграмма состояния с неустойчивым химическим соединением

5.8.2. Диаграмма с неустойчивым химическим соединением

На рис.5.17 приведена диаграмма состояния двухкомпонентного сплава, с неустойчивым химическим соединением, которое при нагреве до определенной температуры разлагается на жидкость и один из компонентов. На линии DCF находятся в равновесии три фазы: жидкость концентрации точки D , кристаллы компонента B и кристаллы химического соединения A_nB_m . При нагреве неустойчивое химическое соединение

A_nB_m распадается на жидкость концентрации точки D и кристаллы B , при охлаждении происходит обратная реакция:



Эта реакция подобна перитектической; жидкость реагирует с ранее выделившимися из нее кристаллами, но образует не новый твердый раствор, как в случае перитектической реакции, а химическое соединение.

Процесс кристаллизации сплава I в равновесных условиях будет протекать следующим образом. В точке I начинается кристаллизация, выпадают кристаллы B , и концентрация жидкости изменяется по кривой $I-D$. В точке 2 при по-

стоянной температуре образуется устойчивое химическое соединение по уравнению, приведенному выше. По окончании реакции в избытке остается жидкость, которая кристаллизуется с выделением соединения A_nB_m до тех пор, пока концентрация жидкости не достигнет точки E , тогда оставшаяся жидкость кристаллизуется в эвтектику, состоящую из кристаллов A и химического соединения A_nB_m . На кривой охлаждения сплава I присутствуют два горизонтальных участка невариантных реакций: верхний, соответствующий образованию неустойчивого химического соединения, и нижний, соответствующий образованию эвтектики ($A+A_nB_m$).

5.9. Диаграмма состояния для сплавов, испытывающих полиморфные превращения

В приведенных выше диаграммах рассмотрены первичные превращения в двухкомпонентных сплавах, связанные с процессами кристаллизации из жидкого состояния, а также процессы вторичной кристаллизации, когда вследствие изменения растворимости элементов с изменением температуры выделяются вторичные кристаллы. Вторичная кристаллизация наблюдается и в том случае, когда сплав при изменении температуры претерпевает полиморфные превращения. Полиморфные превращения сплавов в твердом состоянии наблюдаются во всех случаях, если хотя бы один из компонентов сплава обладает аллотропическими формами. К таким системам относятся, например, сплавы, компонентами которых являются железо, олово, кобальт, марганец, титан, цирконий и редкоземельные металлы.

В рассматриваемых диаграммах состояния сплавов с полиморфными превращениями верхняя часть диаграммы характеризует первичную кристаллизацию системы, нижняя — вторичную кристаллизацию. Вид диаграммы состояния зависит от типа взаимодействий между аллотропическими формами обоих компонентов. Рассмотрим некоторые наиболее типичные случаи и возможные виды диаграмм состояния.

Предположим, что компонент A имеет две модификации — A_α и A_β , причем низкотемпературная модификация A_α изоморфна компоненту B , то есть может образовать с ним неограниченный твердый раствор α , а на основе высокотемпературной фазы A_β и B образуется ограниченный твердый раствор β . Диаграмма состояния сплава такого типа приведена на рис.5.18а. В области CDP сосуществуют оба твердых раствора α и β , концентрация которых определяется кривыми CD и CP , по линии DPF происходит перитектическая реакция образования твердого раствора α .

Если кристаллы компонента B изоморфны высокотемпературной модификации A_β , то диаграмма имеет вид, изображенный на рис.5.18б. В области CDF сосуществуют в равновесии два твердых раствора компонента B : ограниченный $\alpha = A_\alpha(B)$ и неограниченный $\beta = A_\beta(B)$.

Если оба компонента A и B имеют по две модификации, причем низкотемпературные фазы A_α и B_α , также как высокотемпературные A_β и B_β образуют неограниченные твердые растворы, то диаграмма состояния имеет вид, приведенный на рис.5.18в. Диаграмма является как бы вдвоенной, "двухэтажной" диаграммой сплава, в котором компоненты неограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии.

Если низкотемпературные модификации A_α и B_α ограниченно растворимы друг в друге и образуют два твердых раствора $\alpha' = A_\alpha(B_\alpha)$ и $\alpha'' = B_\alpha(A_\alpha)$, а высокотемпературные A_β и B_β изоморфны в растворе β , то диаграмма состояния представляет собой сочетание диаграмм сплавов с неограниченной растворимостью в высокотемпературной области и с ограниченной растворимостью — в низкотемпературной (рис.5.18г). При температуре, соответствующей линии CED , происходит распад твердого раствора с одновременным выделением двух

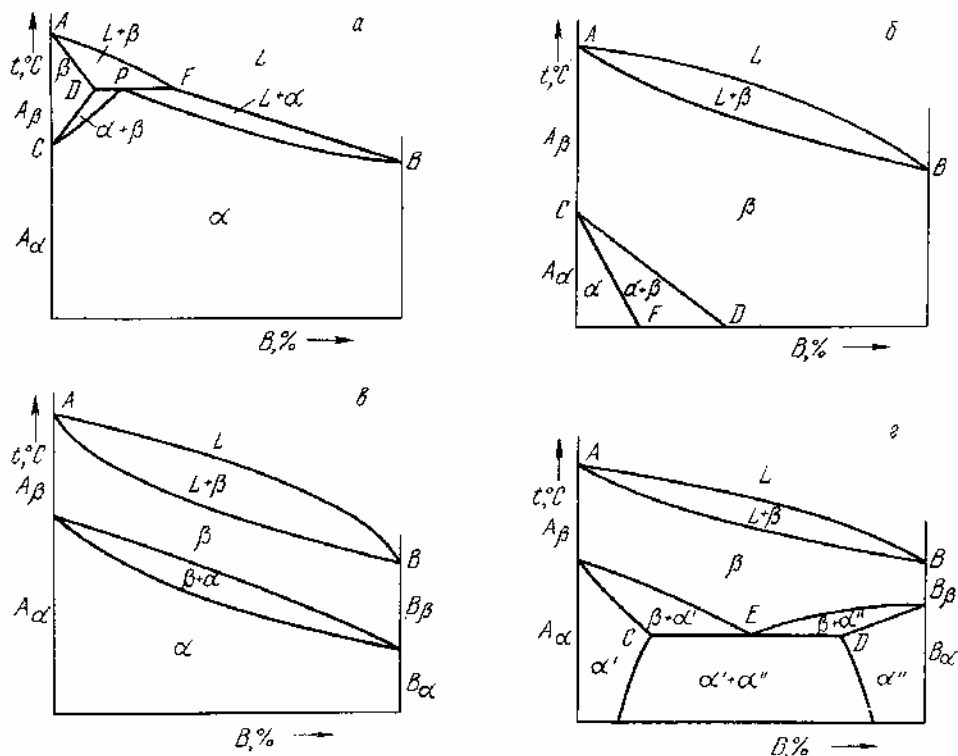


Рис.5.18. Диаграммы состояния с полиморфными превращениями

типов твердых растворов:

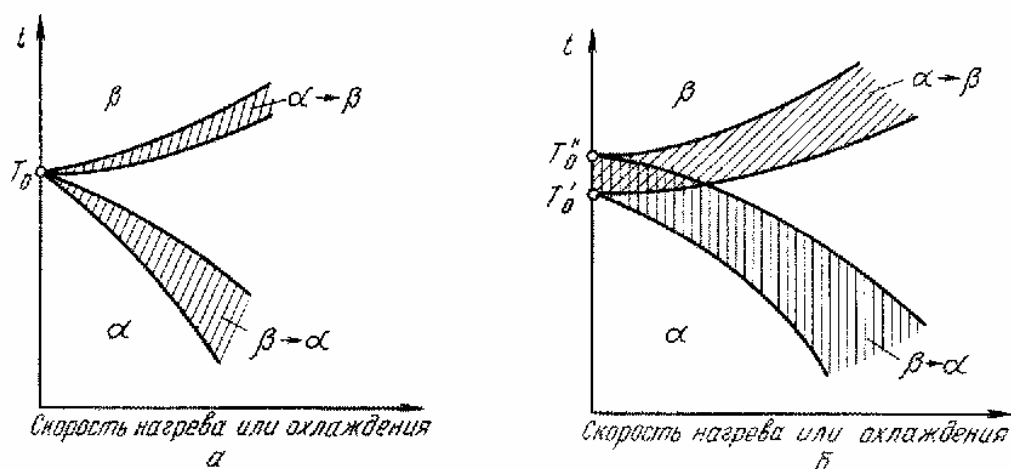
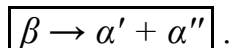


Рис.5.19. Влияние скоростей нагрева и охлаждения на температуры превращений для систем с нулевой (а) и ненулевой степенями свободы (б)

Реакция такого типа протекает аналогично кристаллизации эвтектики, только исходной фазой является не жидкость, а твердый раствор. В отличие от кристаллизации эвтектики из жидкости превращение, в результате которого происходит распад твердого раствора с одновременным выделением двух новых фаз называется *эвтектоидным*, а смесь образующихся кристаллов твердых растворов - *эвтектоидом*.

5.10. Кристаллизация сплавов в неравновесных условиях

Диаграмма состояния характеризует равновесное состояние сплава, а линии на диаграмме показывают температурно-концентрационные условия превращения в равновесных условиях, когда свободные энергии исходной и образующейся фаз равны. Вместе с тем превращение при температуре фазового равновесия невозможно, так как в этом случае нет выигрыша в свободной энергии термодинамической системы. Поэтому равновесную диаграмму состояния следует рассматривать только как предельный случай, когда при бесконечно малых скоростях нагрева или охлаждения достигается бесконечно малая разность уровней свободных энергий сосуществующих фаз и превращение совершается с бесконечно малой скоростью. Реальные температуры превращения при нагреве, который проводится с какой-то конечной скоростью, всегда выше равновесных, а для случая охлаждения всегда ниже.

На рис.5.19 схематически показано влияние скорости нагрева или охлаждения на температуры полиморфных превращений систем с различной степенью свободы.

Анализ приведенной схемы показывает следующие закономерности.

1) Полиморфному превращению $\alpha \leftrightarrow \beta$ при бесконечно малой скорости охлаждения или нагрева отвечают теоретические температуры равновесия: T_0 — для инвариантных систем, например, для полиморфного превращения в

чистых металлах; или интервал $T''_0 - T'_0$ — для систем с одной или более степенями свободы, например, для превращение твердых растворов. В условиях конечных скоростей нагрева или охлаждения превращение начинается и заканчивается выше или ниже равновесных температур.

2) Перегрев или переохлаждение системы тем больше, чем больше скорость нагрева или скорость охлаждения, причем склонность к переохлаждению больше, чем к перегреву.

3) В реальных условиях превращение для всех систем протекает в интервале температур. Этот интервал тем больше, чем больше скорость нагрева или охлаждения.

Таким образом, описываемые диаграммой состояния превращения представляют собой некоторую абстракцию, поскольку необходимость переохлаждения или перегрева для протекания реакций в ней не учитывается. Однако, если скорость изменения температуры невелика, то можно пренебречь небольшой степенью переохлаждения или перегрева и рассматривать превращения как совершающиеся при температурах и в последовательности, указанной на диаграмме состояния. Диаграммами равновесия широко пользуются при анализе так называемых равновесных структур и превращений, совершающихся при медленных изменениях температуры.

В условиях больших скоростей охлаждения и нагрева изменяется не только температура превращения, но и условия превращения. Например, в переохлажденных системах не успевают пройти диффузионные процессы, необходимые для осуществления равновесных превращений. Для этих случаев равновесия диаграмма состояния уже недействительна.

5.10.1. Непрерывная кристаллизация жидкого раствора

При равновесной кристаллизации (рис.5.9) состав жидкости и выпавших кристаллов непрерывно меняется в соответствии с линиями ликвидус и солидус. Состав остающейся жидкости удаляется от среднего состава сплава, а состав кристалла приближается к среднему и достигает его к моменту окончания кристаллизации жидкости. Для осуществления равновесного процесса должна происходить диффузия и в жидкой, и в твердой фазе. В условиях очень медленного охлаждения процессы диффузии проходят полностью, и равновесный сплав в твердом состоянии представляет собой однородный твердый раствор.

Однако в реальных условиях кристаллизации при конечных скоростях охлаждения диффузия в жидкой фазе, как правило, успевает пройти, так как подвижность атомов в ней велика, диффузия же в твердой фазе всегда запаздывает.

Рассмотрим реальный процесс кристаллизации сплава I по диаграмме состояния, приведенной на рис.5.20. В равновесных условиях процесс выделения из жидкости твердого раствора проходит в интервале n - c , при этом состав выделяющихся кристаллов изменяется в соответствии с отрезком a - c линии солидус. В реальном случае не успевает произойти диффузия, выравнивающая состав твердой фазы, и средний состав кристаллов изображается штриховой линией a - c' . Поэтому при температуре t_1 , когда теоретически должна закончиться кристаллизация, еще остается какое-то количество жидкости, которое характеризуется отрезком c' - c . Эта жидкость состава точки f продолжает охлаждаться, обогащаясь компонентом B , и когда сплав достигает эвтектической температуры, жидкость имеет состав точки E . Кристаллы образовавшегося твердого раствора неоднородны и их средний состав характеризуется не точкой e , как при

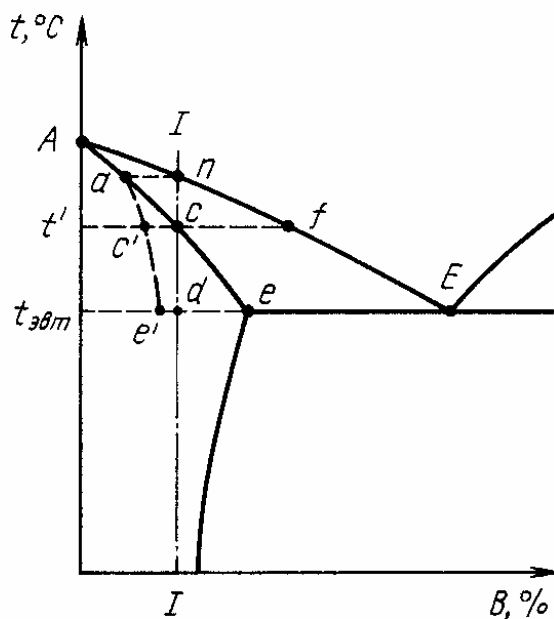


Рис.5.20. Изменение среднего состава кристаллов при неравновесной кристаллизации

равновесном процессе, а точкой e' , лежащей на линии $ac'e'$. Следовательно, при $t_{эвт}$ в сплаве остается какое-то количество жидкости, характеризующееся отрезком e' - d , которое затвердеет в эвтектическую смесь фаз.

Таким образом, реальная структура литого сплава I согласно описанной схеме кристаллизации будет сильно отличаться от равновесной структуры, соответствующей диаграмме состояния системы. Вместо однородного твердого раствора получается структура, состоящая из смеси неоднородного твердого раствора и эвтектики. Если скорость охлаждения сплава такова, что точка e' совпадает с точкой d , тогда в конечной структуре сплава эвтектики не будет. Отсюда следует, что наличие эвтектики не обязательно в структуре литого сплава, а не-

однородный твердый раствор — типичная характеристика литой структуры реальных сплавов.

Известно, что в процессе кристаллизации жидкого металла образуются древовидные кристаллы—дендриты. Обычно при кристаллизации твердых растворов первые кристаллы имеют более высокую концентрацию тугоплавкого компонента, чем последующие. Вследствие этого ось первого порядка дендрита содержит больше тугоплавкого компонента, чем ось второго порядка, и так далее. Междендритные пространства, которые кристаллизуются в последнюю очередь, содержат наибольшее количество легкоплавкого компонента.

Описанный реальный процесс кристаллизации и структура литого сплава называются *дендритной ликвацией*. Состояние дендритной ликвации является неравновесным, так как неоднородный раствор имеет более высокую свободную энергию, чем однородный. При длительном нагреве сплава дендритная ли-

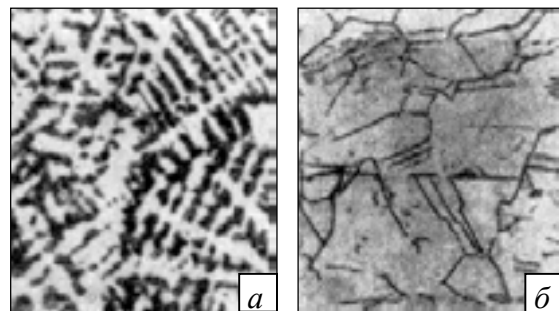
квация может быть в большей или меньшей степени устранена процессами диффузии, которая выравнивает концентрацию элементов во всех фазах сплава.

На рис.5.21, в качестве иллюстрации, приведены фотографии микроструктуры реальных сплавов, имеющих структуру дендритной ликвации, то есть *ликвационные неоднородности* в твердом растворе.

Рассмотренная схема кристаллизации происходит при не очень высоких скоростях охлаждения от $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $1^{\circ}\text{C}/\text{с}$, такие скорости характерны для охлаждения небольших слитков. В начале такого процесса кристаллизации сплав переохлаждается не сильно, однако в конце процесса из-за запаздывания диффузии в твердой фазе достигаются значительные степени переохлаждения.

Рис. 5.21. Структура твердого раствора цинка и никеля в меди в литом состоянии (а) и после отжига (б)

В настоящее время разработана технология распыления жидкого металла в среде сильно охлажденных или сжиженных инертных газов. В этом случае скорость охлаждения достигает $10^3\text{--}10^6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$, а конечный сплав представляет собой порошок из сферических гранул размером 50–200 мкм. В таком процессе жидкий металл переохлаждается на несколько сотен градусов ниже равновесной температуры кристаллизации и превращается в однородный, но сильно пересыщенный твердый раствор, состав которого совпадает с составом исходной жидкости. При последующем нагреве сплава происходит выделение вторичных фаз в дисперсном виде. *Дисперсная структура* характеризуется равномерным распределением вторичных фаз по объему сплава и очень малыми размерами выделений. В большинстве случаев выделения вторичных фаз в дисперсной структуре можно обнаружить только методами электронной микроскопии.



При очень высоких скоростях охлаждения порядка $10^6\text{--}10^7\text{ }^{\circ}\text{C}$ жидкий раствор переохлаждается до столь низких температур, что все процессы кристаллизации заморожены, и жидкость, охлаждаясь до комнатной температуры, загустевает, образуя металл в аморфном состоянии. Необходимо отметить, что реализация столь высоких скоростей охлаждения представляет собой очень сложную техническую проблему, решенную только в последние годы. Как правило, аморфное металлическое состояние до сих пор исследуется на сплавах, содержащих значительное количество фосфора или других неметаллов, называемых *аморфизаторами*. Сплавы такого типа можно получить в аморфном состоянии при меньших скоростях охлаждения.

При закалке из жидкого состояния существует две критические скорости охлаждения: первая, когда сплав кристаллизуется в однородный сильно пересыщенный твердый раствор, то есть избыточная фаза не выделяется; и вторая, когда кристаллизация отсутствует, то есть твердый сплав находится в аморфном состоянии. При большой скорости охлаждения, но меньшей чем первая критическая скорость, избыточная фаза частично или полностью успеет выделиться, но в дисперсном виде. Сплавы, которые кристаллизуются в структуру,

состоящую из неоднородного твердого раствора и дисперсных выделений вторичных фаз, называются *дисперсионно-твердеющими*. Среди магнитных материалов к дисперсионно-твердеющим сплавам относятся, например, системы $R(\text{Co}, \text{Cu})_5$, и $R(\text{Co}, \text{Ni})_5$.

Таким образом, применение различных скоростей охлаждения расплава и режимов термических обработок слитков, можно получить большое разнообразие структурных состояний одного и того сплава. Это в свою очередь обуславливает и большое разнообразие физических свойств сплавов, что находит широкое использование в практических целях.

5.10.2. Неравновесная кристаллизация твердого раствора

Если в процессе охлаждения возможен распад твердого раствора, то равновесная диаграмма состояния показывает начало этого процесса при самом медленном охлаждении. Для сплава I распад твердого раствора начинается в точке I (рис.5.22). С увеличением скорости охлаждения температура начала выделения избыточной фазы β_{II} снижается до точек I' и I'' , количество выделившейся фазы уменьшается, так как уменьшаются отрезки FF''' , $F'F''$, $F''F'''$. Наконец, при определенной скорости охлаждения твердый раствор полностью переохладится до комнатной температуры без выделений вторичной фазы, такому случаю соответствует кривая растворимости DF''' .

Таким образом, регулируя скорость охлаждения, можно добиться разной степени распада твердого раствора вплоть до полного его подавления. Такие пересыщенные твердые растворы неустойчивы, так как находятся при комнатной температуре в неравновесном состоянии. Если тепловая подвижность атомов переохлажденного раствора недостаточна, то состояние пересыщения может сохраняться неопределенно долгое время. В противном случае с течением времени даже при комнатной температуре будет происходить постепенный распад пересыщенного раствора с выделением избыточной фазы. Очевидно, что

процесс распада будет ускоряться при повышении температуры.

Вторичные фазы, образующиеся при медленном охлаждении твердого раствора (стабильная β -фаза) и вторичном нагреве закаленного пересыщенного твердого раствора (новая β -фаза) имеют сильные различия. Новая вторичная фаза обычно не отвечает составу стабильной β -фазы, указанной на равновесной диаграмме состояния. Стабильная фаза, как правило, имеет округлую форму, а новая β -фаза выделяется в виде тонких пластинок или иголочек.

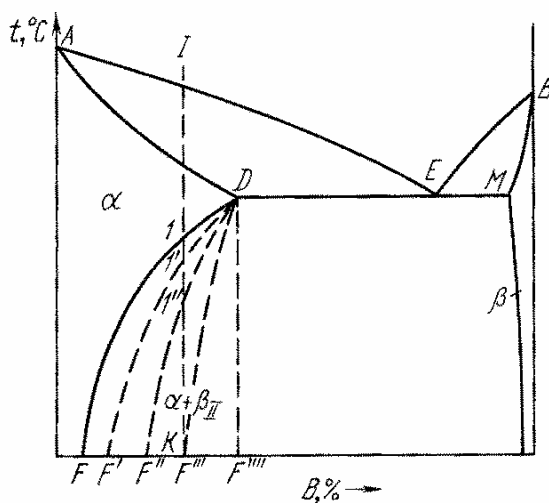


Рис.5.22. Кристаллизация из твердого раствора в условиях переохлаждения

Выделения стабильной вторичной фазы ориентационно не связаны с матрицей. Слой атомов, принадлежащий исходной матричной фазе твердого раствора, соседствует с граничным слоем атомов выделений стабильной вторичной β -фазы произвольным образом (рис.5.23а).

Если вторичный распад пересыщенного твердого раствора происходит при достаточно низкой температуре, то новая β -фаза определенным образом ориентирована относительно матрицы, так что пограничный слой атомов в равной степени принадлежит обеим решеткам (рис.5.23б). Такое сочленение кристаллических решеток фаз называется *когерентным*, а сами фазы *когерентными*.

На границе раздела когерентных фаз возникают напряжения тем большие, чем больше различия в строении сопряженных кристаллических решеток. Если температуру сплава повышать, то вследствие увеличения тепловой подвижности атомов и наличия напряжений на границе раздела фаз когерентная связь решеток разрывается, метастабильная фаза переходит в равновесную β -фазу. При этом выравнивается не только состав вторичных фаз, но и пластинчатые кристаллики метастабильной β -фазы растут, стремясь принять округлую форму. Когда описанные процессы пройдут полностью, структура и фазовый состав сплава станут такими же, как и в случае медленного охлаждения.

Фактически при рассмотрении неравновесных процессов кристаллизации сплавов были описаны два вида *термических обработок*. Процесс фиксирования при быстром охлаждении неустойчивого структурного состояния сплава носит название *заковки*, а последующий процесс постепенного приближения к равновесному состоянию при длительной выдержке сплава при высоких температурах называется *отпуском* или *старением*. Изменение структуры сплавов, достигаемое разной степенью приближения сплава к равновесному состоянию, приводит к разнообразному изменению его свойств, чем и обусловлено широкое применение термических обработок на практике. Поскольку воздействия термических обработок основаны на процессах неравновесной кристаллизации сплавов, очевидна необходимость их подробного изучения для различных систем сплавов с целью определения конкретных режимов термических обработок и, в конечном итоге, получения заданного уровня свойств изделий.

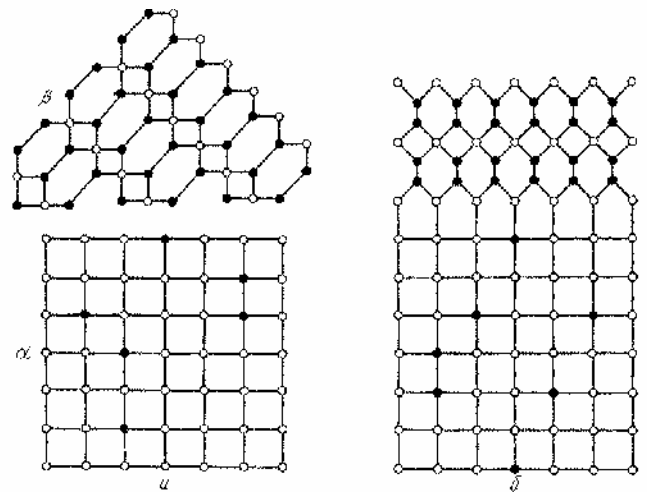


Рис.5.23. Схемы сочленения кристаллических решеток: невязанная (а) и когерентная (б)

5.11. Диаграммы сплавов с тремя компонентами

Современная техника не ограничивается применением чистых металлов и двухкомпонентных сплавов. В большинстве случаев практически применяемые

сплавы являются многокомпонентными, поэтому возникает необходимость изучения диаграмм состояния многокомпонентных систем.

Для изображения диаграммы состояния однокомпонентной системы достаточно нанести точки на прямую линию (рис.5.1), диаграмму состояния двухкомпонентной системы изображают в виде плоского графика (рис.5.2). Диаграмма состояния сплавов с тремя компонентами изображается в пространстве: одна ось показывает содержание одного компонента, вторая ось — содержание второго компонента, третья ось — температурная (рис.5.24). Очевидно, если содержание двух компонентов задано, то содержание третьего определяется равенством $100\% - A - B$.

На вертикальные линии диаграммы состояния наносят точки фазовых превращений сплавов. Изучив достаточное количество сплавов, точки одинаковых превращений можно объединить в поверхности. Таким образом, пространственная модель диаграммы состояния трехкомпонентных сплавов состоит из различных поверхностей, между которыми заключены объемы одинаковых фазовых состояний.

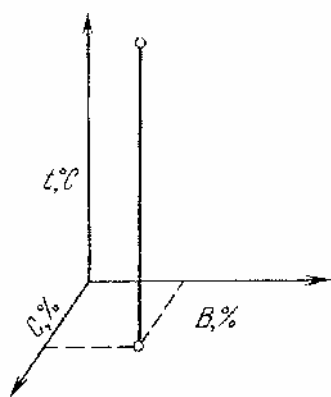


Рис.5.24. Координаты для трехкомпонентной системы

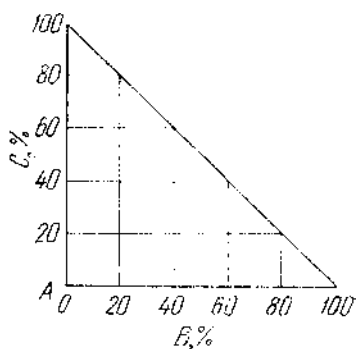


Рис.5.25. Прямоугольный концентрационный треугольник

На диаграмме присутствует пространственная область, соответствующая жидкому состоянию, которая от области равновесия жидкого состояния с кристаллическим отделяется *поверхностью ликвидус*. Область сосуществования жидкости и кристаллических фаз отделяется от области существования одного кристаллического вещества *поверхностью солидус*.

Существует два способа изображения концентрации компонентов в тройных системах. В первом способе используется прямоугольная система координат (рис.5.25). Начало координат соответствует чистому компоненту *A*. По осям откладывают концентрации *B* и *C* так же, как для двойных систем. Крайние точки на обеих осях соответствуют чистым компонентам *B* и *C*. Если масштабна обеих осях одинаков, то точки *B* и *C* одинаково удалены от начала координат. Концентрации двойных сплавов *A-C* и *A-B* соответствуют осям координат и могут иметь одинаковый масштаб; концентрация двойного сплава *B-C* соответствует гипотенузе прямоугольного треугольника, и всегда измеряется в другом масштабе. Таким образом, недостатком такого метода изображения является различие масштабов для концентраций отдельных компонентов. Этот метод применяют главным образом при изображении не всей диаграммы состояния, а только ее части, для сплавов, богатых одним из компонентов.

Для полного изображения диаграммы состояния тройной системы, так чтобы изменение концентрации каждого компонента измерялось в одинаковом масштабе, используют косоугольные координаты с углом 60° . Основанием пространственной модели диаграммы является равносторонний треугольник, на который наносят сетку концентраций и который называется *концентрационным треугольником* (рис.5.26). Вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым компонентам A , B и C . Линия AB изображает двойные сплавы A - B . Аналогично стороны BC и AC изображают двойные сплавы B - C и A - C . Внутри треугольника расположены точки, отвечающие тройным сплавам.

В каждом как двойном, так и тройном сплаве сумма концентраций всех компонентов является постоянной величиной равной 100 %. Следовательно, за 100 % принимают каждую сторону треугольника $AB = AC = BC$. Если через заданную точку O , лежащую внутри треугольника, провести линии, параллельные его сторонам (рис.5.27), то из элементарного геометрического построения видно, что расходящиеся из точки O под углом в 120° отрезки a , b , c в сумме равны стороне треугольника, то есть 100 %. Сумма $a + b + c$ показывает количество всего сплава, а каждый член в этой сумме показывает количество, то есть концентрацию в сплаве одного из компонентов.

В двойной системе по мере приближения концентрационной точки к началу координат, например к точке A , лежащей на стороне AB , содержание компонента A увеличивается, а B уменьшается. В тройной системе по мере приближения точки расположенной внутри треугольника, к вершине A отрезок a увеличивается, а отрезки b и c уменьшаются. Когда точка окажется на стороне AB , сплав будет бинарным A - B , и отрезок c станет равным нулю. Когда точка соль-

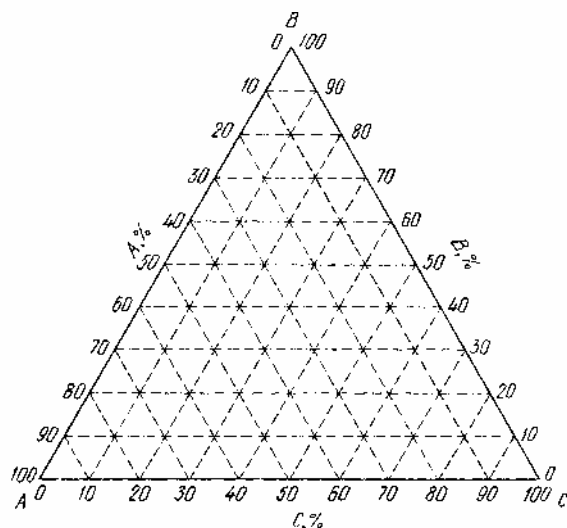


Рис.5.26. Равносторонний концентрационный треугольник

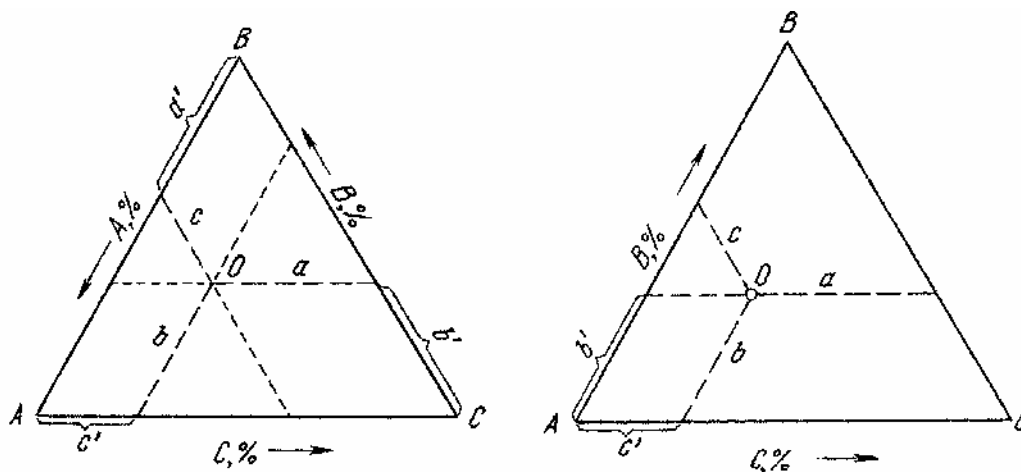


Рис.5.27. Определение состава сплава в концентрационном треугольнике

ется с вершиной треугольника, соответствующей чистому компоненту A , отрезки b и c будут равны нулю, а отрезок a будет равен стороне AC , или 100 %. Следовательно, отрезок a показывает содержание в тройном сплаве компонента A . Соответственно, отрезок b показывает содержание компонента B , а отрезок c — содержание компонента C .

Чтобы определить концентрацию компонентов в тройном сплаве, через данную точку проводят линии, параллельные сторонам треугольника. Длина отрезка какой-либо линии, доведенной до одной из сторон треугольника, определяет концентрацию того компонента, который отвечает вершине треугольника, противолежащей этой стороне, то есть по отрезку, доведенному до стороны BC , определяют содержание компонента A и так далее.

Обычно содержание компонентов A , B и C на сторонах треугольника откладывают по направлению вращения часовой стрелки или против нее. Концентрационные отрезки a , b и c проектируются на стороны, показывающие изменение соответствующего компонента. Отрезки a' , b' и c' , лежащие на сторонах треугольника, соответственно равны концентрационным отрезкам a , b и c и показывают состав сплава, отрезок a' — концентрацию компонента A , b' — компонента B и c' — компонента C .

Во многих случаях удобно откладывать концентрации C и B по сторонам, исходящим из вершины компонента A . Для сплава O концентрация компонента B выражается отрезком b' , компонента C — отрезком c' . Концентрацию компонента A определяют по разности $A \% = 100 \% - B \% - C \%$.

Рассмотрим серию сплавов, лежащих на прямой, параллельной одной из сторон треугольника, например стороне AC (рис.5.28). Нетрудно видеть, что в этих сплавах концентрационные отрезки, опущенные на сторону AC , показывающие содержание компонента B , равны. Следовательно, сплавы, лежащие на линии, параллельной стороне AC , имеют постоянное содержание компонента B . Для сплавов, лежащих на линии, проходящей через вершину треугольника, например через вершину B , из закона подобия треугольников сохраняется постоянное отношение отрезков:

$$\frac{c'}{a'} = \frac{c''}{a''} = \dots,$$

то есть для всех сплавов, лежащих на прямой, проходящей через вершину B , соотношение компонентов A и C будет постоянным.

Итак, анализ концентрационного треугольника показывает, что:

- 1) вершины треугольника изображают чистые компоненты A , B и C ;
- 2) на сторонах треугольника лежат точки, отвечающие двойным сплавам;
- 3) точки внутри треугольника изображают тройные сплавы;

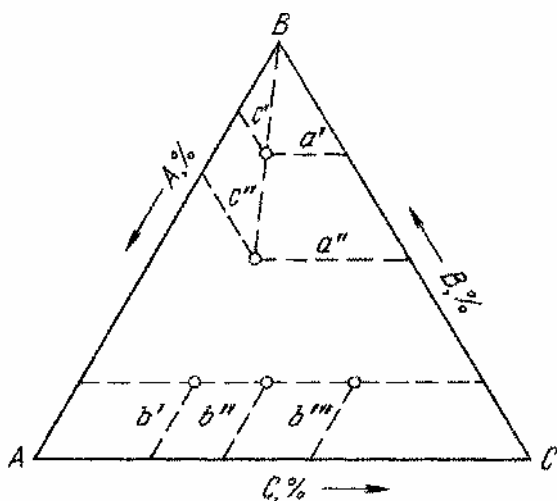


Рис.5.28. Схема концентрационного треугольника

4) сплавы, которые изображаются точками, лежащими на линии, параллельно стороне треугольника, имеют постоянную концентрацию того компонента, который соответствует противолежащей вершине треугольника;

5) сплавы, которые находятся на линии, проходящей через какую-либо вершину треугольника, характеризуются постоянным отношением концентраций двух компонентов.

Процесс кристаллизации тройных сплавов также как и двойных подчиняется правилу фаз и правилу отрезков, только применение последнего несколько затрудняется более сложным изображением системы в пространстве. Правила отрезков, применяемое к тройным системам, несколько видоизменяется и называется *правилом прямой линии*.

Для объяснения правила прямой линии рассмотрим следующие примеры.

Пусть даны два двойных сплава, содержащих 60 и 40 % B , если сплавить эти сплавы вместе, то получится третий двойной сплав, для которого концентрация B лежит между 40 и 60 %. В общем случае при сплавлении двух сплавов C и D (рис.5.2) получится третий сплав, концентрация которого отвечает точке, лежащей между точками C и D .

Если даны два тройных сплава D и E , то точка O , изображающая третий сплав, полученный их сплавлением, будет лежать на линии, соединяющей точки D и E (рис.5.29). Очевидно, что чем больше масса сплава E , тем ближе к точке E будет лежать точка O . Если взять n % сплава E и m % сплава D , то положение точки O можно определить из соотношения, которое является уравнением правила отрезков:

$$\frac{n}{m} = \frac{OD}{OE}.$$

Если предположить, что происходит обратный процесс, например, сплав концентрации точки O распадается на две фазы состава D и E , то концентрационные точки этих сплавов будут лежать, на одной прямой DOE . Если считать, что отрезок ED показывает все количество сплава, то количество фазы D определится отрезком OE , а фазы E отрезком OD .

Пусть из жидкости состава точки S (рис.5.29) выделяются кристаллы чистого компонента B , в этом случае состав оставшейся жидкости изменяется по прямой, являющейся продолжением линии BS . Если в какой-то момент кристаллизации концентрация жидкости соответствует точке b , то это означает, что в данный момент кристаллизации количество выпавших кристаллов B так относится к количеству оставшейся жидкости, как отрезок Sb к отрезку SB , то есть, отрезок Sb показывает количество массы выпавших кристаллов B .

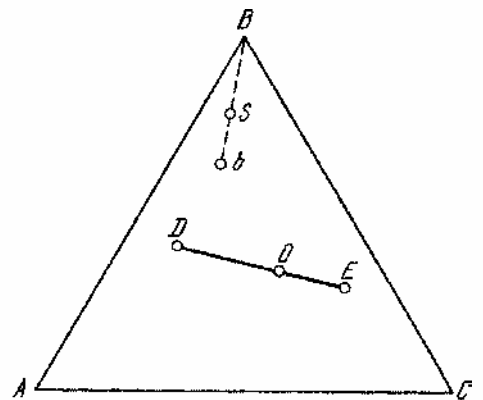


Рис.5.29. Правило отрезков в трехкомпонентной системе

Применяя правило фаз к тройным системам, следует учитывать, что в этом случае число компонентов $f = 3$, и поэтому максимальное число одновременно существующих фаз в тройных сплавах равно $f_{max} = 4$. Таким образом, инвариантное равновесие в тройных сплавах реализуется в случае сосуществования четырех фаз:

$$c = k - f + 1 = 3 - 4 + 1 = 0.$$

Таким образом в трехкомпонентной системе возможны процессы кристаллизации, в которых из жидкости выпадают кристаллы одной, двух и трех фаз. Реакция типа $L \rightarrow A + B$ проходит при степени свободы системы $c = 2$, то есть при переменных температуре и составе жидкости. Кристаллизации одновременно двух твердых фаз $L \rightarrow A + B$ соответствует $c = 1$, поэтому такой процесс в тройных сплавах в отличие от двойных происходит в интервале температур, но каждой температуре соответствует определенный состав жидкости. В тройных сплавах возможна также кристаллизация одновременно трех твердых фаз по инвариантной реакции $L \rightarrow A + B + C$, происходящей при постоянной температуре.

Рассмотрим систему, состоящую из трех компонентов A , B и C , растворимых в жидком состоянии и нерастворимых в твердом. Типичная кривая охлаждения такой тройной системы приведена на рис.5.30. Кристаллизация сплава начинается с выделения одного компонента, например A , процесс проходит при переменной температуре на участке кривой охлаждения 1-2. При понижении температуры на отрезке 2-3 кристаллизуется двойная эвтектика ($A+B$), что тоже происходит при переменной температуре. На горизонтальном участке кривой охлаждения 3-3', то есть при постоянной температуре происходит совместная кристаллизация трех компонентов в виде тройной эвтектики ($A+B+C$).

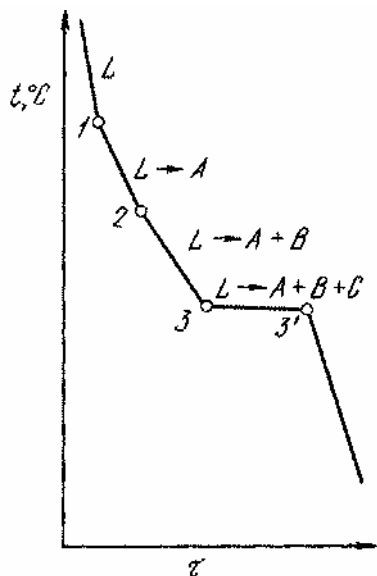


Рис.5.30. Кривая охлаждения трехкомпонентного сплава с двойной и тройной эвтектикой

Трехкомпонентные системы можно классифицировать по тем же принципам, что и двойные сплавы, учитывая растворимость компонентов в твердом и жидком состояниях и склонность их к образованию устойчивых и неустойчивых химических соединений. Очевидно, что диаграмм состояния различных типов для тройных систем будет гораздо больше, чем диаграмм двойных систем.

Ограничимся рассмотрением в общих чертах процессов кристаллизации в тройной системе, где три компонента не растворимы в твердом состоянии и не образуют химических соединений. Попарно компоненты A , B и C образуют системы с двойной эвтектикой, а совместно — систему с тройной эвтектикой. В развернутом виде такая диаграмма показана на рис.5.31, а общий вид диаграммы в пространстве — на рис.5.32.

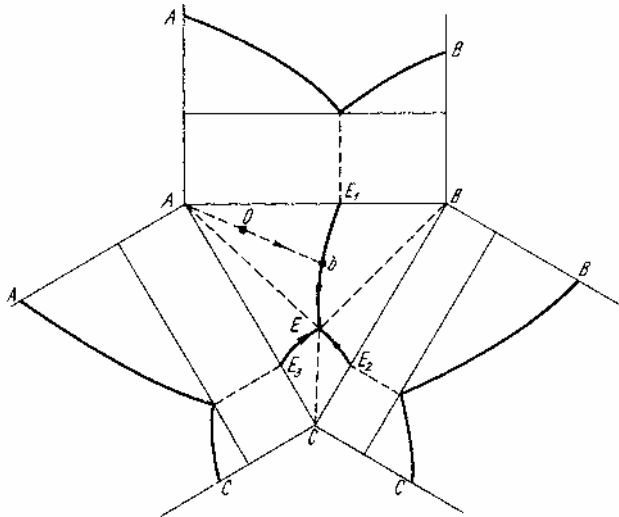


Рис.5.31. Развертка диаграммы состояния трехкомпонентной системы с тройной эвтектикой

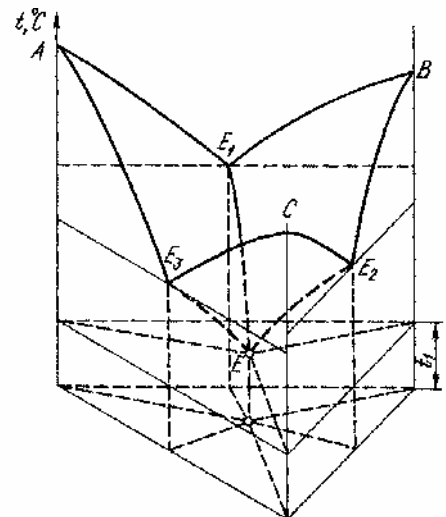


Рис.5.31. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с тройной эвтектикой

Очевидно, что отрезок E_1A (рис.5.31) является проекцией линии ликвидус двойной системы $A-B$, вдоль которой из жидкости выделяются кристаллы компонента A . Отрезок E_2A — проекция линии ликвидус двойной системы $A-C$ при выделении того же компонента A .

Точка E_1 является проекцией эвтектической точки в двойной системе $A-B$, линия E_1E показывает изменение положения точки двойной эвтектики ($A+B$) под влиянием третьего компонента C . Линия E_3E имеет то же значение по отношению к эвтектике ($A+C$).

Итак, если на линии E_1A выделяются кристаллы A в двойной системе $A-B$, на линии E_3A — кристаллы A в двойной системе $A-C$, то в тройной системе кристаллизация начнется выделением кристаллов A у всех сплавов, концентрационные точки которых лежат внутри области E_1AE_3E .

Следовательно, поверхность E_1AE_3E на рис.5.32 является поверхностью ликвидус первичной кристаллизации A . Аналогично, поверхность BE_1EE_2 является поверхностью ликвидус первичной кристаллизации B , а поверхность CE_2EE_3 — первичной кристаллизации C .

Рассмотрим процесс кристаллизации сплава O (рис.5.31). При охлаждении из жидкости первоначально выпадают кристаллы A . При этом в соответствии с правилом прямой линии состав жидкой фазы изменяется по продолжению прямой AO до тех пор, пока концентрация жидкости не совпадет с точкой b , лежащей на эвтектической линии E_1E . В точке b начинает кристаллизоваться двойная эвтектика ($A+B$), и состав жидкости изменяется в сторону увеличения ком-

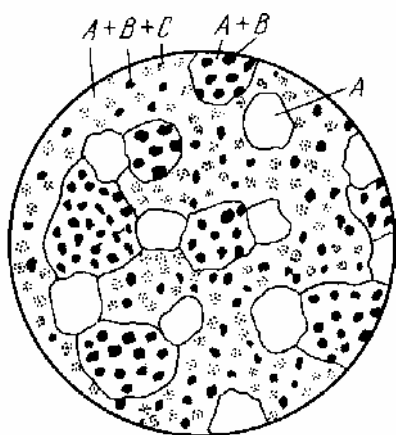
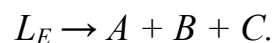


Рис.5.33. Структура трехкомпонентного сплава с двойной и тройной эвтектикой из чистых компонентов

понента C вдоль отрезка bE . Жидкость состава точки E при температуре t_1 (рис.5.32) кристаллизуется, образуя тройную эвтектику ($A+B+C$), то есть при охлаждении идет реакция:



Структура тройного сплава с концентрацией точки O состоит из первичных крупных выделений кристаллов A , механической смеси мелких кристаллов A и B (двойная эвтектика $A+B$) и смеси кристаллов всех трех компонентов (тройная эвтектика $A+B+C$). Схематическое изображение структуры рассматриваемого типа приведено на рис.5.33.

Соединим прямой линией точки E и A на рис.5.31. Концентрационная точка сплава O лежит внутри области AEE_1 . Рассуждая аналогичным образом, можно показать, что если концентрационная точка тройного сплава лежит внутри фигуры AEE_3 , то при охлаждении сплава после выделения кристаллов A будет выделяться двойная эвтектика ($A+C$), а затем тройная эвтектика ($A+B+C$). Тройная эвтектика образуется во всех тройных сплавах, кристаллизующихся по диаграмме состояния, изображенной на рис.5.31 и 5.32. Состав первичных кристаллов и двойной эвтектики зависит от того, в какой области диаграммы будет находиться концентрационная точка сплава (табл.5.2).

Таблица 5.2. Концентрационная область на диаграмме состояния трехкомпонентного сплава и соответствующая ей структура

Область	Структура	Область	Структура
EBE_1	$B + (A+B) + (A+B+C)$	ECE_3	$C + (A+C) + (A+B+C)$
EBE_2	$B + (B+C) + (A+B+C)$	EAE_3	$A + (A+C) + (A+B+C)$
ECE_2	$C + (B+C) + (A+B+C)$	EAE_1	$A + (A+B) + (A+B+C)$

Очевидно, что в структуре двойных сплавов $A-B$, $A-C$, $B-C$ отсутствует тройная эвтектика. В сплавах, лежащих на линиях двойных эвтектик E_1E , E_2E и E_3E кристаллизация начинается выделением сразу двойной эвтектики, то есть в структуре нет первичных кристаллов чистых компонентов. Сплавы, лежащие на линиях, соединяющих точку тройной эвтектики E и вершины концентрационного треугольника, также не имеют в структуре двойной эвтектики. Применяя правило прямой линии, можно показать, что в таких сплавах после выделения чистого компонента жидкость достигает концентрации точки E и кристаллизуется сразу в тройную эвтектику. Наконец, сплав, отвечающий точке E , состоит только из тройной эвтектики, в рассматриваемой системе это самый легкоплавкий сплав, в этом случае процесс кристаллизации проходит при посто-

янной температуре t' с одновременным выделением кристаллов всех трех компонентов.

На плоскостном изображении диаграммы состояния тройной системы (рис.5.31) температурная ось отсутствует. По такой диаграмме можно проследить последовательно за процессом кристаллизации сплава, но нельзя определить при какой температуре фазы начинают кристаллизоваться. Если на концентрационный треугольник диаграммы нанести так называемые *изотермы* - линии, которые представляют собой пересечения горизонтальных изотермических плоскостей с поверхностями диаграммы состояния, то можно с некоторым приближением судить о температурах превращения сплава.

На рис.5.34, в качестве примера, приведена диаграмма состояния тройной системы Pb—Sn—Bi рассматриваемого типа. Кристаллизация сплава точки D с 50 % Sn, 30 % Pb и 20 % Bi начинается выделением олова при температуре между 150 и 180°C. Когда концентрационная точка жидкости достигнет линии E_3E , то есть совпадет с точкой b , которая соответствует температуре около 145°C, жидкая фаза будет содержать 30 % Sn, 42 % Pb и 28 % Bi. В точке b начинается кристаллизация двойной эвтектики Pb+Sn, и состав жидкости изменяется по кривой E_3E вплоть до точки E , соответствующей концентрации жидкости 16 % Sn, 32 % Pb и 52 % Bi и температуре 96°C. В точке E при постоянной температуре и заканчивается кристаллизация сплава выпадением тройной эвтектики. Сплав эвтектического состава самый легкоплавкий, температура кристаллизации этого сплава 96°C, тогда как температуры плавления чистых компонентов значительно выше: 268°C для висмута; 232°C для олова и 327°C для свинца.

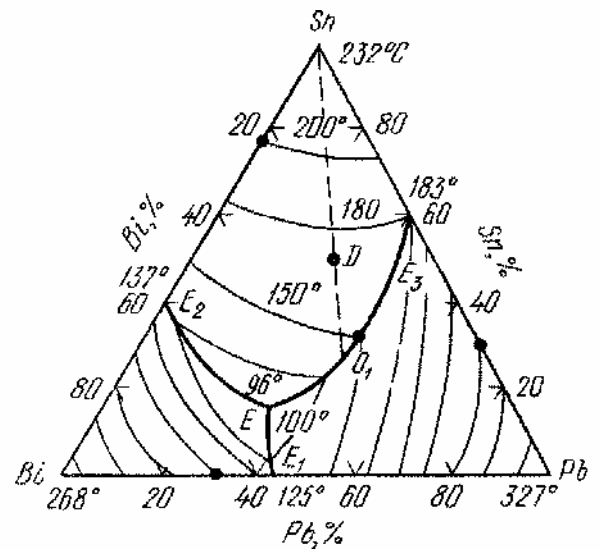


Рис.5.34. Диаграмма состояния сплавов Pb—Sn—Bi

Известно, что в реальных сплавах металлы практически всегда ограниченно растворяются друг в друге. Например, в тройной системе Pb—Sn—Bi тоже существует взаимная растворимость элементов в очень ограниченных пределах, поэтому на приведенной диаграмме состояния она не отражена. Изучение диаграмм состояния сплавов, образующих твердые растворы имеет большие теоретическое и практическое значение. Рассмотрим схематично как изменяется диаграмма состояния тройной системы, если компоненты ограниченно растворимы друг в друге.

В тройных сплавах, кристаллизующихся по диаграммам рассмотренным выше, из жидкости выделяются чистые компоненты A , B и C . Если компоненты сплава образуют ограниченные твердые растворы α , β и γ , то в пространственной модели диаграммы состояния около вертикальных ребер, соответствующих чистым компонентам, присутствуют объемы, в которых существуют

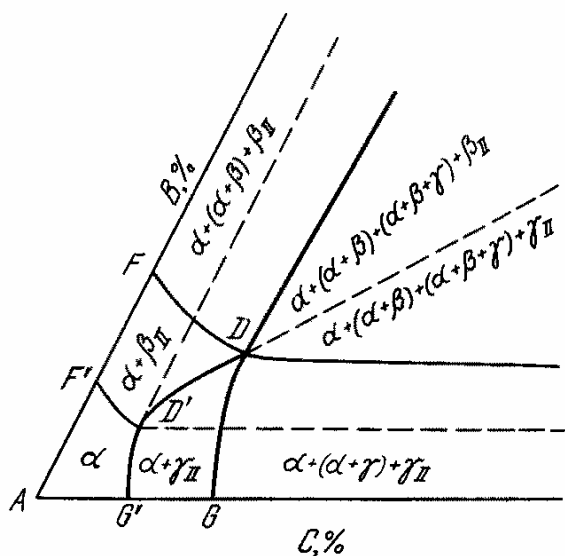


Рис.5.35. Часть диаграммы состояния трехкомпонентной системы

твердые растворы. На рис.5.35 приведен участок диаграммы для сплавов, богатых компонентом A . Тройная эвтектика в таком сплаве состоит из трех твердых растворов $(\alpha + \beta + \gamma)$. Соответственно, двойные эвтектики состоят из двух твердых растворов $(\alpha + \beta)$, $(\alpha + \gamma)$ и $(\beta + \gamma)$. Линия FDQ показывает предельное насыщение обоими компонентами B и C твердого раствора α . При комнатной температуре растворимость компонента B и C в твердом растворе α меньше, она не превышает концентраций, соответствующих линии $F'D'G'$. Сплавы, концентрационная точка которых лежит внутри области $AFDG$, после затвердевания имеют однофазную структуру твердого раствора

α . Однако, при дальнейшем охлаждении у сплавов, концентрационная точка которых находится внутри $F'FDGG'D'$, из твердого раствора выпадают избыточные вторичные кристаллы. Природа вторичных фаз указана на рис.5.35 и определяется составом сплава: на линии $D'D$ избыточные фазы β и γ выделяются одновременно в процессе эвтектоидного превращения. Сплавы, соответствующие области $D'F'AG'$, состоят из однофазного твердого раствора α при всех температурах ниже поверхности солидус.

5.12. Упрощенные методы изучения диаграмм состояния многокомпонентных систем

Даже в том простейшем случае, когда компоненты сплава не образуют твердых растворов и химических соединений, диаграмма тройной системы уже является довольно сложной. Диаграмма тройных сплавов, в которых компоненты образуют ограниченные твердые растворы, или в которых происходят полиморфные превращения, значительно более сложны для графического изображения. Для более простого изображения диаграмм состояний тройных сплавов пользуются горизонтальными и вертикальными разрезами пространственных моделей. В этом случае рассматривают не всю систему в целом, а только ее часть, или все сплавы при определенной температуре - горизонтальные изотермические разрезы, или определенную группу сплавов при разных температурах - вертикальные разрезы.

Рассечем пространственную диаграмму состояния тройной системы (рис.5.32) горизонтальной плоскостью, лежащей выше вершины C и двойной эвтектики E_1 и ниже вершин A и B . Эта плоскость пересечет поверхность ликвидус, где выделяются кристаллы A и B , по кривым линиям. На диаграмме, показывающей такой горизонтальный разрез (рис.5.36a), присутствует область жидкой фазы L и две двухфазные области: $A+L$ и $B+L$. По изотермическому се-

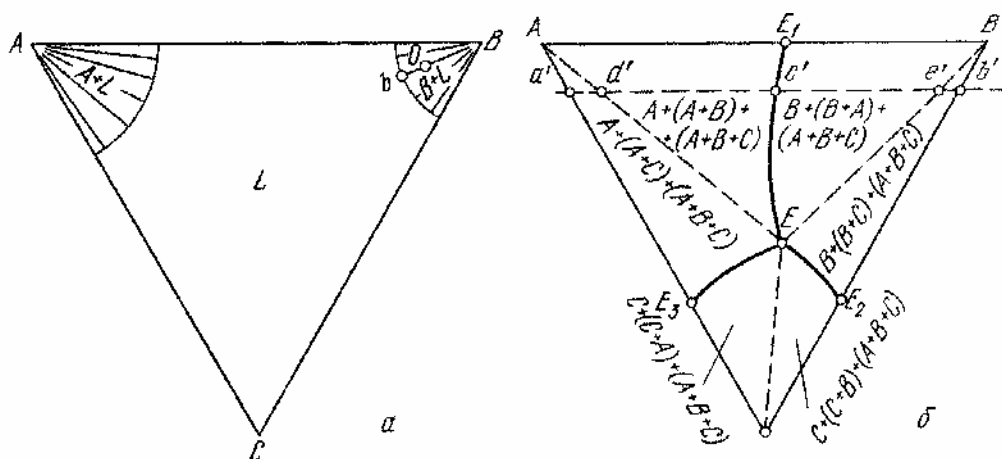


Рис.5.36. Изотермические сечения трехкомпонентной системы с тройной эвтектикой

чению устанавливают, какие фазы существуют в сплаве при данной температуре. В двухфазной области можно определить состав фаз, пользуясь правилом рычага. Например, в точке O присутствуют две фазы: жидкость состава b и кристаллы компонента B , количества которых определяются соотношением отрезков OB и Ob .

Таким образом, горизонтальное сечение показывает состояние всех сплавов данной системы при данной температуре. Однако это сечение не показывает, какие изменения произойдут в сплаве при изменении температуры.

Изотермическое сечение пространственной модели диаграммы состояния тройных сплавов для температуры 20°C важное в системе, так как показывает фазы, существующие в равновесных сплавах данной системы при нормальной температуре. Изотермическое сечение при 20°C тройной системы, рассмотренной выше, приведено на диаграмме рис.5.35б.

Вертикальными разрезами диаграммы обычно являются разрезы, параллельные стороне концентрационного треугольника или проходящие через одну из его вершин. В первом случае сохраняется постоянное содержание одного из компонентов, во втором — постоянное соотношение двух компонентов сплава.

Рассмотрим сечение диаграммы состояния (рис.5.32), параллельное стороне AB , то есть группу сплавов с постоянным содержанием компонента C (рис.5.37). Кристаллизация этих сплавов проходит в такой последовательности:

сплавы $a'-d'$ — выделение кристаллов A , затем двойной эвтектики $(A+C)$;

сплавы $d'-c'$ — выделение кристаллов A и двойной эвтектики $(A+B)$;

сплавы $c'-e'$ — выделение кристаллов B , затем двойной эвтектики $(A+B)$;

сплавы $e'-b'$ — выделение кристаллов B , затем двойной эвтектики $(B+C)$.

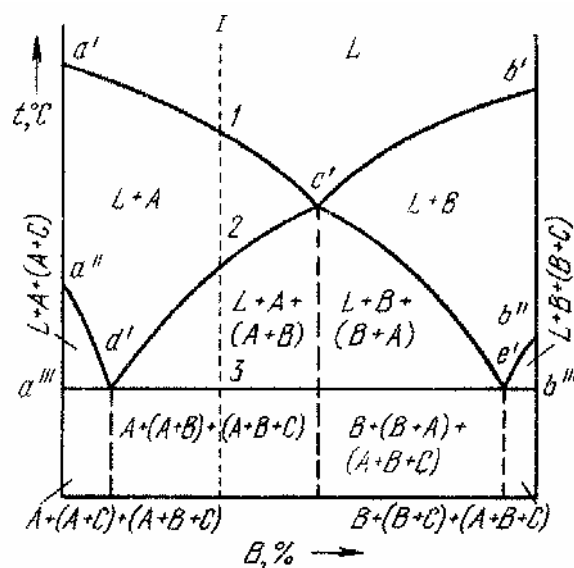


Рис.5.37. Вертикальное сечение диаграммы трехкомпонентной системы

Кристаллизация всех этих сплавов заканчивается выпадением тройной эвтектики. Исключение в описанной последовательности кристаллизации составляют все сплавы, соответствующие отмеченным точкам: в сплаве e' не выделяются первичные кристаллы чистых компонентов; в сплавах d' и e' отсутствует двойная эвтектика; в сплавах a' и b' — тройная эвтектика.

На вертикальном разрезе диаграммы состояния (рис.5.37) показаны области существования различных фаз сплавов. Линиями диаграммы обозначены температуры следующих превращений:

Начало выделения кристаллов:	Линии диаграммы
A	$a'-c'$
B	$b'-c'$
Начало выделения эвтектик:	
$(A+C)$	$a''-d'$
$(A+B)$	$d'-c'-e'$
$(B+C)$	$e'-b''$
Выделение тройной эвтектики	
$(A+B+C)$	$a'''-b'''$

Следовательно, линия $a'-c-b'$ является линией ликвидус разреза, а линия $a''-b'''$ — солидус разреза.

По вертикальному разрезу диаграммы состояния тройного сплава можно проследить за кристаллизацией сплавов, лежащих в плоскости разреза. Возьмем, например, сплав I . В точке I при кристаллизации начинается выделение кристаллов компонента A , которое продолжается до точки 2, где начинается выделение из жидкости кристаллов двух видов A и B , то есть кристаллизация двойной эвтектики $(A+B)$. В точке 3 одновременно из жидкости выпадают кристаллы трех видов, то есть образуется тройная эвтектика $(A+B+C)$.

Однако по этому разрезу нельзя проследить, как изменяется состав фаз, и определить их количество, так как линия рычага не лежит в плоскости разреза. Поскольку вертикальные разрезы диаграммы состояния тройных систем напоминают диаграммы двойных систем, их называют *псевдобинарными диаграммами*. Они не являются полноценными диаграммами состояний, по ним можно судить о процессах кристаллизации и превращений определенной серии сплавов без применения к ним правила отрезков.

Представить систему четырех и более компонентов при всех концентрациях и температурах одной диаграммой полностью нельзя, поэтому многокомпонентные системы изучают построением горизонтальных или вертикальных разрезов, чаще всего построением псевдобинарных диаграмм.

5.13. Связь между свойствами сплавов и типом диаграммы состояния

Как известно, вид диаграммы состояния зависит от того, какие фазы образуют его компоненты. Свойства сплава также зависят от того, какие соединения или какие фазы образовали компоненты сплава. Поэтому, очевидно, что между

видом диаграммы состояния и свойствами сплава должна существовать определенная связь.

На рис.5.38 приведены четыре основных типа диаграмм состояний двойных сплавов и соответствующие им закономерности изменения свойств сплава с изменением концентрации. По ординате на нижних диаграммах откладывают показатели свойств или обратные им числовые величины. Крайние ординаты на диаграммах "состав" – "свойства" показывают свойства чистых компонентов. При значительной разнице в плотности содержание компонента B следует откладывать в объемных процентах, а не в массовых, как это обычно делается.

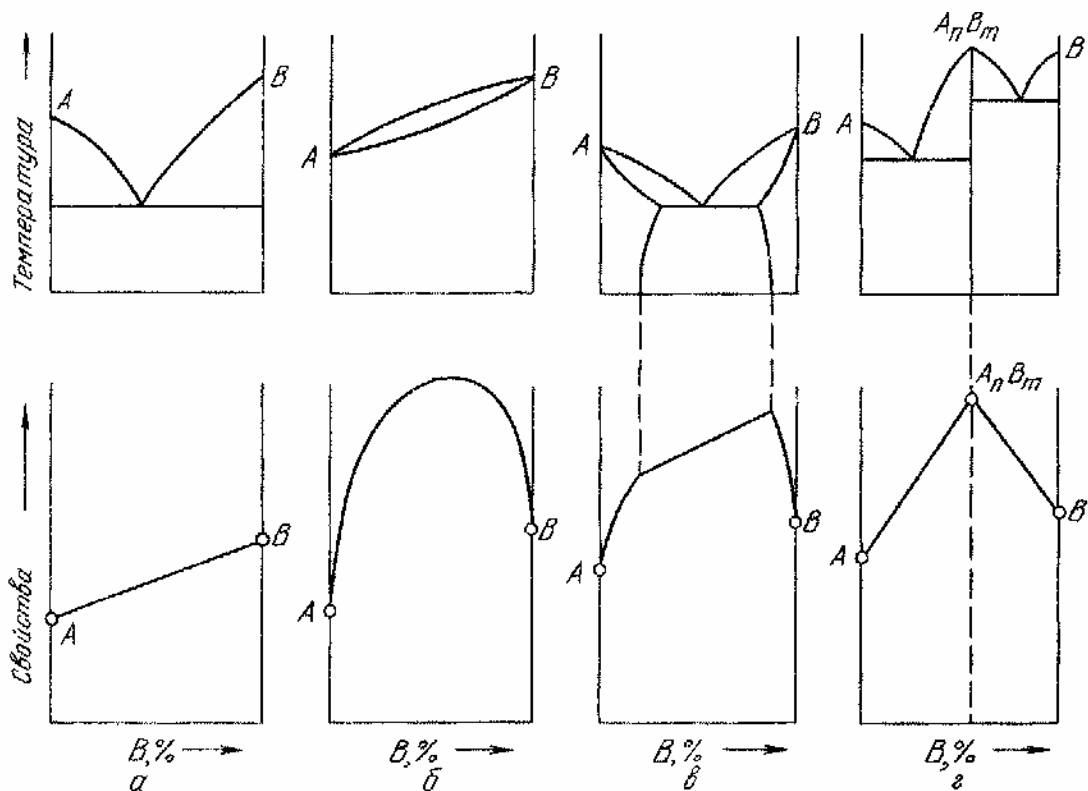


Рис.5.38. Свойства сплавов и их диаграммы состояния

При образовании смесей (рис.5.38а) свойства сплава изменяются по линейному закону (*аддитивно*). Следовательно, величина свойств сплава находится в интервале между свойствами чистых компонентов.

При образовании твердых растворов (рис.5.38б) свойства сплава изменяются по криволинейной зависимости, причем некоторые свойства, в первую очередь электросопротивление, могут значительно отличаться от свойств компонентов. Например, при образовании механической смеси электросопротивление повышается незначительно, при образовании твердого раствора - весьма сильно. Поэтому распад твердого раствора на две или более фазы приводит к повышению электропроводности (*закон Курнакова*).

При образовании ограниченных твердых растворов (рис.5.38в) свойства в интервале концентраций, отвечающем однофазным твердым растворам, изменяются по криволинейному, а в двухфазной области диаграммы — по прямоли-

нейному закону. Крайние точки на прямой являются свойствами чистых фаз, предельно насыщенных твердых растворов, образующих данную смесь.

При образовании химического соединения на диаграмме "состав" – "свойства" (рис.5.38г) концентрация химического соединения отвечает максимуму или минимуму на кривой, в точке экстремума обычно наблюдается перелом на прямой. Эта точка перелома, соответствующая химическому соединению, называется *сингулярной (особой)* точкой. По диаграмме "состав" – "свойства" можно определить какой концентрации отвечает сингулярная точка и найти стехиометрическое соотношение компонентов химического соединения.

Приводимые зависимости свойств сплавов от вида диаграммы состояния представляют собой лишь приближенную схему, не всегда подтверждающуюся опытом, так как в ней не учитываются форма и размер кристаллов, их взаимное расположение, температура и другие факторы, сильно влияющие на свойства сплава. Особенно сильно влияние этих факторов сказывается на свойствах сплавов–смесей: аддитивный закон нарушается, и свойства сплава могут быть выше или ниже прямой линии, соединяющей свойства чистых компонентов. Например, при дисперсной двухфазной структуре твердость сплава лежит выше аддитивной прямой. Если сплав–смесь состоит из двух фаз: одной твердой, другой очень мягкой, и последняя концентрируется по границам зерна, то твердость сплавов, богатых твердой составляющей, ниже аддитивной прямой. Если два компонента, образующих смесь, сильно отличаются по температурам плавления, или эвтектика является очень легкоплавкой, то аддитивная зависимость сохраняется лишь в результате измерения твердости при сходственных температурах, например, $0,47 T_{пл}$.

Точное изучение свойств в зависимости от изменения концентраций, то есть построение диаграммы "состав" – "свойства", является важным дополнительным методом при изучении и построении диаграмм состояний сплавов и лежит в основе современного физико-химического анализа сплавов. В настоящее время физико-химический анализ является одним из основных методов изучения сплавов, и его широко применяют в научных исследованиях новых сплавов при изучении структурных превращений.

Глава 6. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

Технология металлов состоит из трех основных отраслей: 1) *металлургии* — получения металла заданного состава; *механической технологии* — получения из металла изделий заданной внешней формы; *термической обработки* — получения заданных свойств. Конечно, и при металлургическом производстве формируется слиток, и изделие получает определенную внешнюю форму, но не это является определяющим. При обработке резанием, ковке, штамповке и других механических воздействиях в какой-то степени изменяется структура металла или его поверхностных слоев, но это следует рассматривать как сопутствующее явление, так же как и изменение формы при термической обработке, основная цель которой — изменение структуры металла.

6.1. Характеристики режима термической обработки

Цель любого процесса термической обработки состоит в том, чтобы нагревом до определенной температуры и последующим охлаждением вызвать необходимое изменение структуры металла. Точнее изменением температуры, потому что при так называемой обработке холодом изменение свойств достигается тем, что вначале производится охлаждение до отрицательных температур, а затем нагрев до комнатной.

Основные факторы воздействия при термической обработке: температура и время, поэтому режим любой термической обработки можно представить графиком в координатах "температура" (t) — "время" (τ) (рис.6.1).

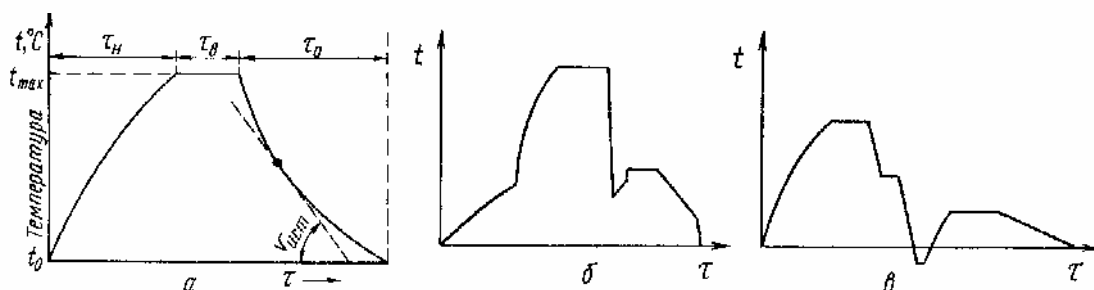


Рис.6.1. Режимы простой (а) и сложных (б, в) термических обработок

Режим термической обработки характеризуют следующие основные параметры: температура нагрева t_{max} — максимальная температура, до которой был нагрет сплав при термической обработке; время выдержки сплава при температуре нагрева τ_v ; скорость нагрева $v_{нагр}$ и скорость охлаждения $v_{охл}$.

Если нагрев или охлаждение происходит с постоянной скоростью, то в координатах "температура" — "время" процесс характеризуется прямой линией с постоянным углом наклона. При неравномерной скорости нагрева или охлаждения процесс характеризуется кривой, и истинная скорость является первой производной от температуры по времени: $v_{ист} = dt/d\tau$. Графически истинная скорость определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой нагрева или охлаждения при заданной температуре. На практике чаще оперируют зна-

чением средней скорости охлаждения и нагрева, распространяя ее на весь температурный интервал или его часть:

$$v_{нагр.ср} = t_{max}/\tau_{нагр} ; v_{охл.ср} = t_{max}/\tau_{охл} .$$

Термическая обработка может быть сложной, состоящей из многочисленных нагревов, прерывистого или ступенчатого нагрева и охлаждения, охлаждения в область отрицательных температур и так далее. Однако, даже в очень сложных случаях удобно изображать режим термической обработки графиком в координатах "температура" – "время".

6.2. Классификация видов термической обработки

Изменение свойств сплава, которое создается в результате термической обработки, должно быть остаточным, иначе в термической обработке нет никакого смысла. Для изменения свойств необходимо, чтобы в сплаве в результате термической обработки произошли изменения, обусловленные в первую очередь фазовыми превращениями.

Все виды термической обработки можно разделить на четыре основные группы: отжиги, закалка, отпуск или старение и специальные виды обработки.

6.2.1. Отжиги первого и второго рода

Выплавка слитков и механическая обработка изделий, как правило, приводит металл в неустойчивое состояние. Например, холодная пластическая деформация создает наклеп — искажения кристаллической решетки. В реальных условиях кристаллизации с конечными скоростями охлаждения не успевают протекать диффузионные процессы, и состав металла даже в объеме одного зерна оказывается неоднородным. Быстрое охлаждение или приложение внешних напряжений вносят неравномерно распределенную упругую деформацию в кристаллическую решетку металла.

Неустойчивое структурное состояние в металлах и сплавах при комнатной температуре сохраняется долго, так как теплового движения атомов при комнатной температуре недостаточно для перехода в устойчивое состояние. Нагрев, сопровождающийся увеличением тепловой подвижности атомов, ускоряет процессы, приводящие металл в устойчивое состояние. В результате нагрева происходят снятие напряжений, уменьшение искажений кристаллической решетки, рекристаллизация, диффузия и так далее.

Термическая обработка, заключающаяся в нагреве металла, который в результате какой-то предшествующей обработки имеет неустойчивое структурное состояние, и приводящая металл в более устойчивое состояние, называется *отжигом*.

Если в сплавах при нагреве происходит фазовое превращение: аллотропическое превращение, растворение второй фазы и так далее, то нагрев выше некоторой критической температуры вызывает изменение в строении сплава. При последующем охлаждении произойдет обратное превращение, причем если ох-

лаждение достаточно медленное, то превращение будет полное и фазовый состав будет соответствовать равновесному состоянию.

В связи с этим существуют два вида отжига. Если сплав не имеет фазовых превращений, то любой нагрев сплава с неравновесной структурой приводит сплав в более равновесное состояние. Такой отжиг называется *отжигом первого рода*. Если у сплава есть фазовые превращения, то нагрев сплава с неравновесной структурой, не обусловленной закалкой, выше температуры фазовых превращений с последующим медленным охлаждением приводит сплав в более равновесное состояние. Такая обработка тоже относится к отжигу, но классифицируется как *отжиг второго рода* или *фазовая перекристаллизация*.

6.2.2. Закалка

Если в сплаве при нагреве происходят фазовые изменения, то полнота обратного превращения зависит от скорости охлаждения. Теоретически можно представить такие условия охлаждения, при которых обратное превращение вообще не произойдет, и при комнатной температуре в результате быстрого охлаждения зафиксировано состояние сплава, характерное для высоких температур. Такая термическая операция называется *закалкой*.

При недостаточно высоких скоростях охлаждения закалка не полностью фиксирует высокотемпературное состояние сплава. Поэтому предельный случай закалки, когда фиксируется состояние сплава, характерное для высоких температур, называется *истинной закалкой*, в отличие от закалки в более широком смысле, когда фиксируется не состояние сплава при высокой температуре, а некоторая его стадия структурного превращения, при которой в сплаве не достигнуто еще равновесное состояние. Закалка бывает *объемной*, когда перед закалкой нагревают все изделие, и *поверхностной*, перед которой осуществляют местный, чаще поверхностный нагрев.

У закалки и отжига второго рода есть общие черты. В обоих случаях сплав нагревается выше температуры фазового превращения, и окончательную структуру приобретает в результате превращения при последующем охлаждении. Однако между этими видами обработки имеется и принципиальная разница. Цель отжига второго рода — приближение сплава к равновесному состоянию, поэтому охлаждение проводят медленно. При закалке проводят быстрое охлаждение, чтобы отдалить структурное состояние сплава от равновесного.

6.2.3. Отпуск или старение

Состояние закаленного сплава характеризуется неустойчивостью. Даже при комнатной температуре в сплаве могут происходить процессы, приближающие его к равновесному состоянию. Нагрев сплава, увеличивающий подвижность атомов, способствует этим превращениям, и при повышении температуры закаленный сплав все больше приближается к равновесному состоянию. Термическая обработка, заключающаяся в нагреве закаленного сплава ниже температуры равновесных фазовых превращений, называется *отпуском*.

При отпуске, как и при отжиге первого рода, сплав приближается к структурному равновесию. В обоих случаях начальную стадию характеризует неустойчивое состояние, только для отжига первого рода оно является результатом предварительной обработки, при которой не было фазовых превращений, а для отпуска — предшествующей закалкой. Таким образом, отпуск — вторичная операция, осуществляемая всегда после закалки.

Отпуск иногда называют *старением*. В одних случаях старением называют длительный низкотемпературный нагрев, объединяя при этом отжиг первого рода и отпуск, в других — нагрев закаленной стали называют отпуском, а нагрев закаленных сплавов цветных металлов — старением. В последнее время принято такое разграничение отпуска и старения: отпуск — это нагрев закаленного сплава, имеющего фазовые превращения, старение — это нагрев закаленного сплава, не имеющего фазовых превращений, в этом случае закаленное состояние характеризуется пересыщением твердого раствора.

Итак, к основным видам термической обработки металлов относятся следующие.

Отжиг — термическая операция, состоящая в нагреве металла, имеющего неустойчивое состояние в результате предшествовавшей обработки, и приводящая металл в более устойчивое состояние.

Закалка — термическая операция, состоящая в нагреве выше температуры превращения с последующим достаточно быстрым охлаждением для получения структурно неустойчивого состояния сплава.

Отпуск (старение) — термическая операция, состоящая в нагреве закаленного сплава ниже температуры превращения для получения более устойчивого структурного состояния сплава.

6.2.4. Специальные виды термической обработки

Кроме перечисленных основных видов термической обработки, существует еще два принципиально отличных способа, представляющих сочетание термической обработки с металлургией или механической технологией.

Способность металлов растворять различные элементы позволяет при повышенных температурах атомам вещества, окружающего поверхность металла, диффундировать в его поверхностный слой. При этой обработке изменяется не только состав, но и структура поверхностных слоев, а иногда и всего объема металла. Такая обработка называется *химико-термической обработкой* (ХТО). К этому же виду химико-термической обработки относится и обратный процесс — удаление элементов с поверхности металла путем подбора соответствующих сред. Диффузионная подвижность неметаллов (С, N, О, Н, В) существенно отлична от подвижности металлов, поэтому химико-термическую обработку подразделяют на диффузионное насыщение неметаллами и металлами.

Обработка по этому виду одновременно принадлежит двум разделам технологии металла, так как при химико-термической обработке направленно изменяется и состав металла, и его структура. Например, сквозная цементация — насыщение стали углеродом до середины прошлого века была типичным ме-

таллургическим процессом, так как только таким способом изготавливали высокоуглеродистые стали.

В настоящее время широкое применение получила обработка, в которой в едином технологическом процессе сочетаются деформация и структурные превращения. Такая обработка получила название *деформационно-термической*. Очевидно, в данном случае объединяются механическая технология и термическая обработка.

Существенное значение имеет тот факт, когда осуществляется пластическая деформация — до или после превращения. Для того, чтобы разделить эти процессы, деформационно-термическую обработку разделяют на *термомеханическую обработку*, при которой деформация осуществляется до превращения, и *механико-термическую обработку*, когда деформация осуществляется после превращения.

Таким образом, к трем основным видам термической обработки следует добавить две сложные обработки.

Химико-термическая обработка — нагрев сплава в соответствующих химических реагентах для изменения состава и структуры поверхностных слоев.

Деформационно-термическая обработка — деформация в процессе термической обработки для сохранения в структуре результатов наклепа.

Необходимо отметить, что кроме выше перечисленных существует много специфических видов термических обработок. Например, в современном производстве магнитных материалов широко применяется так называемая *термомагнитная обработка*, которая представляет собой нагрев литого или порошкового магнитного материала во внешнем магнитном поле. Установлено, что для многих групп сплавов в результате такой обработки повышаются магнитные характеристики и степень магнитной текстуры.

6.3. Термическая обработка и диаграмма состояния

При термической обработке происходит превращение, протекающее во времени, и невозможно установить какое изменение вносит длительность обработки, если неизвестно каково устойчивое состояние сплава. Диаграмма состояния показывает, каким видам термических обработок может быть подвергнут сплав и в каких температурных интервалах следует производить обработку.

Для проведения отжига второго рода, закалки или отпуска в сплаве должны происходить фазовые превращения в твердом состоянии — существенные изменения растворимости или аллотропические превращения. Хотя, строго говоря, сказанное не совсем точно. Например, в чистом металле или в не имеющем превращений твердом растворе при нагревании изменяются число вакансий и дислокационная структура. Поэтому закалка такого сплава фиксирует при низкой температуре состояние с повышенной концентрацией вакансий, характерной для высокотемпературного состояния. Такой процесс также является закалкой, хотя диаграмма состояния не показывает никаких изменений с повышением температуры. В данном случае нет видимых структурных изменений,

поэтому изменение свойств намного меньше, чем в случае обработки, при которой изменяется микроструктура.

В качестве примера рассмотрим возможные виды термических обработок сплавов, диаграммы состояния которых изображены на рис.6.2.

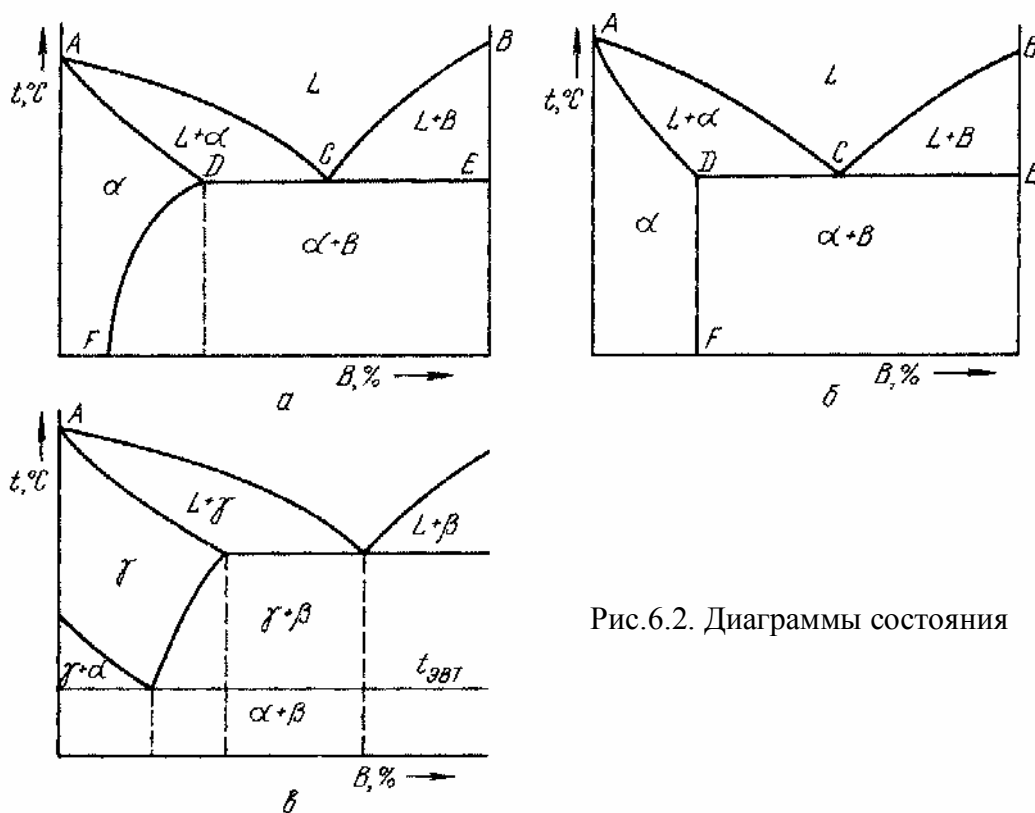


Рис.6.2. Диаграммы состояния

Все сплавы, лежащие левее точки F (рис.6.2а,б), не имеют превращений в твердом состоянии и для них неосуществимы такие термические обработки как отжиг второго рода, закалка и отпуск. В любом сплаве, лежащем правее точки F , при нагреве происходит растворение избыточной фазы β -фазы в α -твердом растворе, и закалка может привести к фиксации пересыщенного твердого раствора, а последующий нагрев может вызвать выделение избыточной фазы — старение.

Следует отметить, что во всех сплавах, лежащих между точками F и D (рис.6.2а), нагрев может вызвать полное растворение избыточной β -фазы и получение при высоких температурах однородного α -раствора. При термической обработке такого сплава изменяется вся структура. Для сплавов, лежащих правее точки D , часть β -фазы остается нерастворенной, и эта часть структуры не участвует в процессах термической обработки. Наиболее эффективно термическая обработка повлияет на сплав, соответствующий по концентрации точке D .

Все сплавы, кристаллизующиеся по диаграмме состояния, изображенной на рис.6.2в, могут быть подвергнуты отжигу второго рода, закалке и отпуску. При комнатной температуре все сплавы состоят из α - и β -фаз. При нагреве до эвтектической температуры α - и β -фазы превращаются в γ -фазу. Последующее охлаждение определяет вид термической обработки: медленное охлаждение — отжиг, быстрое охлаждение — закалку. Очевидно, что такая термическая обра-

ботка возможна лишь при условии нагрева выше температуры фазовой перекристаллизации $t_{\text{эвт}}$ и образования γ -твердого раствора.

Для химико-термической обработки необходимо наличие растворимости диффундирующего элемента в металле. Сплавы, кристаллизующиеся по диаграмме состояния, изображенной на рис.6.2а и б, имеют область твердого раствора вблизи компонента A , и поэтому возможна химико-термическая обработка, состоящая в насыщении металла A компонентом B . Для сплавов, диаграмма состояния которых изображена на рис.6.2в, диффузия B в A возможна, но лишь выше $t_{\text{эвт}}$, когда в данной системе существует компонент A в высокотемпературной модификации γ . Ниже $t_{\text{эвт}}$ компонент A находится в форме α , не растворяющей B , и насыщение поверхности металла A в результате диффузии B невозможно.

Деформационно-термическая обработка рассматриваемых сплавов возможна, если они обладают необходимой технологической пластичностью.

Глава 7. ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ СПЛАВЫ

7.1. Историческая справка

Железоуглеродистые сплавы (стали и чугуны) важнейшие металлические сплавы современной техники. Производство чугуна и стали по объему более, чем в 10 раз превосходит производство всех других металлов вместе взятых.

Обычно сталями и чугунами называют сплавы железа с углеродом (более 2 % С — чугун, менее 2 % С — сталь). Однако в последнее время получили распространение сплавы на основе железа, в которых углерода очень мало, и он является вредным элементом, тем не менее, такие сплавы также часто называют сталями. Во избежание терминологической путаницы принято считать сплавы, в которых железа более 50 %, сталями или чугунами, а менее 50 % — сплавами, это не строго, но технически четко.

Основное представление о строении железоуглеродистых сплавов дает диаграмма состояния Fe—С. Начало изучению диаграммы Fe—С, железоуглеродистых сплавов и процессов их термической обработки было положено работой Д.К. Чернова "Критический обзор статей Лаврова и Калакуцкого о стали и стальных орудиях и собственные исследования Д.К. Чернова по этому же предмету", опубликованной в 1868 г. Этот год можно считать годом возникновения науки металловедения, так как именно тогда впервые были обнаружены структурные изменения в металле. В этой работе впервые было указано на существование в стали критических точек и на зависимость их положения от содержания углерода. Впоследствии свои высказывания о влиянии углерода на положение критических точек Д.К. Чернов изобразил графически, воспроизведя при этом очертания важнейших линий диаграммы Fe—С.

Работ по изучению железоуглеродистых сплавов и по построению диаграммы Fe—С чрезвычайно много, и современные знания о строении этих сплавов базируются на данных многих исследователей

До середины XIX века железо производилось различными полукустарными и весьма трудоемкими способами. Методы массового производства стали были открыты в середине XIX века. К этому времени относятся и первые металлографические исследования железа и его сплавов. В России в 30-х годах XIX века П.П. Аносов применил микроскоп для изучения структуры стали и ее изменения послековки и термической обработки. За границей первые микроскопические исследования были проведены в 60-х годах XIX века, Первоначально изучалась структура железных метеоритов и это не случайно, так как первыми металлографами были астрономы Видманштеттен и Сорби. Позднее было доказано, что структура метеоритного железа почти ничем не отличается от обычного железа, точнее сплава железа с никелем, и определяется главным образом сильным нагревом при прохождении метеорита сквозь атмосферу Земли. Для практики важнее металлографические исследования строения железа и сплавов на основе железа в зависимости от состава и режима термической обработки. Эти исследования впервые были начаты в России 150 лет тому назад П.П. Аносовым, за тридцать лет до исследований Сорби и Видманштеттена.

Однако Сорби не ограничивался описанием структуры, а зарисовывал наблюдаемые картины, достаточно хорошо воспроизводя структуры. Вскоре появились книги с фотографиями микроструктур железоуглеродистых сплавов. Первые и достаточно полные монографии о металлографии сплавов на основе железа появились в начале XX века и были созданы А.А. Ржешотарским (Россия), Мартенсом и Гейном (Германия), Хоу (США). Современный трехтомный металлографический атлас "Металлография железа" издан в 1973 г.

Важнейшие работы по построению диаграммы Fe–C относятся к последней четверти прошлого века. Д.К. Чернов определял положение критических точек на глаз — по цвету калия стали. Знаменитый французский исследователь Ф. Осмонд, воспользовавшись только что изобретенным Ле-Шателье пирометром, определил положение критических точек, описал характер микроструктурных изменений при переходе через критические точки и дал названия основным структурам железоуглеродистых сплавов. Образование твердых растворов при нагреве было замечено английским ученым Робертс-Аустеном и доказано с помощью прямого металлографического анализа французом Ле-Шателье и русскими учеными А.А. Байковым и Н.Т. Гудцовым. Используя эти данные, а также разработанную канадцем Д. Гиббсом теорию фазовых равновесий, голландский ученый Г. Розебум, а также Робертс-Аустен представили первый вариант диаграммы Fe–C. Неполнота сведений не позволила им построить достаточно полную диаграмму, отвечающую действительному фазовому равновесию. Лишь к концу прошлого века немецкий ученый П. Геренс, использовавший опыт своих предшественников и новые данные по микроструктурному и термическому анализу железоуглеродистых сплавов, привел в своей книге диаграмму Fe–C, достаточно близкую к современному варианту. Позже в связи с усовершенствованием методик исследования сплавов были внедрены, хотя и существенные, но не принципиальные уточнения диаграммы. Изучение диаграммы Fe–C продолжается и сейчас. Нельзя предположить, что будут обнаружены такие факты, которые преобразуют вид диаграммы, но количественные изменения, связанные с положением линий равновесия в связи с применением все более чистых сплавов и точных методов исследования, происходят непрерывно.

7.2. Диаграмма состояния сплавов железа с углеродом

Как ясно из названия, диаграмма Fe–C должна распространяться от железа до углерода. Железо образует с углеродом химическое соединение — цементит Fe_3C . Известно, что диаграммы состояния с устойчивыми химическими соединениями можно рассматривать по частям, считая каждое устойчивое соединение компонентом. В связи с этим будем рассматривать только часть диаграммы от железа до цементита. Такой подход оправдан еще и тем, что на практике применяют металлические сплавы с содержанием углерода не более 5 %, а цементит содержит 6,7 % C.

Рассматривая диаграмму Fe–C на участке от железа до цементита, компонентами системы можно считать Fe и Fe₃C, поэтому предварительно необходимо ознакомиться со свойствами и строением этих компонентов.

7.2.1. Свойства и структура железа

Обычно железо, как и любой другой металл, никогда не бывает абсолютно чистым, оно всегда содержит примеси. Современная технология позволяет получить железо высокой чистоты, минуя доменную плавку, так называемое железо прямого восстановления, содержащее в сумме менее 0,01 % примесей. Но чаще используют так называемое техническое железо, которое иногда называют железо Армко, производимое в больших количествах в мартеновских печах. Техническое железо содержит примерно 99,8–99,9 % Fe и 0,1–0,2 % примесей, состоящих более чем из десятка элементов. В сотых долях процента присутствуют в нем углерод (0,02 %) и медь (0,1 %), а остальные элементы в тысячных и десятитысячных долях процента.

Свойства железа и других металлов высокой чистоты могут существенно отличаться от свойств металла обычной или высокой чистоты. Данные, приводимые ниже, относятся к железу технической чистоты.

Температура плавления железа 1539°C ($\pm 5^\circ\text{C}$).

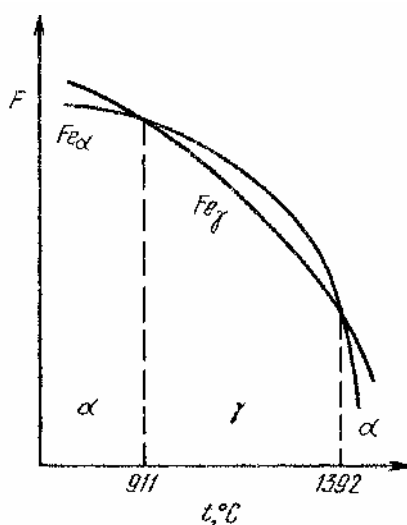


Рис.7.1. Температурные зависимости свободных энергий Fe_α и Fe_γ

В твердом состоянии железо может находиться в двух модификациях — α-Fe (ОЦК) и γ-Fe (ГЦК). Существенным и принципиально важным фактом является то обстоятельство, что α-Fe существует в двух интервалах температур: ниже 911°C и от 1392°C до 1539°C . Это свойство железа связано со сложным изменением величины свободной энергии ОЦК и ГЦК решеток в зависимости от температуры (рис.7.1). Свободная энергия α-железа (Fe_α) меньше свободной энергии γ-железа (Fe_γ) при температурах ниже 911°C и выше 1392°C . В интервале 911 – 1392°C меньшей свободной энергией обладает ГЦК решетка железа. Поэтому при нагреве до 911°C происходит превращение $\alpha \rightarrow \gamma$, а до 1392°C — $\gamma \rightarrow \alpha$. Высокотемпературная модификация α-Fe, иногда называемая δ-

Fe, не представляет собой новой аллотропической формы. При 768°C железо испытывает магнитное превращение: выше 768°C железо становится немагнитным и часто обозначается как β-Fe. Температуры агрегатных превращений указаны по данным новейших исследований, выполненных на особо чистом железе. На практике вполне допустимо применение округленных значений температур — 1535 , 1400 , 910°C вместо 1539 , 1392 , 911°C .

Механические свойства железа приведены в таблице 7.1. Величина механических свойств железа может изменяться в некоторых пределах, так как на

свойства железа влияет ряд факторов, например, увеличение размеров зерна понижает твердость.

Табл.7.1. Механические свойства железа

Механические свойства	Техническое железо	Железо прямого восстановления	Сверхчистое железо
Предел прочности, Мпа	250	200	50
Предел текучести, Мпа	120	100	25
Удлинение, %	50	60	70
Сужение, %	85	90	100
Твердость НВ	80	70	60

Железо образует твердые растворы со многими элементами: с металлами — растворы замещения; с углеродом, азотом и водородом — растворы внедрения. Особо следует рассмотреть образование растворов углерода в железе. Растворимость углерода в железе существенно зависит от того, в какой кристаллической форме существует железо. Растворимость углерода в α -Fe ничтожно мала — менее 0,02 %, в γ -Fe в сто раз больше — до 2 %.

Твердый раствор углерода и других элементов в α -Fe называется *ферритом*, а в γ -Fe — *аустенитом*. Первое название дано от латинского слова Ferrum (железо), второе — от имени английского ученого Робертс-Аустена. Впрочем определение феррита как твердого раствора углерода в α -Fe не совсем точно: чистейшее железо, содержит следы углерода, различные безуглеродистые сплавы железа с ОЦК решеткой согласно современной терминологии также называются ферритом.

Диаметр атома углерода в свободном состоянии равен 0,154 нм. В ОЦК решетке имеются 12 свободных мест в середине ребер. Диаметр такой поры кристаллической решетки равен 0,062 нм. Такой объем недостаточен для помещения в него атома углерода. В ГЦК решетке в центре имеется пора диаметром 0,102 нм. В этой поре атом углерода может поместиться, вызывая некоторое увеличение размера решетки α -Fe, кроме того, атом С должен уменьшиться в размерах, так как при растворении он отдает валентные электроны, вероятно также перекрытие электронных орбит железа и углерода. Таким образом, чисто геометрические соображения показывают, что α -Fe не растворяет, а γ -Fe растворяет углерод.

Однако, в действительности α -Fe способно растворять углерод в небольшом количестве. Величина максимальной растворимости углерода в α -Fe по данным различных ученых, сильно различается. Есть данные, что максимальная растворимость равна 0,01; 0,02; 0,04; 0,1 и даже 0,15 % С. Ниже всюду приводится величина 0,02 %, установленная в последних работах несколькими исследователями. Можно предположить, что растворимость углерода в α -Fe обусловлена тем, что в реальной решетке железа имеются дефекты, особенно многочисленные по границам зерен.

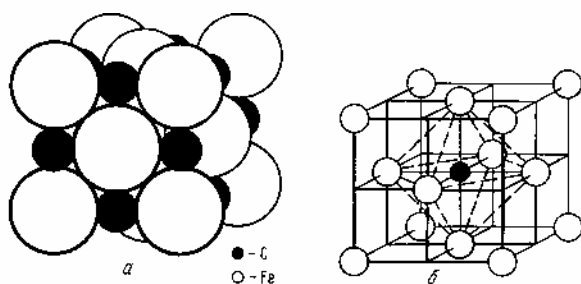


Рис.7.2. Кристаллические решетки твердого раствора внедрения (а) и аустенита (б)

Кристаллическую структуру аустенита можно себе представить как гра-нецентрированную кубическую решетку, состоящую из атомов железа, в которую внедрены меньшего размера атомы углерода. Если бы все поры в ГЦК решетке железа были заняты углеродом, то это состояние характеризовала бы схема, изображенная на рис.7.2а. Но так как атом углерода больше размеров поры, то при попадании его в решетку же-

леза последняя искажается, и остальные поры становятся недоступными для других атомов углерода. На рис.7.2б показано строение элементарной ячейки аустенита, в которой растворен один атом углерода. Расположенный в центре элементарной γ -ячейки атом углерода окружен шестью атомами железа, которые образуют октаэдр.

Параметр решетки безуглеродистого Fe_α при комнатной температуре равен 286 нм, а безуглеродистого Fe_γ — 0,356 нм. Последняя величина условна, так как безуглеродистое γ -железо при комнатной температуре не существует, а величина эта определяется методом экстраполяции.

В настоящее время установлено, что углерод в аустените находится в виде ионов, дважды ионизированных, тогда как атомы железа ионизированы однократно, то есть углерод отдает два электрона, а железо — один. Это объясняет явление "электролиза" аустенита, состоящее в том, что под действием постоянного тока углерод в аустените перемещается по направлению к катоду.

7.2.3. Свойство и структура цементита

Цементит — это химическое соединение углерода с железом Fe_3C , называемое карбидом железа. Состав цементита: 76 ат.% Fe и 25 ат.% C или 6,67 мас.% C, остальное железо. Так как растворимость углерода в α -Fe мала, то при нормальных температурах в большинстве случаев в структуру стали входят высокоуглеродистые фазы в виде цементита и другого карбида.

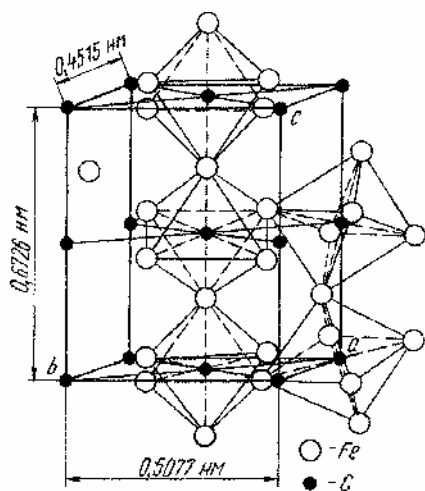


Рис.7.3. Кристаллическая структура цементита

Кристаллическая структура цементита очень сложна. Есть много различных способов ее изображения, один из наиболее удачных показан на рис.7.3.

Температура плавления цементита около 1250°C. Более точно определить температуру плавления цементита непросто, так как в процессе нагрева он разлагается и искажает результаты эксперимента.

Аллотропических превращений цементит не

испытывает, но при низких температурах он слабо ферромагнитен, его температура Кюри порядка 217°С. Цементит имеет высокую твердость — более 80 НВ (царапает стекло), но чрезвычайно низкую, практически нулевую пластичность. Эти свойства являются следствием сложного строения кристаллической решетки цементита.

Цементит способен образовывать твердые растворы замещения. Атомы углерода могут замещаться атомами неметаллов: азотом и кислородом; атомы железа — металлами: марганцем, хромом, вольфрамом и другими. Твердый раствор на основе цементита называется *легированным цементитом*. Обычное обозначение легированного цементита M_3C , где М подразумевают железо и другие металлы, замещающие железо в решетке цементита. Цементит — соединение неустойчивое и при определенных условиях распадается с образованием свободного углерода в виде графита. Этот процесс имеет важное практическое значение главным образом для высокоуглеродистых сплавов — чугунов.

7.2.3. Диаграмма состояния Fe–C

Диаграмма состояния Fe–C в интервале концентраций от железа до цемента представлена на рис.7.4. Ось абсцисс на этом рисунке двойная: содержание углерода и содержание цемента.

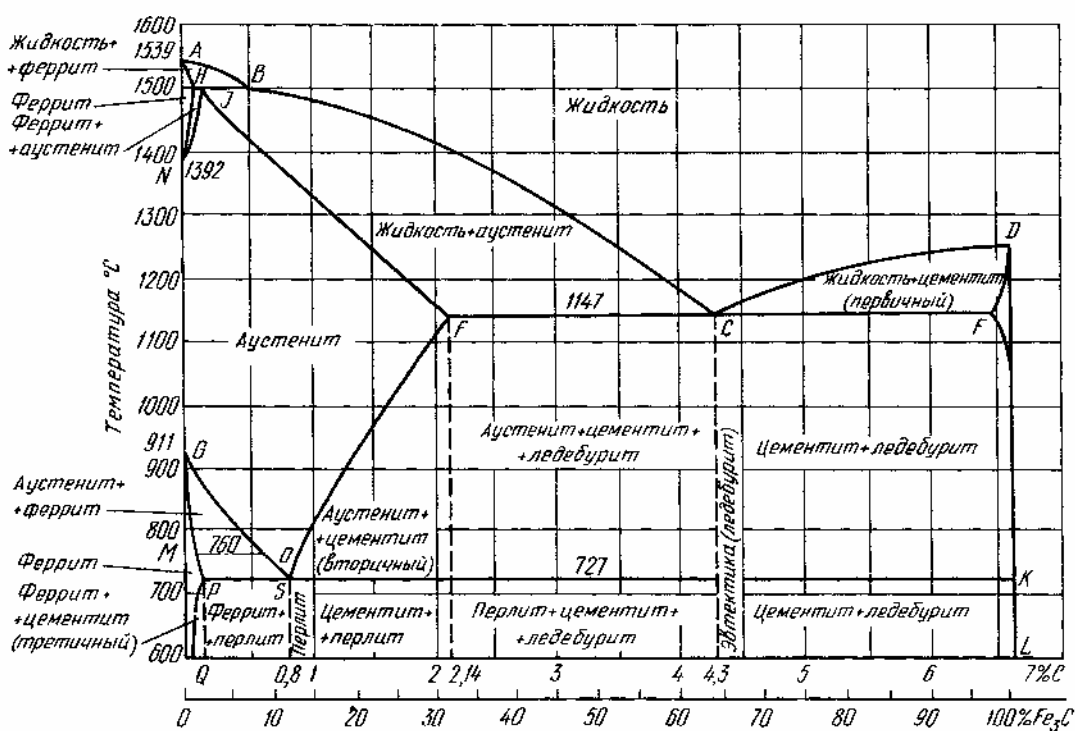


Рис.7.4. Диаграмма состояния Fe–C

Линия $ABCD$ является ликвидусом системы, линия $AHJECF$ — солидусом.

Так как железо, кроме того, что образует с углеродом химическое соединение Fe_3C , имеет две аллотропические формы $\alpha\text{-Fe}$ и $\gamma\text{-Fe}$, то в системе существуют следующие фазы:

жидкость (жидкий раствор углерода в железе), существует выше линии ликвидус, обозначается буквой *L*;

цементит — линия *DFKL*, обозначается Fe_3C или буквой *Ц*;

феррит — структурная составляющая, представляющая собой $\alpha\text{-Fe}$, которое в незначительном количестве растворяет углерод, обозначается буквами Φ , α или Fe_α . Область феррита в системе железо—углерод расположена левее линий *GPQ* и *AHN*;

аустенит — структура, представляющая собой твердый раствор углерода в $\gamma\text{-Fe}$, обозначается *A*, γ или $\text{Fe}_\gamma(\text{C})$, область аустенита на диаграмме — *NJESQ*.

Три горизонтальные линии на диаграмме (*HJB*, *ECF*, *PSK*) указывают на протекание трех невариантных реакций.

1) При 1499°C (линия *HJB*) протекает перитектическая реакция



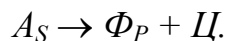
В результате перитектической реакции образуется аустенит. Реакция эта наблюдается только у сплавов, содержащих от 0,1 до 0,5 % углерода.

2) При 1147°C (горизонталь *ECF*) протекает эвтектическая реакция:



В результате этой реакции образуется эвтектическая смесь аустенита и цементита, которая называется *перлитом*. Реакция эта происходит у всех сплавов системы, содержащих более 2,14 % углерода.

3) При 727°C (горизонталь *PSK*) протекает эвтектоидная реакция:



Продуктом превращения является эвтектоидная смесь феррита и цементита, которая называется *перлитом*. Эта структура получила такое название потому, что имеет вид перламутра. Перлитное эвтектоидное превращение происходит у всех сплавов, содержащих свыше 0,02 % углерода, то есть практически у всех промышленных железоуглеродистых сплавов.

Внешний вид диаграммы Fe-C в своей доцементитной части является вполне определенным и устоявшимся. Уточнению подвергаются лишь координаты — температуры и концентрации наиболее характерных точек диаграммы. Значения координат точек на диаграмме Fe-C , согласно новейшим экспериментальным данным, приведены в табл.7.2. Обозначения точек диаграммы Fe-C в табл.7.2. являются общепринятыми в международной практике.

Таблица 7.2. Точки диаграммы железо—углерод

Точка	T, °C	% C	Точка	T, °C	% C	Точка	T, °C	% C
<i>A</i>	1539	0	<i>E</i>	1147	2,14	<i>P</i>	727	0,02
<i>B</i>	1499	0,5	<i>C</i>	1147	4,3	<i>S</i>	727	0,8
<i>H</i>	1499	0,1	<i>F</i>	1147	6,67	<i>K</i>	727	6,67
<i>J</i>	1499	0,16	<i>D</i>	1250	6,67	<i>Q</i>	600	0,01
<i>N</i>	1392	0	<i>G</i>	911	0	<i>L</i>	600	6,67

Диаграмма Fe–C довольно сложна, поэтому подробно ознакомиться с ней и с процессами превращений в железоуглеродистых сплавах удобнее, разделив диаграмму на отдельные части.

На рис.7.5 показан левый верхний участок диаграммы Fe–C в области перитектического превращения. Высокотемпературная перитектическая реакция в малоуглеродистой стали не имеет большого значения.

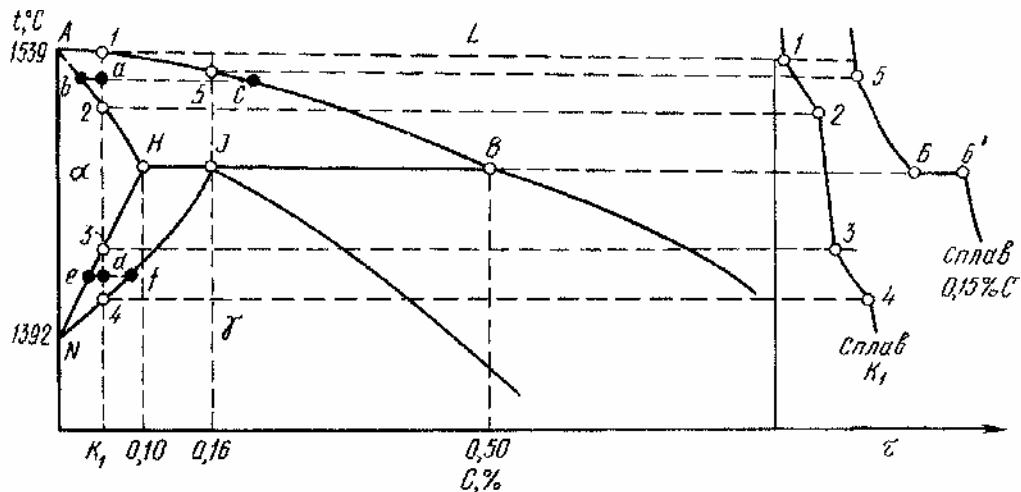


Рис.7.5. Часть диаграммы состояния Fe–C. Первичная кристаллизация низкоуглеродистых сплавов

Рассмотрим последовательность превращений сплава концентрации K_1 , содержащего углерода менее 0,1 %, например, 0,05 %. Кристаллизация сплава начинается в точке 1, когда из него выделяются кристаллы α -твердого раствора. В процессе кристаллизации концентрация жидкости изменяется по части линии ликвидус AB , а концентрация твердой фазы — по части линии солидус AN . В точке a , лежащей в области существования жидкой и твердой фаз, концентрация жидкости определяется проекцией точки c , а твердой фазы — проекцией точки b . Количество твердой фазы определяется отношением отрезков ac/bc , количество жидкой фазы — отношением отрезков ab/bc .

В точке 2 количество жидкой фазы становится равным нулю, процесс кристаллизации заканчивается, образуется однородный твердый раствор α . Вновь сплав испытывает превращение в интервале температур 3–4, когда α -твердый раствор превращается в γ -твердый раствор. Концентрация фаз изменяется в соответствии с положением линий HK и JN .

В точке d концентрация α -фазы определяется проекцией точки e , концентрация γ -фазы — проекцией точки f , количество фаз — отношением отрезков $\alpha/\gamma = df/ed$. В точке 4 сплав полностью приобретает строение γ -твердого раствора. В правой части рис.7.5 показана кривая охлаждения этого сплава.

Охлаждение сплава с содержанием углерода 0,16 % протекает сначала также, как и сплава K_1 , и начинается с выделения α -фазы переменной концентрации. В точке J при 1499°C жидкость достигает концентрации B , α -фаза — концентрации H и начинает образовываться γ -фаза концентрации J . Ввиду наличия трех фаз превращение протекает при постоянной температуре ($c = k - f +$

$1 = 2 - 3 + 1 = 0$), чему на кривой охлаждения соответствует горизонтальный отрезок $b-b'$. В результате реакции



образуется аустенитная γ -фаза, содержащая 0,16% С. При содержании углерода меньше или больше 0,16 %, то есть левее или правее точки J , после окончания эвтектической реакции остается в избытке α -фаза или жидкость, которая при дальнейшем охлаждении превращается в γ -фазу. Превращения заканчиваются на линиях NJ и JE , когда, наконец, образуется однофазная структура γ -фазы.

Таким образом, любой сплав с содержанием углерода менее 0,5%, несмотря на предварительное образование α -фазы, в конечном итоге состоит из γ -фазы — аустенита. То, что аустенит представляет собой однородный твердый раствор углерода в γ -железе, окончательно удалось установить только рентгеноструктурным анализом. До применения рентгеновских лучей использовался специальный метод травления шлифов при нагреве, при этом выявлялась микро-

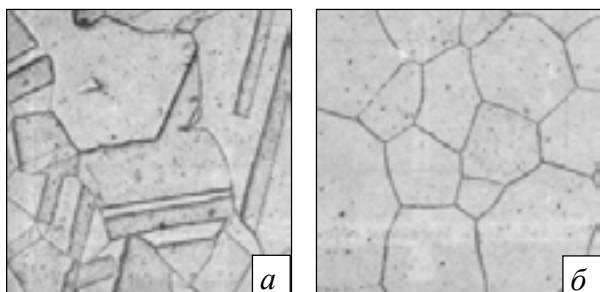


Рис.7.6. Микроструктура аустенита (а) и феррита (б)

структура образцов, соответствующая высокой температуре. Протравленные шлифы изучали уже при комнатной температуре, так как структурные изменения, происходящие в металле при охлаждении, не отражаются на картине травления, выявленной при высокой температуре. Применяя этот способ, А.А. Байков впервые показал, что аустенит действительно является однородным твердым раствором (рис.7.6а).

Рассмотрим процессы первичной кристаллизации сплавов, содержащих углерода более 2,14 % (рис.7.7). Особенность первичной кристаллизации этих сплавов заключается в том, что в них она заканчивается эвтектическим превращением при 1147°C, когда жидкость с концентрацией 4,3 % С дает две твердые фазы — аустенит и цементит, то есть образуется *ледебурит*. В сплаве, точно соответствующем эвтектической концентрации 4,3 % С, происходит только эвтектическая кристаллизация, протекающая при постоянной температуре.

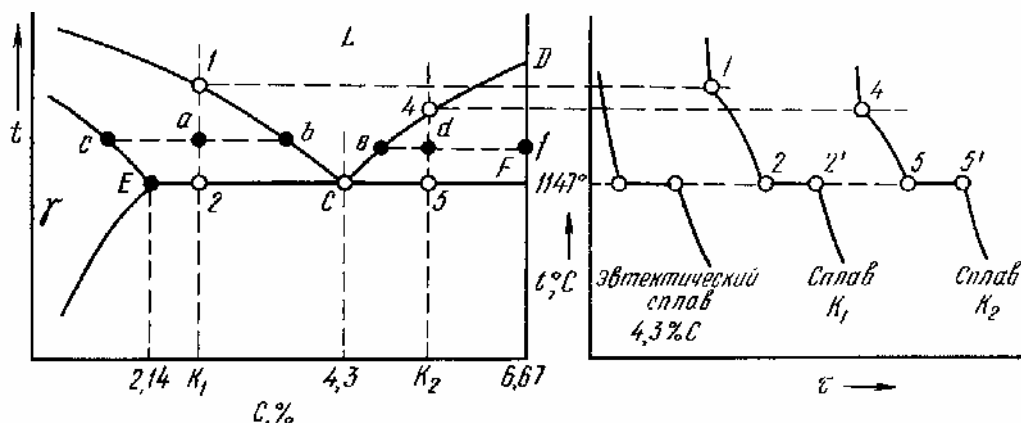


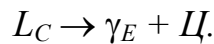
Рис.7.7. Часть диаграммы состояния Fe—С. Первичная кристаллизация высокоуглеродистых сплавов

В доэвтектических сплавах, содержащих углерода меньше 4,3 %, но больше 2,14 %, эвтектическому превращению предшествует выделение первичного аустенита. Таким является сплав K_2 , кривая охлаждения которого показана в правой части рис.7.7. Начало кристаллизации этого сплава определяется точкой I , лежащей на линии ликвидус. При последующем охлаждении происходит выделение кристаллов аустенита переменного состава, концентрация которых определяется линией солидус, тогда как жидкость имеет концентрацию в соответствии с положением линии ликвидус.

В точке a , лежащей в двухфазной области $\gamma + L$, концентрация жидкой фазы определится проекцией точки b , а твердой фазы — проекцией точки c , количество этих фаз соотношением отрезков:

$$\frac{\text{количество жидкой фазы}}{\text{количество твердой фазы}} = \frac{ca}{cb}.$$

В точке 2 при 1147°C на пересечении вертикали K_1 с горизонталью ECF количество жидкости соответствует отрезку $E-2$ и жидкость имеет концентрацию точки C (4,3 % C). При этой температуре кристаллизуется эвтектика по реакции:



Кристаллизацией эвтектики заканчивается первичная кристаллизация доэвтектического сплава K_1 . В результате первичной кристаллизации структура состоит из первичных кристаллов аустенита и ледебурита.

Для заэвтектического сплава, например сплава K_2 (рис.7.7), начальная стадия кристаллизации заключается в выделении первичного цементита, начинающемся на линии ликвидус CD (точка 4). Выделение цементита вызывает обеднение жидкости углеродом. В точке 5, лежащей на линии ECF , состав жидкости примет концентрацию C и начнется процесс эвтектической кристаллизации. В результате первичной кристаллизации структура сплава будет состоять из кристаллов первичного цементита и ледебурита.

Из рассмотренных первичных процессов кристаллизации можно делать следующий важный вывод. У всех сплавов, содержащих менее 2,14 % C в результате первичной кристаллизации получается структура аустенита, у сплавов, содержащих более 2,14 % C, структура состоит из ледебурита с избыточным аустенитом или цементитом. Это различие в структуре при высокой температуре и создает существенное различие в технологических и механических свойствах сплавов. Наличие эвтектики делает сплав нековким. Вместе с тем высокоуглеродистый сплав имеет низкую температуру плавления, и его применяют как литейный материал.

Железоуглеродистые сплавы, содержащие менее 2,14 % C, обычно называют сталями, а более 2,14 % C — чугунами. Указанная граница относится к двойным железоуглеродистым сплавам или сплавам, содержащим сравнительно небольшое число примесей. Вопрос о границе между сталями и чугунами в высоколегированных железоуглеродистых сплавах, содержащих кроме железа и углерода большое количество других элементов, является спорным. Обычно

считают, что если сплав куется свободной ковкой — это сталь, если нет из-за высокого содержания углерода — это чугун.

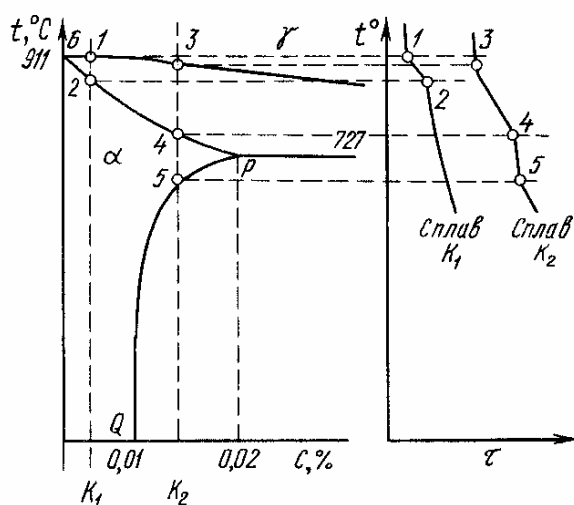


Рис.7.8. Часть диаграммы состояния Fe–C.
Вторичная кристаллизация
низкоуглеродистых сплавов

Рассмотрим превращения в твердом состоянии весьма малоуглеродистых сплавов. Левая нижняя часть диаграммы Fe–C в увеличенном масштабе приведена на рис.7.8.

Сплав концентрации K_1 , содержащий углерода меньше $0,01\%$, при температуре порядка 1000°C имеет структуру аустенита. При нормальной температуре железо существует в форме α , следовательно, при охлаждении происходит превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ или превращение аустенита в феррит. Для чистого, совершенно безуглеродистого железа это превращение произошло бы при постоянной температуре в точке G

(911°C). Для сплава концентрации K_1 превращение происходит в интервале температур от точки 1 до точки 2, что на кривой охлаждения изображается изломом кривой. В интервале 1–2 сплав является двухфазным, состоящим из отличающихся по концентрации фаз α и γ .

Ниже точки 2 сплав состоит из однородного α -твердого раствора феррита, и никаких изменений при дальнейшем охлаждении с ним не происходит. Структура феррита представлена на рис.7.6б. Феррит и аустенит являются гомогенными твердыми растворами и имеют полиэдрическую структуру, но по внешнему виду различную.

Превращение сплава K_2 , содержащего углерода более $0,01\%$, но менее $0,02\%$ показано второй кривой охлаждения на рис.7.8. Этот сплав отличается тем, что после превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ в интервале 3–4 при дальнейшем охлаждении вертикаль сплава пересекает линию PQ в точке 5. Ниже точки 5 сплав не может сохранять данную концентрацию углерода в растворе, происходит выделение избыточного углерода в виде высокоуглеродистой фазы — цементита. Этот процесс продолжается непрерывно при охлаждении и вызывает обеднение α -твердого раствора углеродом до $0,01\%$. Выделяющийся из феррита цементит называется *третичным цементитом* в отличие от *первичного цементита*, выделяющегося из жидкости и *вторичного цементита*, выделяющегося из аустенита.

Рассмотрим превращение аустенита в сплавах, более богатых углеродом, в первую очередь в сплаве с эвтектоидной концентрацией $0,8\%$ C (рис.7.9). При охлаждении аустенита до точки 1 (S) никаких превращений в нем не происходит. Точка S показывает минимальную температуру равновесного существования аустенита — 727°C . При этой температуре начинается эвтектоидный распад аустенита, образование феррита и цементита. Если пренебречь содержи-

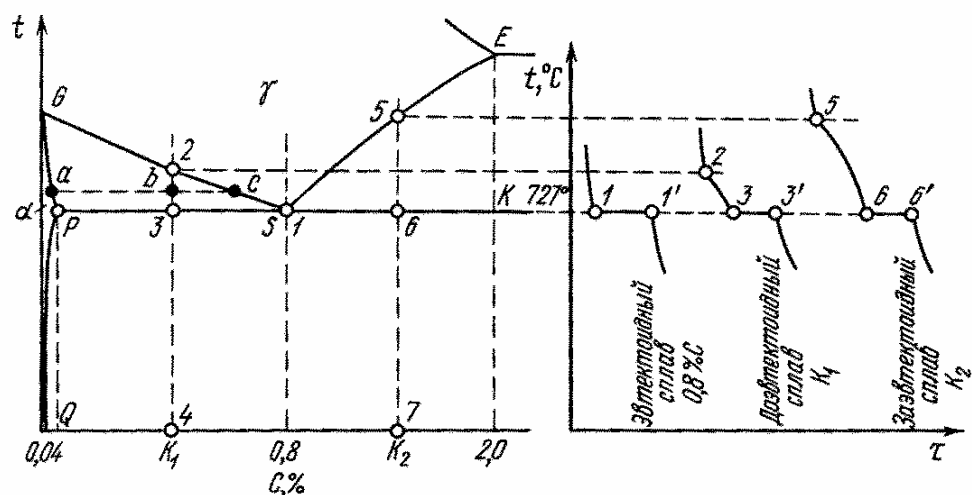


Рис.7.9. Часть диаграммы состояния Fe–C. Вторичная кристаллизация сталей

ем углерода в феррите в момент превращения (0,02 % C), то реакцию можно написать следующим образом:



В результате превращения получается перлит. Структура перлита состоит из чередующихся пластинок и цементита (рис.7.10а).

Сплав K_1 (рис.7.9), содержащий, например, 0,5 % C, имеет избыток железа по сравнению с эвтектоидной концентрацией. Поэтому превращение аустенита начинается с выделения феррита. Точка 2, лежащая на линии GS , соответствует началу этого процесса. При дальнейшем охлаждении выделение феррита, почти не содержащего углерода, вызывает обогащение углеродом остающегося аустенита, концентрация которого меняется по кривой GS .

В точке b имеем смесь феррита концентрации точки a и аустенита концентрации точки c . Количество этих фаз определить соотношением отрезков:

$$\frac{\text{количество феррита}}{\text{количество аустенита}} = \frac{bc}{ab}.$$

При достижении сплавом точки 3 состав аустенита достигает эвтектоидной концентрации и при постоянной температуре происходит превращение аустенита в перлит, чему соответствует горизонтальный участок 3–3' на кривой охлаждения. После окончания превращения структура стали будет состоять из феррита и перлита (рис.7.10б). Количество феррита и перлита зависит от содержания углерода в стали. При содержании углерода менее 0,02 % структура состоит из одного феррита, при содержании углерода 0,8 % — из одного перли-

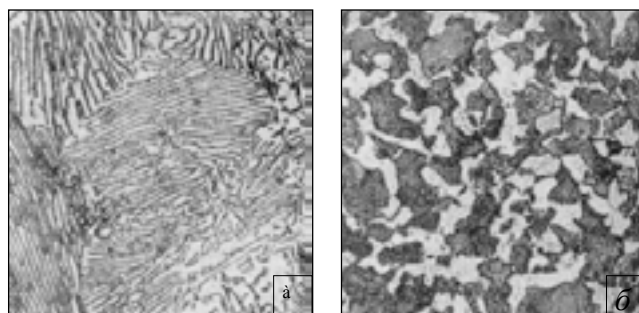


Рис.7.10. Структура перлита (а) и доэвтектоидной стали (б)

та, при промежуточном содержании углерода — из феррита и перлита. Чем больше углерода, тем больше в структуре стали перлита.

Сплав, содержащий углерода больше 0,8 %, показан вертикальной линией K_2 (рис.7.9). Превращение аустенита начинается в точке 5, когда из аустенита выделяется цементит. При выделении цементита аустенит обедняется углеродом в соответствии с линией ES , показывающей предельное насыщение аустенита углеродом. В точке 6 начинается образование перлита, которое происходит при постоянной температуре на горизонтальном участке 6-6' кривой охлаждения.

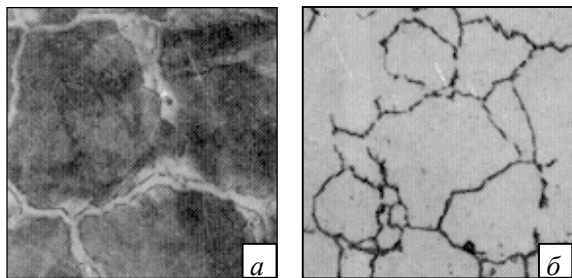


Рис.7.11. Структура заэвтектоидной стали

В результате получается структура, состоящая из перлита и цементита, выделяющегося по границам зерен в виде сетки (рис.7.11а). Чтобы не спутать цементит с ферритом, прибегают к специальному травителю — пикрату натрия, который окрашивает цементит в черный цвет, а феррит не изменяет (рис.7.1б).

Различают три группы сталей: *эвтектоидные*, содержащие около 0,8 % С, структура которых состоит только из перлита; *доэвтектоидные*, содержащие меньше 0,8 % С, структура которых состоит из феррита и перлита, и *заэвтектоидные*, содержащие от 0,8 до 2 % С, структура которых состоит из перлита и цементита.

Рассмотрим превращения, совершающиеся в высокоуглеродистых сплавах — чугунах (рис.7.12). После окончания первичной кристаллизации структура таких сплавов состоит из ледебуритной эвтектики и из первичных образований аустенита или цементита.

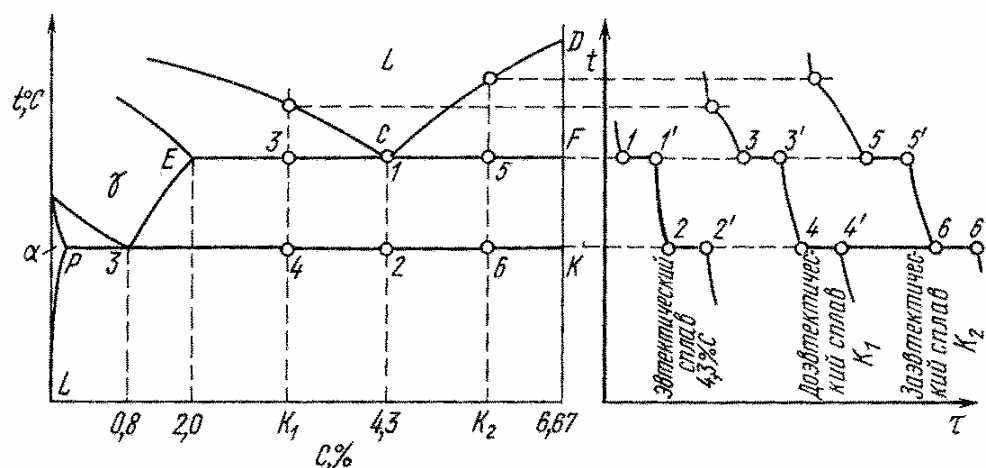


Рис.7.12. Часть диаграммы состояния Fe—C. Вторичные превращения в чугунах

И первичный аустенит, и аустенит, входящий в эвтектику, к моменту окончания кристаллизации содержат максимальное количество углерода в растворе 2,14 %. При более низких температурах такое количество углерода не может сохраниться в растворе, и при охлаждении до 1147°C углерод выделяет-

ся из аустенита в виде вторичного цементита. Концентрация углерода в аустените изменяется в соответствии с положением линии *ES*. Наконец, на линии *PSK* аустенит, независимо от того, в какой структурной форме существует, претерпевает перлитное превращение.

Рассмотрим конкретные сплавы, кривые охлаждения которых изображены в правой части рис.7.12. По окончании кристаллизации сплав с 4,3 % С имеет чисто эвтектическую структуру. При охлаждении этого сплава с 1147 до 727°C от точки 1 до точки 2 из аустенита, входящего в состав эвтектики, выделяется цементит, который обычно структурно не обнаруживается, так как объединяется с цементитом эвтектического происхождения. В точке 2 при 727°C аустенит эвтектики имеет концентрацию, равную 0,8 %, и при этой температуре происходит перлитное превращение. Следовательно, ниже 727°C ледебурит представляет собой смесь цементита и перлита. Структура ледебурита показана на рис.7.13а.

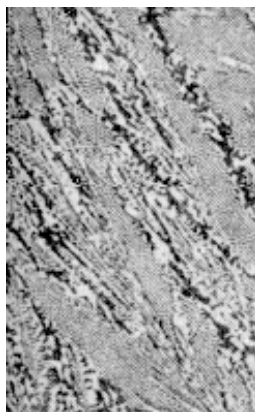


Рис.7.13. Микроструктура эвтектического (а), заэвтектического (б) и доэвтектического (в) чугуна

В заэвтектических чугунах (сплав K_2) происходят превращения, рассмотренные выше, так как первичный цементит не имеет превращений. Структура заэвтектического чугуна, состоящая из ледебурита и цементита в виде больших продолговатых светлых образований, показана на рис.7.13б.

Наконец, в доэвтектических чугунах (сплав K_1) первичные выделения аустенита изменяют свою концентрацию при охлаждении в интервале 3–4 от 2,14 до 0,8 % С, и в точке 4 происходит перлитное превращение. Структура такого доэвтектического чугуна состоит из перлита, ледебурита и вторичного цементита (рис.7.13в).

Область существования различных структур показана на диаграмме состояния (рис.7.4). Несмотря на видимую сложность структурных форм, особенно у высокоуглеродистых сплавов, следует указать, что все области диаграммы являются однофазными или двухфазными. В частности, в области *SEFK* присутствуют две фазы — аустенит и цементит, а в области *PKLQ* — феррит и цементит, образующие различные структурные составляющие, указанные на диаграмме.

7.3. Основные виды термической обработки стали

Основой при рассмотрении термической обработки любых сплавов является соответствующая диаграмма состояния, очевидно, что основой для изучения

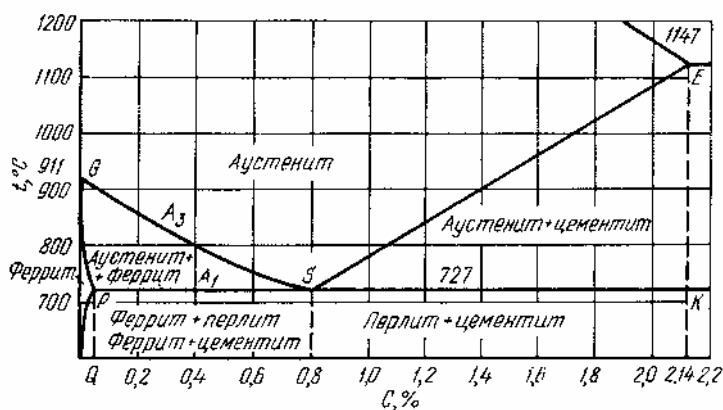


Рис.7.14. Участок диаграммы состояния Fe–C для сталей

термической обработки стали является область на диаграмме Fe–C с концентрацией углерода до 2,14 %. Верхней температурной границей при термической обработке является линия солидуса, поэтому процессы первичной кристаллизации и, следовательно, верхняя часть диаграммы в данном случае не имеют большого значения. Участок диаграммы Fe–C, который необходимо рассматривать, изображен на рис.7.14.

Критические точки на диаграмме Fe–C имеют принято обозначать буквой *A*. Нижняя критическая точка, обозначаемая A_1 , лежит на линии *PSK* и соответствует превращению аустенит \leftrightarrow перлит. Верхняя критическая точка A_3 лежит на линии *GSE* и соответствует началу выпадения или концу растворения феррита в доэвтектоидных сталях или вторичного цементита в заэвтектоидных сталях. Чтобы отличить критическую точку при нагреве от критической точки при охлаждении, рядом с буквой *A* ставят букву *c*, в первом случае и *r* — во втором. Следовательно, критическая точка превращения аустенита в перлит обозначается A_{r1} , а перлита в аустенит — A_{c1} , начало выделения феррита из аустенита обозначается — A_{r3} , конец растворения феррита в аустените — A_{c3} . Начало выделения вторичного цементита из аустенита обозначается также A_{r3} , а конец растворения вторичного цементита в аустените — A_{c3} (эту точку часто обозначают A_{cm}). При быстром нагреве или охлаждении точки A_1 и A_3 расплываются в интервал и целесообразно ввести индексы "*n*" и "*к*", показывающие начало и конец соответствующего превращения.

Ниже дана характеристика основных видов термической обработки стали в соответствии с приведенной в главе 6 классификацией.

Отжиг — фазовая перекристаллизация, заключающаяся в нагреве выше A_{c3} с последующим медленным охлаждением. При нагреве выше A_{c1} , но ниже A_{c3} полная перекристаллизация не произойдет; такая термическая обработка называется *неполным отжигом*. При отжиге состояние стали приближается к структурно равновесному, структура стали после отжига из смеси перлита с ферритом, перлита или смеси перлита с цементитом.

Если после нагрева выше A_{c3} провести охлаждение на воздухе, то это будет первым шагом к отклонению от практически равновесного структурного состояния. Такая термическая операция называется *нормализацией*.

Закалка — нагрев выше критической точки A_{c3} с последующим быстрым охлаждением. При медленном охлаждении аустенит распадается на феррит и цементит при A_{r1} . С увеличением скорости охлаждения превращение происходит при более низких температурах. Феррито-цементитная смесь по мере снижения A_{r1} становится все более мелко дисперсной и твердой. Если же скорость

охлаждения так велика и переохлаждение так значительно, что выделение цементита и феррита не происходит. В этом случае распада твердого раствора не происходит, и аустенит (γ -твердый раствор) превращается в *мартенсит* (пересыщенный твердый раствор углерода в α -Fe). *Неполная закалка* — термическая операция, при которой нагрев проводят до температуры, лежащей выше A_{c1} , но ниже A_{c3} и в структуре стали сохраняется доэвтектоидный феррит или заэвтектоидный цементит.

Отпуск — нагрев закаленной стали ниже A_{c1} .

Для стали возможны различные виды *химико-термической обработки* в зависимости от элемента, диффундирующего в сталь. Насыщение стали углеродом называется *цементацией*, азотом — *азотированием*, алюминием — *алитированием*, хромом — *хромированием* и так далее.

Термомеханическая обработка стали — нагрев до аустенитного состояния, деформация стали в аустенитном состоянии (в стабильном состоянии — выше A_{c3} или в нестабильном переохлажденном состоянии) и окончательное охлаждение с протекающим при этом превращением наклепанного аустенита.

7.4. Четыре основных превращения в стали

Фазовые превращения в стали вызваны тем, что вследствие изменившихся внешних условий, например температуры, одно состояние оказывается менее термодинамически устойчивым, чем другое. Рассматривая структурные превращения в стали, прежде всего необходимо указать, что основными являются три структуры:

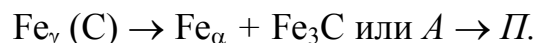
- 1) *аустенит* (A) — твердый раствор углерода в γ -железе $Fe_\gamma(C)$;
- 2) *мартенсит* (M) — твердый раствор углерода в α -железе $Fe_\alpha(C)$;
- 3) *перлит* ($П$) — эвтектоидная смесь из одновременно образующихся феррита и карбида (ничтожно малой равновесной растворимостью углерода в феррите пренебрегаем).

При термической обработке стали наблюдаются четыре основных превращения.

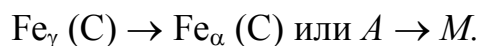
1) Превращение перлита в аустенит, протекающее выше точки A_1 — температуры стабильного равновесия аустенита и перлита; при этих температурах из трех основных структур минимальной свободной энергией обладает аустенит (рис.7.15):



2) Превращение аустенита в перлит, протекающее ниже A_1 :



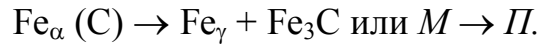
3) Превращение аустенита в мартенсит:



Это превращение наблюдается ниже T_0 — температуры метастабильного равновесия аустенита и мартенсита. При T_0 более устойчивой фазой является перлит, однако работа, необходимая для образования мартенсита из аустенита,

меньше, чем для образования перлита, поэтому ниже T_0 образование перлита из аустенита может произойти только в результате превращения аустенита в мартенсит, а затем уже мартенсита в перлит. Таким образом, аустенито-мартенситное превращение в данном случае является промежуточным в процессе перехода аустенита в перлит.

4) Превращение мартенсита в перлит, точнее, в феррито-карбидную смесь:



Оно происходит при всех температурах, так как при всех температурах свободная энергия мартенсита больше свободной энергии перлита или феррито-карбидной смеси.

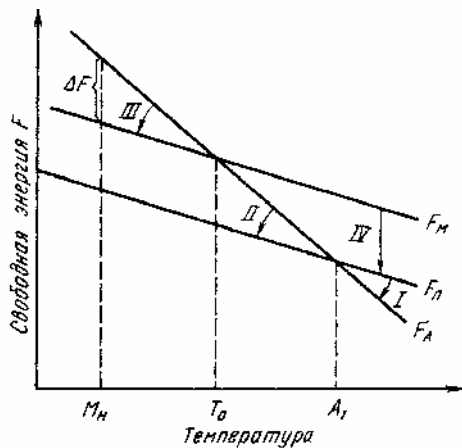


Рис. 7.15. Температурные зависимости свободной энергии аустенита (F_A), мартенсита (F_M) и перлита (F_Π)

Схема изменений свободных энергий основных структур (рис. 173) показывает, что выше T_0 возможно превращение мартенсита в аустенит. Однако это превращение экспериментально в углеродсодержащих сталях не обнаружено, по-видимому из-за того, что раньше успевает произойти распад мартенсита, то есть превращение мартенсита в перлит. Превращение перлита в мартенсит невозможно, так как при всех температурах мартенсит обладает большей свободной энергией, чем перлит.

Рассмотренные фазовые превращения стали происходят при термической обработке и обусловлены изменением температуры.

Другой термодинамический фактор — давление, которое не используется при термической обработке, хотя, изменяя давление, можно реализовать структурные превращения, которые отсутствуют при атмосферном давлении.

Диаграмма фазового равновесия железа при двух независимых переменных (температура и давление) приведена на рис. 7.16. При высоких давлениях возможно образование железа с гексагональной плотноупакованной решеткой,

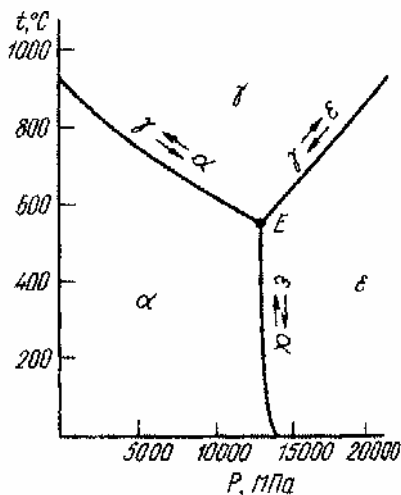


Рис. 7.16. Диаграмма состояния железа

так называемого ϵ -Fe. Тройная точка равновесия соответствует $t = 527^\circ\text{C}$ и $P = 13000 \text{ МПа}$. Выше 527°C при увеличении давления возможен двойной переход $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$, а ниже — прямой переход $\alpha \rightarrow \epsilon$. Всестороннее давление практически пока не используется для целей структурообразования в стали из-за технологических сложностей. Кроме того, недостаточно ясно насколько это эффективно для получения особых свойств. Легирование стали некоторыми элементами влияет аналогично всестороннему давлению, например, при высоком содержании марганца и при нормальном давлении образуется ϵ -фаза.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

К главам 1–7

1. Гуляев А.П. Металловедение. М., Metallurgia, 1986.
2. Штейнберг С.С. Металловедение. М., Metallurgizdat, 1961.
3. Чалмерс Б. Физическое металловедение. М., Metallurgizdat, 1963.
4. Физическое металловедение. Т.1–3. Под ред. Р. Кана. М., Мир, 1968.
5. Бочвар А. А. Металловедение. М., Metallurgizdat, 1956.
6. Уманский Я.С., Блантер С.М., Финкельштейн Б.Н. Физическое металловедение. М., Metallurgizdat, 1955.
7. Уманский Я.С., Финкельштейн Б.Н., Блантер М.Е. Физические основы металловедения. М., Metallurgizdat, 1961.
8. Приборы и методы физического металловедения. Т.1, 2. Под ред. Ф. Вейнберга. М., Мир, 1973.

К главе 1

1. Шаскольская М.П. Кристаллография. М., Высшая школа, 1976.
2. Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография. М., Высшая школа, 1970.
3. Костов И. Кристаллография. М., Мир, 1965.
4. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М., Наука, 1975.
5. Шубников А. В., Флинт Е.Е., Бокий Г.Б. Основы кристаллографии. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1940.
6. Шубников А. В. Избранные труды по кристаллографии. М., Наука, 1975.
7. Шаскольская М.П. Кристаллы. М. Гостехиздат, 1956.
8. Белов Н.В. Структурная кристаллография. М., Изд-во АН СССР, 1951.
9. Бургер М.Д. Рентгеновская кристаллография. М., ИЛ, 1948.
10. Загальская Ю.Г., Литвинская Г.М. Геометрическая кристаллография. М., Изд-во МГУ, 1973.
11. Шафрановский И.И. Лекции по кристалломорфологии. М., Высшая школа, 1968.
12. Шубников А. В. Основы оптической кристаллографии. М., Изд-во АН СССР, 1958.
13. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1951.
14. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., Наука, 1971.
15. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М., Metallurgia, 1972.
16. Най Д. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. М., Мир, 1974.
17. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М., Мир, 1974.
18. Новиков И.И. Дефекты кристаллической решетки металлов. М., Metallurgia, 1975.
19. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Metallurgia, 1983.

20. Рид В. Дислокации в кристаллах. М., Металлургиздат, 1957.
21. Фридель Д. Дислокации. М., Мир, 1968.

К главе 2

1. Тамман Г. Металловедение. М.–Л., ОНТИ, 1935.
2. Чернов Д. К. Наука о металлах. М.–Л., Металлургиздат. 1950.
3. Шубников А. В. Как растут кристаллы. М., Изд-во АН СССР, 1938.
4. Лившиц Б. Г. Металлография. М.: Металлургия, 1971.
5. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М., Металлургия, 1982.
6. Быстрозакаленные металлы. М., Металлургия, 1983.

К главе 3

1. Фридман Я.М. Механические свойства металлов. Т.1,2. М., Машиностроение, 1974.
2. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М., Мир. 1972.
3. Коттрелл А. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М., Металлургиздат, 1958.
4. Маклинток Ф. и Аргон А. Деформация и разрушение материалов. М., Мир. 1970.
5. Екобори Т. Физика и механика разрушения и прочности твердых тел. М., Металлургия, 1971.
6. Гуляев А.П. Ударная вязкость и хладноломкость конструкционной стали. М. Машиностроение, 1969.
7. Зеленова В.Д. Механизм вязкого и хрупкого разрушения и методы оценки сопротивления разрушению металлов и сплавов. М., Машиностроение, 1975.
8. Коцальда С. Усталостное разрушение металлов. М., Металлургия, 1976.
9. Грабский М.В. Структурная сверхпластичность металлов. М., Металлургия, 1975.
10. Гуляев А. П. Сверхпластичность стали. М., Металлургия, 1982.
11. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М., Металлургия, 1978.

К главе 4

1. Самсонов Г.В., Уманский Я.С. Твердые соединения тугоплавких металлов. М., Металлургиздат, 1957. 288 с.
2. Юм-Розери В., Рейнор Г. Структура металлов и сплавов. М., Металлургиздат, 1959.
3. Коттрелл А. Строение металлов и сплавов. М., Металлургиздат, 1959.
4. Бакштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. М., Металлургия, 1971.
5. Гольдшмидт Х. Сплавы внедрения. В.1, 2. М., Мир, 1971.
6. Шульце. Металлофизика. М.: Мир, 1971.

К главе 5

1. Захаров М.В., Румянцев М.В., Туркан В.Д. Диаграммы состояния металлических систем. М., Металлургиздат, 1940.

2. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.1, 2. М., Физматгиз, 1959.
3. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т.1, 2. М., Metallurgizdat, 1962.
4. Эллиот Р. Структура двойных сплавов. Т.1, 2. М., Metallurgiya, 1970.
5. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М., Metallurgiya, 1973.
6. Захаров А. М. Диаграмма состояния двойных и тройных систем. М., Metallurgiya, 1978.
7. Петров Д. А. Тройные системы. М., Изд-во АН СССР, 1953.
8. Воловик Б.Е., Захаров М.В. Тройные и четверные системы. М., Metallurgizdat, 1948.
9. Лившиц Б. Г. Металлография. М.: Metallurgiya, 1971.
10. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Metallurgizdat, 1958.

К главе 6

1. Бочвар А.А. Основы термической обработки сплавов. М.–Л., Metallurgizdat, 1940.
2. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М., Metallurgiya, 1978.

К главе 7

1. Тыркель Е. История развития диаграммы железо–углерод. М., Машиностроение, 1968.
2. Хабракен Л., Броуэр Д. Металлография железа. М., Metallurgiya, 1972.
3. Болховитинова Н. Ф., Болховитинова Е. Н. Атлас микро- и макроструктур металлов и сплавов. М., Машиностроение, 1964.
4. Бунин К. П. Железоуглеродистые сплавы. М., Машгиз, 1949.
5. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т.1, 2. М., Metallurgizdat, 1962.
6. Курдюмов Г. В., Утевский Л.М., Энтин Р.М. Превращения в железе и стали. М., Наука. 1979.
7. Штейнберг С.С. Термическая обработка стали. Свердловск–Москва. Metallurgizdat, 1945.
8. Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М., Машгиз, 1960.
9. Лысак Л.И., Николин Б.И. Физические основы термической обработки стали. Киев, Техника, 1975.
10. Каменецкая Д.С., Пилецкая И.Б., Ширяев В.И. Железо высокой степени чистоты. М., Metallurgiya, 1971.