

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. В. Углов В. Г. Шепелевич

СОВРЕМЕННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Рекомендовано
Учебно-методическим объединением
по естественно-научному образованию в качестве пособия
для студентов учреждений высшего образования,
обучающихся по специальности
1-31 80 20 «Прикладная физика»*

МИНСК
БГУ
2020

УДК 539.2(075.8)+669.017.3(075.8)

ББК 2237я73-1+34.2я73-1

У25

Рецензенты:

кафедра физики и методики преподавания физики
Белорусского государственного педагогического университета
им. Максима Танка (заведующий кафедрой
доктор физико-математических наук,
профессор *В. Р. Соболев*);
доктор физико-математических наук,
профессор *В. Е. Борисенко*

Углов, В. В.

У25 Современные функциональные материалы : пособие / В. В. Углов, В. Г. Шепелевич. — Минск : БГУ, 2020. — 263 с.
ISBN 978-985-566-957-0.

Рассматриваются вопросы формирования структуры металлов и ее стабильности, а также специфики структуры и физико-механических свойств функциональных наноматериалов и материалов с особыми физическими свойствами. Анализируется образование структуры металлов при кристаллизации, фазовых превращениях в твердом состоянии и ее изменение при внешних воздействиях. Отдельное внимание уделено углеродным наноматериалам, наноккомпозитам и алмазоподобным и керамическим нанопленкам.

Для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по специальности 1-31 80 20 «Прикладная физика».

УДК 539.2(075.8)+669.017.3(075.8)
ББК 2237я73-1+34.2я73-1

ISBN 978-985-566-957-0

© Углов В. В.,
Шепелевич В. Г., 2020
© БГУ, 2020

ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс предъявляет новые требования к современным материалам, к числу которых относятся и функциональные материалы. Промышленность интересуют не только металлы, находящиеся в стабильном состоянии и обладающие конкретными структурой, механическими и физическими свойствами, но и получение новых материалов с управляемой структурой, регулируемые свойствами и техническими параметрами, с определенной зависимостью свойств от внешних воздействий. Решение этой проблемы достигается изучением влияния химического состава материала и различных видов термической обработки, в том числе и нетрадиционных методов воздействия, на протекание структурных и фазовых превращений и свойства материалов.

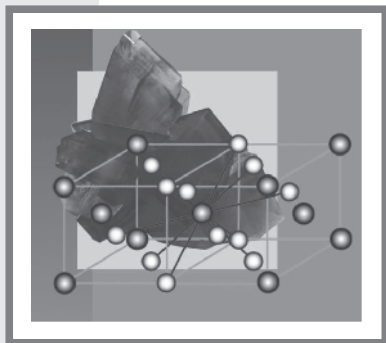
Пособие состоит из двух разделов. В первом (автор – В. Г. Шепелевич) рассматриваются закономерности формирования структуры металлов, ее стабильности и изменения. Значительное внимание уделено формированию структуры металлов в процессе кристаллизации при различных условиях, ее зависимости от химического состава, условий охлаждения, взаимодействия компонентов и стабильности фаз. Подробно анализируются фазовые превращения в твердом состоянии, а также их особенности и применение при разработке режимов термической обработки. Освещаются вопросы изменения структуры при пластической деформации, механизмы упрочнения металлов. Рассматриваются процессы, протекающие при нагреве деформированного металла и обуславливающие существенную перестройку его структуры и изменение свойств. Описываются процессы, происходящие в металлах при их облучении лазерным излучением и частицами.

Во втором разделе (автор – В. В. Углов) анализируются некоторые классы современных функциональных материалов, в частности функциональные наноматериалы и функциональные материалы с особыми физическими свойствами. Отдельное внимание уделено углеродным наноматериалам, наноккомпозитам, а также алмазоподобным и керамическим нанопленкам. Подробно рассматриваются материалы с особыми электромагнитными свойствами, материалы с высокими значениями твердости и упругости, «умные» материалы, при этом ос-

вещены и физические аспекты, понимание которых необходимо для формирования наиболее правильного и полного представления об указанных материалах.

Авторы выражают благодарность преподавателям кафедры физики и методики преподавания физики Белорусского государственного педагогического университета им. Максима Танка и ее заведующему доктору физико-математических наук, профессору В. Р. Соболю, а также доктору физико-математических наук, профессору В. Е. Борисенко за ценные замечания и предложения, высказанные во время обсуждения некоторых вопросов, освещенных в пособии.

Раздел I



СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

Структура металла. Механические, физические, химические и технологические свойства металлов определяются их химическим составом и структурой. Следует различать макроструктуру и микроструктуру. Макроструктура металла наблюдается невооруженным глазом или при небольшом (до 30 раз) увеличении с помощью лупы и микроскопа. Исследуя макроструктуру, определяют структурные несовершенства, образовавшиеся в процессе производства металла. Например, дефекты литейного производства (усадочная рыхлость, пористость и др.), а также дефекты, обусловленные термообработкой, образовавшиеся при обработке давлением (трещины, структурная и химическая неоднородность и др.), дефекты сварки (непровары, газовые пузыри и др.), изломы металла.

Микроструктура металла выявляется с помощью оптического или электронного микроскопа, рентгеноструктурного, спектрального и микрорентгеноспектрального анализов и других методов. Основными элементами микроструктуры металлов являются дислокации, дефекты упаковки, двойники, границы зерен и фаз, субмикротрещины, поры, выделения различных фаз (форма, размер, распределение), микросегрегации (концентрационные неоднородности на границах и в объеме зерен). На рис. 1.1 приведены примеры наблюдаемых микроструктур.

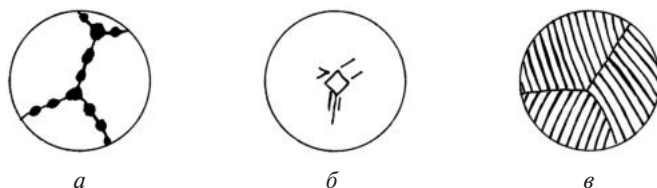


Рис. 1.1. Микроструктура металла:

- а* – выделение фазы на межзеренной границе, $\times 100$;
- б* – образование двойников вблизи отпечатка индентора, $\times 300$;
- в* – структура перлита, $\times 1500$

Основная цель изучения микроструктуры состоит в классификации фаз, определении их объемной доли и распределении по размерам, установлении формы, размеров и ориентации зерен, исследовании микросегрегаций, исследовании дефектов кристаллов. Формирование микроструктуры металла определяется условиями кристаллизации, внешними воздействиями (механическими, радиационными, электромагнитными, термической обработкой и др.).

Стабильность микроструктуры металлов. Любой металл имеет одно стабильное и бесконечное множество нестабильных состояний, которые определяются его микроструктурой. По этой причине металл с заданными свойствами находится, как правило, в термодинамически неустойчивом состоянии. С течением времени микроструктура металла может меняться, благодаря чему он переходит в более стабильное состояние. Такой переход в большинстве случаев приводит к ухудшению структуры, а также к снижению механических и физико-химических свойств используемых металлических материалов. В связи с этим для сохранения работоспособности изделия важно знать, как долго может сохраняться структура данного материала при заданных условиях эксплуатации.

Различают два типа возможной нестабильности структуры: метастабильные и истинно нестабильные состояния. В первом случае металл перед достижением более стабильного состояния, характеризуемого более низким уровнем энергии, должен пройти через стабильное промежуточное состояние с повышенной энергией. Это означает существование энергетического барьера, препятствующего превращению. Для протекания такого превращения необходимо сообщить металлической системе энергию активации. При истинной нестабильности такой энергетический барьер отсутствует.

Изображение различных состояний представлены на рис. 1.2, на котором приведена зависимость энергии от координаты. Стабильному состоянию соответствует точка *a*, метастабильному — *b* и *e*, а истинно нестабильному — *z*, *d* и *e*.

Все изменения структуры металла обусловлены перемещениями атомов в кристалле, которые происходят в результате их термической активации. При переходе металла из метастабильного состояния в стадии активации участвует множество атомов. Для осуществления перехода из истинно нестабильного состояния достаточно

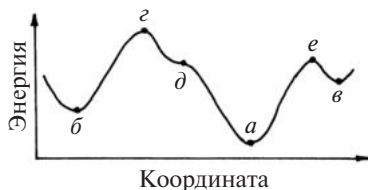


Рис. 1.2. Состояние системы различного типа:
a — стабильное;
b, *e* — метастабильные;
z–*e* — истинно нестабильные

последовательной активации лишь одного атома. Заметные изменения структуры металла могут проявляться при температурах, превышающих $\sim 0,2T_m$ (T_m – абсолютная температура плавления металла). Изменения в структуре металла, связанные с перемещением атомов на несколько межатомных расстояний, наблюдаются при температурах порядка $\sim 0,5T_m$.

При описании состояния металла удобно пользоваться следующими функциями:

термодинамическим потенциалом

$$G = U + pV - TS, \quad (1.1)$$

свободной энергией

$$F = U - TS, \quad (1.2)$$

энтальпией

$$H = U + pV, \quad (1.3)$$

где U – внутренняя энергия; p – давление; V – объем; T – температура; S – энтропия.

Движущей силой изменения структуры металла является уменьшение его термодинамического потенциала

$$\Delta G < 0. \quad (1.4)$$

Поскольку при изменении структуры твердых тел имеет место незначительное изменение их объемов, то величина $p\Delta V = 0$ и можно считать, что

$$\Delta G = \Delta F < 0. \quad (1.4a)$$

Изменение свободной энергии ΔF при структурных превращениях удобно разделить на слагаемые: изменение химической (объемной) энергии ΔF_v , энергии деформации ΔF_d и поверхностной энергии ΔF_s , т. е.

$$\Delta F = \Delta F_v + \Delta F_d + \Delta F_s. \quad (1.5)$$

Фазовые превращения. В термодинамике все многообразные фазовые превращения, согласно классификации Эренфеста, подразделяются на два основных типа: 1-го и 2-го рода. При фазовых превращениях 1-го рода скачком изменяются первые производные термодинамического потенциала $G(p, T) = U - TS + pV$ по температуре и давлению (рис. 1.3, а):

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (1.6)$$

Скачкообразные изменения энтропии и объема при фазовом превращении сопровождаются скачкообразным изменением энтальпии $H = U + pV$ и внутренней энергии U (рис. 1.3, б). Так как термодинамические потенциалы фаз при температуре равновесия совпадают ($G_1 = G_2$), то изменение энтальпии ΔH находится из условия

$$H_1 - T_0 S_1 = H_2 - T_0 S_2,$$

где H_1, H_2, S_1, S_2 – значения энтальпии и энтропии фаз. Поэтому

$$\Delta H = T_0 \Delta S, \quad (1.7)$$

где $\Delta S = S_2 - S_1$. Таким образом, протекание фазовых превращений 1-го рода сопровождается поглощением или выделением скрытой теплоты λ (теплоты превращения), совпадающим с изменением энтальпии:

$$\lambda = \Delta H = T_0 \Delta S. \quad (1.8)$$

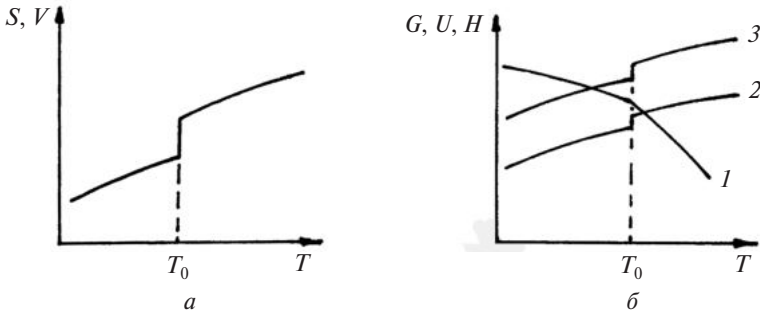


Рис. 1.3. Изменение энтропии и объема (а), термодинамического потенциала (1), внутренней энергии (2) и энтальпии (3) (б) при фазовом превращении 1-го рода

При фазовых превращениях 2-го рода объем и энтропия системы изменяются непрерывно (рис. 1.4, а). Поэтому при таких превращениях теплота не выделяется и не поглощается. Фазовые превращения 2-го рода сопровождаются скачкообразным изменением величин, определяемых вторыми производными термодинамического потенциала по температуре и давлению (рис. 1.4, б).

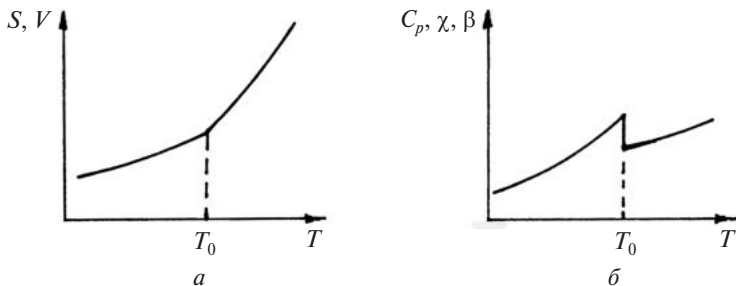


Рис. 1.4. Изменение энтропии и объема (а), а также теплоемкости, коэффициента сжимаемости и коэффициента теплового расширения (б) при фазовом превращении 2-го рода

Таковыми величинами являются:

а) теплоемкость $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$;

б) коэффициент сжимаемости $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}$;

в) коэффициент теплового расширения $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$.

ЗАТВЕРДЕВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

1.1. ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1.1. Взаимодействие и движение атомов в жидкости

Вещество существует в трех агрегатных состояниях: кристаллическом, жидком и газообразном. Для описания газообразного и кристаллического состояний разработаны наглядные модели — идеального газа и идеального кристалла соответственно. В идеальном газе силы межатомного взаимодействия отсутствуют, атомы достаточно удалены друг от друга, а их движение характеризуется хаотичностью и беспорядочностью. В идеальном кристалле существование сил притяжения и отталкивания между атомами приводит к их плотной упаковке и правильному периодическому расположению в пространстве. Места расположения атомов кристалла образуют трехмерную решетку, которая характеризуется трансляционной симметрией. В расположении атомов кристалла формируется дальний порядок.

По своим свойствам и строению жидкости находятся ближе к кристаллам, чем к газам, что подтверждается многочисленными экспериментальными фактами, которые обобщены и приведены ниже.

При плавлении кристаллов относительное увеличение объема не превышает 10 %. Это свидетельствует о том, что среднее расстояние между атомами вещества в процессе плавления почти не изменяется.

Скрытая теплота плавления значительно меньше теплоты испарения. Это указывает на незначительное ослабление сил взаимодействия между атомами при переходе из кристаллического состояния в жидкое.

Теплоемкость вещества почти не меняется при переходе из кристаллического состояния в жидкое, что свидетельствует о сохранении характера теплового движения атомов, которые совершают колебания около временных положений равновесия. Приобретя дополнительную энергию, частицы скачкообразно изменяют свое положение. Частоты таких перескоков атомов в жидком состоянии значительно выше, чем в кристалле.

С одной стороны, при достаточно малом воздействии жидкость проявляет упругие свойства, а с другой — кристаллические тела проявляют текучесть, хотя и очень незначительную.

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что при температурах, незначительно превышающих температуру плавления,

расположение атомов в жидком состоянии не беспорядочно, а напоминает расположение атомов в кристалле.

Считается, что для жидкого состояния характерен ближний порядок. Данное понятие включает в себя информацию о количестве соседей, окружающих каждый атом, о расстояниях между ними, о геометрии взаимного расположения атомов и силах взаимодействия между ними. Закономерности в расположении атомов, свойственные ближнему порядку, распространяются лишь на ограниченный объем. По мере удаления от выбранного атома отклонения от закономерного расположения его окружения возрастают, что и является причиной отсутствия периодичности расположения атомов в жидком состоянии.

Из сопоставления вышеприведенных обобщений следует, что в жидкости каждый атом находится около одного и того же положения равновесия значительное время по сравнению с их периодом колебаний. Они совершают около одного среднего положения большое число ($10^2 \dots 10^7$) колебаний, а затем при подходящих условиях переходят в соседнее положение, в котором опять совершают колебательное движение.

Среднее время τ , в течение которого атомы находятся около своих положений и совершают колебательные движения, может быть оценено с помощью соотношения

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1.9)$$

где τ_0 – период колебаний около равновесного положения; U – энергия активации перехода атома из одного положения в другое.

Порядок периода колебаний атомов около положений может быть принят равным $\tau_0 \approx 10^{-14}$ с. Энергия активации может быть представлена как избыточная кинетическая энергия атома, необходимая для того, чтобы вырваться из исходного окружения. Энергию активации также можно вычислить, считая ее равной поверхностной энергии дырки (полости), образованной рядом с атомами:

$$U = 4\pi r^2 \gamma, \quad (1.10)$$

где r – радиус дырки; γ – удельная поверхностная энергия. Полагая, что $\gamma = 0,4$ Дж/м² и $r = 2 \cdot 10^{-10}$ м, получаем $U = 0,3$ эВ. При комнатной температуре величина множителя $\exp\left(\frac{U}{kT}\right)$ порядка 10^5 . Таким образом, каждый атом совершает примерно 10^5 колебаний около одного и того же положения, прежде чем переменит место.

1.1.2. Статистическое описание жидкого состояния

Информация об атомной структуре жидкости на уровне ближайших соседей может быть получена с помощью функции парного распределения $g(r)$. Физический смысл $g(r)$ состоит в том, что она описывает, с какой вероятностью соседний атом может находиться на расстоянии r от центрального атома. График зависимости $g(r)$ приведен на рис. 1.5.

Характеристиками, описывающими расположение атомов в жидкости, являются среднее координационное число K и средний радиус координационной сферы $R_{\text{ср}}$. Среднее координационное число – это среднее число атомов, входящих в сферу, описанную вокруг данного атома, радиусом $R_{\text{ср}}$ ($R_{\text{ср}}$ – расстояние до ближайшего атома). Первая координационная сфера описывается радиусом, равным расстоянию до ближайшего атома. Абсцисса первого максимума функций радиального атомного распределения и парного распределения определяет средний радиус координационной сферы $R_{\text{ср}}$.

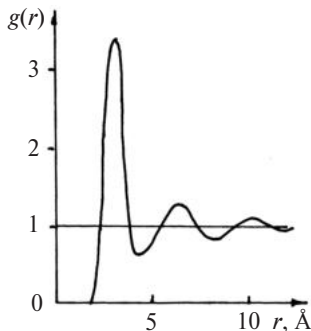


Рис. 1.5. Функция парного распределения $g(r)$ для жидкого металла

1.1.3. Диффузия в жидком состоянии.

Текущая жидкости

Среднее перемещение атомов при их переходе из одного положения в другое имеет порядок величины, совпадающей с межатомным расстоянием в кристалле, т. е. $a \approx 2 \cdot 10^{-10}$ м. Средняя скорость их блуждания может быть оценена величиной a/τ . Коэффициент диффузии может быть определен выражением

$$D = \frac{a^2}{2\tau}. \quad (1.11)$$

Учитывая зависимость $\tau(T)$, имеем

$$D = \frac{a^2}{2\tau_0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (1.12)$$

Величина предэкспоненциального фактора может быть вычислена исходя из известных величин: $a = 2 \cdot 10^{-10}$ м, $\tau_0 = 10^{-14}$ с. Таким обра-

зом, $\frac{a^2}{2\tau_0} = 2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$. При $T = 500 \text{ К}$ и $U = 0,3 \text{ эВ}$ величина экспоненты $\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = 5 \cdot 10^{-3}$. Поэтому порядок величины коэффициента диффузии в жидкости $D = 10^{-8} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$. Эта величина больше коэффициента диффузии в кристалле на несколько порядков.

Величина $\mu = \frac{D}{kT}$ характеризует подвижность атомов в жидком состоянии, т. е. скорость v направленного движения атомов под действием внешней силы F . Указанные величины связаны соотношением $v = \mu F$.

Одним из важнейших свойств жидкостей является их текучесть, благодаря которой они принимают форму предоставленного сосуда. Текучесть может быть описана коэффициентом вязкости

$$\eta = \frac{kT}{Da}. \quad (1.13)$$

Но, учитывая зависимость $D(T)$, имеем

$$\eta = \frac{2\tau_0 kT}{a^3} \exp\left(\frac{U}{kT}\right). \quad (1.14)$$

В последующем выражении при изменении температуры экспонента является определяющей величиной в высокотемпературной области. С увеличением температуры экспонента убывает, т. е. коэффициент вязкости уменьшается, а текучесть возрастает.

1.1.4. Микронеоднородное строение жидкости

Жидкость можно рассматривать как совокупность атомных образований, каждое из которых имеет определенное расположение атомов. В связи с этим в начале 20-х гг. XX в. разработана сиботаксическая модель строения жидкостей, которая успешно развивается и в настоящее время. В этой модели под сиботаксисами понимают области с определенным типом пространственной упорядоченности атомов. Эти области иногда называют кластерами, комплексами, микрогруппировками, квазикристаллами, квантами структуры и т. д. Сиботаксисы не имеют резко очерченных границ, они характеризуют структуру жидкости и не могут быть рассмотрены как выделения другой фазы.

Вследствие интенсивного теплового движения атомов сиботаксисы неустойчивы, они разрушаются в одном месте и образуются в другом. Время существования сиботаксисов зависит от температуры жидкости, энергии межатомных связей в группировке. В многокомпонентной жидкости сиботаксис представляет собой относительно устойчивое образование, в котором внутренние связи более сильные, чем внешние.

Сиботаксическая модель даже без конкретизации структуры сиботаксисов является моделью микронеоднородного строения жидкостей. Эта особенно четко проявляется при рассмотрении многокомпонентных систем. Последнее обусловлено существованием неравноценных по энергии, прочности и жесткости межатомных связей. Экспериментальные методы подтвердили существование в жидких металлах микронеоднородной структуры в виде микрообластей с различающимся ближним порядком.

В чистых жидких металлах одной из возможных схем расположения атомов в сиботаксисах является упаковка, характерная для кристаллического строения. Доля областей с той или иной упаковкой зависит от металла и его температуры. В двухкомпонентных сплавах, относящихся к системе с диаграммой состояния эвтектического типа, при небольших перегревах (до 300 °С) наблюдается квазиэвтектическая структура в жидком состоянии. В расплаве наблюдается расслоение, т. е. образуется двухструктурная жидкость. Размер группировок по оценкам различных исследований составляет несколько нанометров и уменьшается с увеличением степени перегрева жидкости. В расплавленных интерметаллических соединениях вблизи температуры плавления в жидкости наблюдается частичное сохранение упаковки, характерной для кристаллической фазы. Например, в расплавах системы In–Bi существуют группировки из атомов, состав которых соответствует соединениям In_2Bi и InBi . Время их жизни оказалось равным порядка 10^{-7} с, что значительно превышает период тепловых колебаний атомов ($\sim 10^{-14}$ с).

1.2. ЗАРОЖДЕНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

1.2.1. Диаграмма изотермического превращения металла

При описании процесса затвердевания жидкого металла полезно использовать диаграмму изотермического превращения (или *ТТТ*-диаграмму), приведенную на рис. 1.6 (T – температура; t – время).

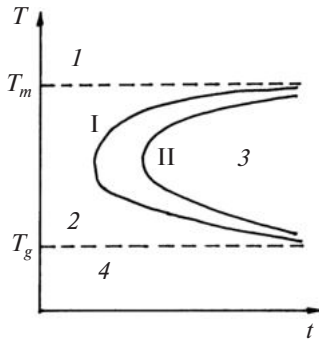


Рис. 1.6. Диаграмма изотермического превращения (TTT-диаграмма):

- 1 – жидкость;
- 2 – переохлажденная жидкость;
- 3 – кристаллическое состояние;
- 4 – аморфное состояние;
- I – начало кристаллизации;
- II – окончание кристаллизации

При температурах выше T_m (область I) металл находится в жидком состоянии, которое является устойчивым. В области 2 жидкость переохлаждена, и ее состояние неустойчиво. Кристаллическому состоянию соответствует область 3; при этом первая C-образная линия (I) характеризует время до начала перехода жидкости в кристаллическое состояние (т. е. начало кристаллизации) при различных температурах. Вторая C-образная линия (II) соответствует времени завершения перехода в кристаллическое состояние при различных температурах. Переохлажденная жидкость затвердевает при температурах более низких, чем так называемая температура стеклования T_g . При $T < T_g$ формируется аморфное состояние (область 4), являющееся неравновесным.

1.2.2. Зародышеобразование

Охлаждение расплава металла ниже температуры плавления T_m вызывает превращение жидкой фазы в твердое состояние. В дальнейшем под твердым состоянием будет пониматься кристаллическое. С термодинамической точки зрения это означает, что при $T < T_m$ термодинамический потенциал твердой фазы G_S меньше термодинамического потенциала жидкой фазы G_L , т. е. $G_S < G_L$ и $\Delta G = G_S - G_L < 0$. При переходе к свободным энергиям это означает, что $F_S - F_L < 0$ при $T < T_m$. На рис. 1.7 приведены зависимости свободных энергий твердой и жидкой фаз от температуры, которые пересекаются при T_m .

Процесс кристаллизации начинается с образования зародыша твердой фазы в объеме жидкости. Различают гомогенное и гетерогенное зарождение. При гомогенном зарождении зародыши

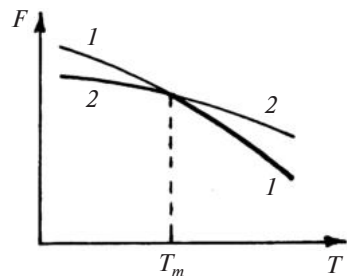


Рис. 1.7. Изменение свободных энергий жидкой (1) и твердой фаз (2) металла с изменением температуры

твердой фазы распределены хаотично в объеме жидкой фазы. Но чаще происходит зародышеобразование по гетерогенному механизму, при котором зародыши появляются на готовых поверхностях раздела.

1.2.3. Гомогенное зарождение

Процесс зародышеобразования начинается с возникновения в расплаве области, расположение атомов в которой соответствует их расположению в кристаллическом состоянии. Если дальнейший рост области происходит с уменьшением свободной энергии системы, то область является центром кристаллизации.

Пусть зародыш твердой фазы имеет сферическую форму. Тогда изменение свободной энергии

$$\Delta F = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta F_1 + 4\pi r^2 \gamma, \quad (1.15)$$

где r – радиус зародыша; ΔF_1 – изменение объемной свободной энергии, отнесенное к единице объема; γ – удельная поверхностная энергия межфазной границы кристалл – жидкость (К–Ж).

Для единицы объема изменения свободной энергии ΔF_1 , внутренней энергии ΔU_1 , энтальпии ΔH_1 и энтропии ΔS_1 при температуре T связаны соотношением $\Delta F_1 = \Delta U_1 - \Delta S_1 T$. Учитывая, что $\Delta U_1 = \Delta H_1 = -\lambda_m$ и $\Delta S_1 = -\frac{\lambda_m}{T_m}$, имеем

$$\Delta F_1 = -\frac{\lambda_m \Delta T}{T_m}, \quad (1.16)$$

где $\Delta T = T_m - T$ – степень переохлаждения расплава; λ_m – теплота плавления в расчете на единицу объема.

С учетом (1.16) выражение для изменения свободной энергии при образовании зародыша имеет вид

$$\Delta F = -\frac{4\pi r^3 \lambda_m \Delta T}{3T_m} + 4\pi r^2 \gamma. \quad (1.17)$$

В выражении (1.17) первое слагаемое будет положительным при $T > T_m$ и отрицательным при $T < T_m$. Второе слагаемое, обусловленное появлением межфазной границы, всегда положительно. Зависимости первого и второго слагаемого и ΔF от радиуса зародыша при $T < T_m$ представлены на рис. 1.8. Зависимость $\Delta F(r)$ имеет максимум при $r = r_c$. Та-

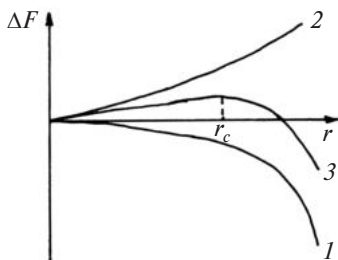


Рис. 1.8. Зависимость изменения свободной объемной энергии (1), свободной поверхностной энергии (2) и их суммы (3) от радиуса зародыша твердой фазы

ким образом, процесс зародышеобразования характеризуется формированием критического зародыша радиуса r_c . Если $r < r_c$, то происходит самопроизвольный распад зародыша. При $r > r_c$ зародыш будет расти, так как это ведет к уменьшению свободной энергии системы.

Величина радиуса критического зародыша находится из условия $\left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} \right|_{r_c} = 0$.

Поэтому $-\frac{4\pi r_c^2 \lambda_m \Delta T}{T_m} + 8\pi r_c \gamma = 0$, и

$$r_c = \frac{2\gamma T_m}{\lambda_m \Delta T}. \quad (1.18)$$

Из выражения (1.18) следует, что критический зародыш тем меньше, чем больше теплота плавления в расчете на единицу объема λ_m и степень переохлаждения ΔT расплава. Радиус критического зародыша пропорционален удельной поверхностной энергии межфазной границы К–Ж. При $T \rightarrow T_m$ $r_c \rightarrow \infty$. Это указывает на необходимость переохлаждения расплава, чтобы реализовался процесс кристаллизации.

Свободная энергия образования критического зародыша ΔF_c находится с помощью выражений (1.17) и (1.18):

$$\Delta F_c = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\lambda_m^2 \Delta T^2}. \quad (1.19)$$

Величина ΔF_c представляет собой свободную энергию активации процесса образования критического зародыша, вызванную появлением межфазной границы К–Ж. Хотя свободная энергия кристаллической фазы меньше, чем жидкой, переход от одной фазы к другой совершается через промежуточное состояние с повышенным значением свободной энергии. Она зависит от степени переохлаждения расплава ΔT , а также от теплоты плавления в расчете на единицу объема λ_m и удельной поверхностной энергии γ межфазной границы К–Ж.

Площадь межфазной границы К–Ж для критического зародыша

$$S_c = 4\pi r_c^2 = \frac{16\pi\gamma^2 T_m^2}{\lambda_m^2 \Delta T^2},$$

а его поверхностная энергия

$$(\Delta F_S)_c = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{\lambda_m^2 \Delta T^2}. \quad (1.20)$$

Из сравнения (1.19) и (1.20) следует, что $\Delta F_c = \frac{1}{3}(\Delta F_S)_c$. Это справедливо для критического зародыша любой формы.

Свободная энергия образования критического зародыша, необходимая для образования критического зародыша, появляется вследствие ее флуктуации в объеме жидкой фазы. Такие флуктуации обусловлены хаотичностью теплового движения атомов в расплаве.

1.2.4. Гетерогенное зарождение

В большинстве случаев зарождения центров кристаллизации происходят по гетерогенному механизму. Это обусловлено наличием в расплаве инородных твердых частиц или контейнера, которые облегчают зарождение центров кристаллизации за счет уменьшения размера критического зародыша и свободной энергии активации их образования.

Пусть на плоской поверхности, находящейся в контакте с переохлажденной жидкостью, образовался зародыш твердой фазы (рис. 1.9).

Предполагается, что удельная поверхностная энергия межфазной границы К–Ж γ_{LS} – изотропная величина. В этом случае поверхность зародыша является частью сферы радиуса r .

Из условия равновесия на линии контакта трех поверхностей следует, что

$$\gamma_{Lc} = \gamma_{Sc} + \gamma_{LS} \cos \theta, \quad (1.21)$$

где γ_{Lc} , γ_{Sc} – удельные поверхностные энергии поверхностей расплав-подложка, твердая фаза-подложка соответственно; θ – контактный угол.

Контактный угол θ зависит от многих параметров: от несоответствия между кристаллическими решетками зародыша твердой фазы и подложки, топографии поверхности, химической природы подложки, а также наличия адсорбционных слоев на ее поверхности. Величина контактного угла изменяется в пределах от 0 до 180° .

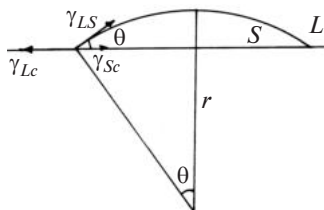


Рис. 1.9. Гетерогенные образования зародыша твердой фазы на поверхности

Изменение свободной энергии ΔF^S при образовании зародыша на плоской поверхности и переохлаждении $\Delta T = T_m - T$ равно

$$\Delta F^S = -V_S \frac{\lambda_m \Delta T}{T_m} + S_1 \gamma_{LS} + S_2 (\gamma_{Sc} - \gamma_{Lc}), \quad (1.22)$$

где $V_S = \frac{\pi}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) r^3$ – объем зародыша, $S_1 = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$ – площадь сферического участка поверхности зародыша, $S_2 = \pi r^2 \sin^2 \theta$ – площадь круга, определяющего контакт зародыша и подложки.

С учетом величин V_S , S_1 и S_2 изменение свободной энергии при образовании зародыша имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta F^S = & -\frac{\pi}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \frac{\lambda_m \Delta T r^3}{T_m} + \\ & + \pi r^2 [2\gamma_{LS} (1 - \cos \theta) + (\gamma_{Sc} - \gamma_{Lc}) \sin^2 \theta]. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Но $\gamma_{Sc} - \gamma_{Lc} = -\gamma_{LS} \cos \theta$. Поэтому

$$\Delta F^S = \left(-\frac{\pi}{3} \frac{\lambda_m \Delta T r^3}{T_m} + \pi r^2 \gamma_{LS} \right) (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta). \quad (1.24)$$

Радиус r_c сферического участка межфазной границы критического зародыша находится из условия $\left. \frac{\partial(\Delta F^S)}{\partial r} \right|_{r_c} = 0$. Его величина

$$r_c = \frac{2\gamma_{LS} T_m}{\lambda_m \Delta T}. \quad (1.25)$$

Свободная энергия образования критического зародыша ΔF_c^S определяется выражением

$$\Delta F_c^S = \frac{4\pi \gamma_{LS}^3 T_m^2 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{3 \lambda_m^2 \Delta T^2} = \Delta F_c \cdot \varphi(\theta), \quad (1.26)$$

где $\varphi(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4}$; ΔF_c – свободная энергия активации образования зародыша при гомогенном зарождении.

Из выражения (1.26) следует, что свободная энергия активации образования критического зародыша на плоской поверхности зависит от контактного угла.

График зависимости $\frac{\Delta F_c^S}{\Delta F_c} = \varphi(\theta)$ представлен на рис. 1.10. Когда $\theta \rightarrow 0$, то $\Delta F_c^S \rightarrow 0$,

т. е. растущая твердая фаза «смачивает» поверхность. При $0 < \theta < \pi$ $\Delta F_c^S < \Delta F_c$, т. е. при образовании зародыша на поверхности термодинамический барьер ниже, чем при гомогенном зарождении.

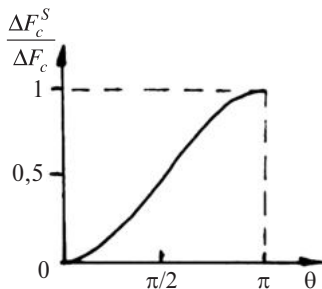


Рис. 1.10. Зависимость отношения $\frac{\Delta F_c^S}{\Delta F_c}$ от контактного угла θ

1.2.5. Скорость зародышеобразования

Скорость зародышеобразования (скорость образования зародышей) I_V — число устойчивых зародышей, возникающих за единицу времени в единице объема расплава. Вероятность образования зародышей критического размера при гомогенном зарождении вследствие флуктуаций теплового движения атомов пропорциональна величине $\sim N_V \exp\left(-\frac{\Delta F_c}{kT}\right)$, где N_V — число атомов в единице объема. Критический зародыш твердой фазы становится центром кристаллизации только тогда, когда он присоединяет к себе новые атомы из расплава. Вероятность присоединения атомов к зародышу пропорциональна множителю $\sim \nu \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{kT}\right)$, где ν — частота колебаний атомов; ΔF_a — энергия активации перехода атомов через межфазную границу К–Ж. В первом приближении выражение для скорости образования зародышей может быть записано в виде

$$I_V = N_V \nu \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_c}{kT}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_c}{kT}\right). \quad (1.27)$$

Более строгий подход показывает, что величина предэкспоненциального фактора в выражении (1.27) зависит от свободной энергии активации образования критического зародыша и температуры. Но точная величина этого множителя и не играет существенной роли, так как из-за сильной зависимости ΔF_c от переохлаждения расплава решающая

роль принадлежит экспоненте $\exp\left(-\frac{\Delta F_c}{kT}\right)$. Поэтому при малых переохлаждениях жидкой фазы скорость зародышеобразования может быть описана приближенным выражением

$$I_V = 10^{41} \exp\left(-\frac{\Delta F_c}{kT}\right) \text{м}^{-3} \text{с}^{-1}. \quad (1.28)$$

При рассмотрении температурной зависимости скорости зародышеобразования необходимо учитывать обе экспоненты. С понижением температуры (или с увеличением переохлаждения) расплава экспонента $\exp\left(-\frac{\Delta F_c}{kT}\right)$ увеличивается, а экспонента $\exp\left(-\frac{\Delta F_a}{kT}\right)$ уменьшается.

В связи с этим график зависимости $I_V(T)$ имеет куполообразный вид (рис. 1.11).

Первоначальное увеличение скорости зародышеобразования с увеличением переохлаждения $\Delta T = T_m - T$ связано с уменьшением свободной энергии активации образования критического зародыша. Последующее

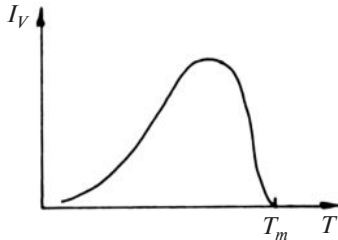


Рис. 1.11. Зависимость скорости зародышеобразования (I_V) от температуры (T)

уменьшение I_V с понижением температуры обусловлено ослаблением диффузионных процессов. При кристаллизации металлов, как правило, не удается достичь значительного переохлаждения и, следовательно, максимума в зависимости $I_V(T)$. Но условия, при которых достигается максимум в зависимости $I_V(T)$, легко реализуется при изучении кристаллизации органических соединений, например бестола, для которого $T_m = 95^\circ\text{C}$.

При гетерогенном механизме зарождения твердой фазы при небольшой степени переохлаждения скорость зародышеобразования также описывается экспоненциальной зависимостью

$$I_V^S = I_0' \exp\left(-\frac{\Delta F_c^S}{kT}\right), \quad (1.29)$$

где I_0' — фактор, зависящий от концентрации центров гетерогенного зарождения; ΔF_c^S — свободная энергия активации образования критического зародыша.

При переохлаждении расплава $\Delta F_c^S < \Delta F_c$. Поэтому для металлов, как правило, скорость зародышеобразования по гетерогенному механизму больше, чем по гомогенному.

1.3. РОСТ КРИСТАЛЛИТОВ

1.3.1. Принцип Гиббса – Кюри и теорема Вульфа

Присоединение к критическому зародышу хотя бы одного атома вызывает снижение свободной энергии системы и дальнейший его рост. Рост единственного зародыша приводит к образованию монокристалла. Если рост кристалла не затруднен какими-либо причинами, то он определяется плоскими гранями (рис. 1.12). Это свидетельствует о различных скоростях роста в различных кристаллографических направлениях. Каждая грань кристалла характеризуется своей удельной поверхностной энергией γ . Согласно принципу Гиббса – Кюри кристалл, находящийся в равновесии с раствором или расплавом, принимает такую огранку (форму), при которой его поверхностная энергия имеет наименьшее значение.

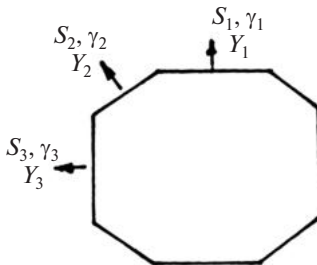


Рис. 1.12. Огранка кристалла

Если обозначить площади граней через S_1, S_2, \dots , а их удельные поверхностные энергии через $\gamma_1, \gamma_2, \dots$, то принцип Гиббса – Кюри можно записать в виде

$$\gamma_1 S_1 + \gamma_2 S_2 + \dots = \min \text{ при } V = \text{const.} \quad (1.30)$$

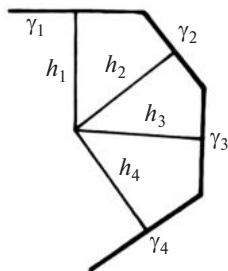


Рис. 1.13. К теореме Г. В. Вульфа

Принцип Гиббса – Кюри о минимуме поверхностной энергии кристалла был видоизменен Г. В. Вульфom. Это видоизменение называется теоремой Вульфа. Пусть из центра кристалла, совпадающего с зародышем, опущены перпендикуляры длиной h_1, h_2, h_3, \dots (рис. 1.13), а $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots$ – удельные поверхностные энергии граней кристалла. Тогда теорема Вульфа формулируется следующим образом. Минимум поверхностной энергии при данном объеме многогранника достигается при

таким взаимным расположением его граней, когда они удалены от одной и той же точки на расстояниях, пропорциональных их удельным поверхностным энергиям, т. е.

$$\gamma_1: \gamma_2: \gamma_3: \dots = h_1: h_2: h_3: \dots \quad (1.31)$$

Принцип Гиббса – Кюри, дополненный теоремой Вульфа, называется иногда принципом Гиббса – Кюри – Вульфа.

1.3.2. Механизмы роста

Структура межфазной границы К–Ж оказывает существенное влияние на рост кристалла. Различают атомно-шероховатые и атомно-гладкие межфазные границы. Их схемы представлены на рис. 1.14. Атомно-шероховатая поверхность является размытой. На атомно-гладкой поверхности могут встречаться атомные ступеньки.

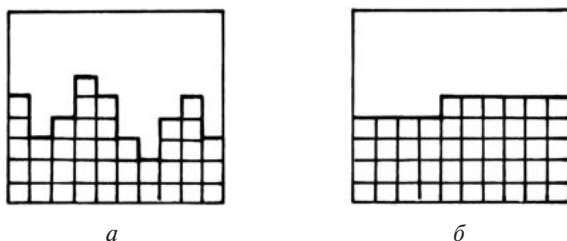


Рис. 1.14. Атомно-шероховатая (а) и атомно-гладкая (б) межфазные границы К–Ж

В общем случае выделяют два основных механизма роста: 1) ступенчатый; 2) непрерывный. При ступенчатом механизме роста перемещение поверхности раздела фаз осуществляется за счет присоединения атомов к ступенькам, т. е. за счет бокового перемещения ступенек. При непрерывном механизме перемещение межфазной границы осуществляется благодаря присоединению атомов к любым ее точкам.

1.3.3. Непрерывный рост

Непрерывный механизм роста кристалла при наличии атомно-шероховатой поверхности можно описать с помощью классической теории скоростей реакции. Изменение свободной энергии в расчете на один атом f вблизи фронта кристаллизации приведено на рис. 1.15.

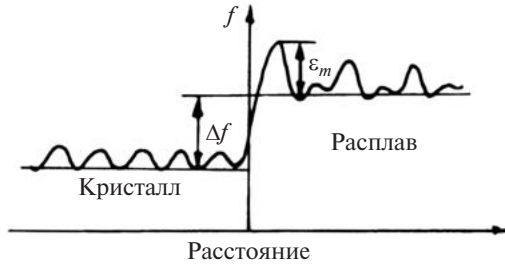


Рис. 1.15. Зависимость свободной энергии в расчете на один атом f вблизи фронта кристаллизации

Для перехода атома через межфазную границу К–Ж из расплава в кристалле необходима свободная энергия активации ϵ_m , а для обратного перехода — $\Delta f + \epsilon_m$. В данном случае $\Delta f = f_L - f_S$ — разность свободных энергий атома в жидкой и твердой фазах. Число скачков атомов в единицу времени из расплава в кристалле

$$j_{L \rightarrow S} = \nu \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{kT}\right), \quad (1.32)$$

а обратных

$$j_{S \rightarrow L} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta f + \epsilon_m}{kT}\right), \quad (1.33)$$

где ν — частота колебаний атомов.

Разница скачков

$$j = j_{L \rightarrow S} - j_{S \rightarrow L} = \nu \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta f}{kT}\right) \right] \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{kT}\right). \quad (1.34)$$

Если расстояние между атомами в направлении перемещения межфазной границы К–Ж равна d , то скорость роста кристалла

$$Y = jd = \nu d \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta f}{kT}\right) \right] \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{kT}\right). \quad (1.35)$$

При небольшом переохлаждении расплава $\exp\left(-\frac{\Delta f}{kT}\right) = 1 - \frac{\Delta f}{kT}$. Кроме того, $\Delta f = -\frac{\Delta F_1}{N_1}$ (N_1 — число атомов в единице объема; ΔF_1 — изменение свободной энергии единицы объема ($\Delta F_1 < 0$)). Поэтому

$$Y = \frac{vd}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \Delta f = -\frac{vd}{kN_1T} \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \Delta F_1.$$

Но $\Delta F_1 = -\frac{\lambda_m \Delta T}{T_m}$, и окончательно

$$Y = \frac{vd\lambda_m}{kN_1TT_m} \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \Delta T. \quad (1.36)$$

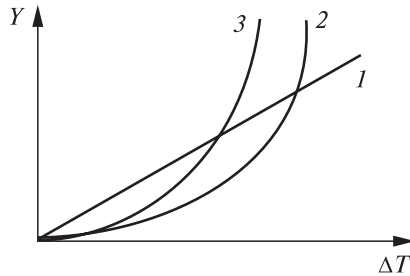


Рис. 1.16. Зависимость скорости роста от величины переохлаждения расплава при непрерывном механизме (1), образовании двумерных зародышей (2) и на ступеньках, образованных винтовыми дислокациями (3)

Таким образом, $Y \sim \Delta T$. График зависимости $Y(\Delta T)$ представлен на рис. 1.16.

1.3.4. Рост кристалла при образовании двумерных зародышей

Рост кристалла за счет перемещения ступенек по атомно-гладкой межфазной границе К–Ж возможен после создания на ней двумерных зародышей. Пусть двумерные зародыши имеют форму цилиндра высотой d , основанием которого является круг радиуса r (рис. 1.17).

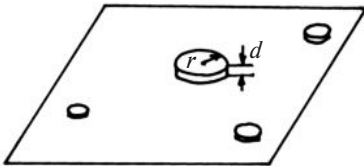


Рис. 1.17. Двумерные зародыши на поверхности

Расчет показывает, что при небольших переохлаждениях расплава скорость роста $Y \sim \exp\left(-\frac{\mu}{\Delta T}\right)$, где

$\mu \sim \frac{\gamma_{LS} T_m}{\lambda_m k T}$. График зависимости от величины переохлаждения представлен на рис. 1.16.

1.3.5. Рост кристаллов с помощью винтовых дислокаций

Разработана теория, использующая механизм роста, при котором имеющаяся ступенька на межфазной границе К–Ж не исчезает, даже если ее движение происходит неограниченно долго. Такой механизм роста связан с образованием винтовых дислокаций в кристалле и выходом их на межфазную поверхность (рис. 1.18).

Имеющаяся на грани кристалла ступенька вблизи винтовой дислокации при росте кристалла перемещается, но не исчезает. Вначале ступенька высотой h перемещается параллельно самой себя. Но благодаря большой угловой скорости перемещения ступеньки вблизи оси винтовой дислокации произойдет искривление ступеньки и образование спирали (рис. 1.19).

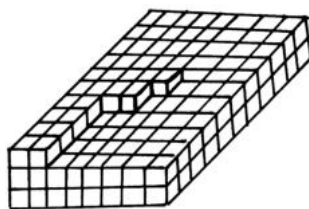


Рис. 1.18. Модель механизма роста с помощью винтовой дислокации

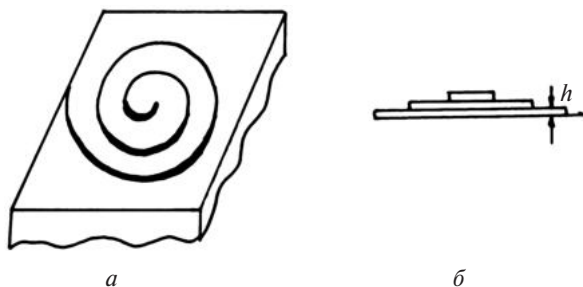


Рис. 1.19. Образование спирали при перемещении ступеньки, образованной винтовой дислокацией: a – вид сверху; b – вид сбоку

Расчет показывает, что скорость роста кристалла $Y \sim (\Delta T)^2$. График зависимости Y от степени переохлаждения расплава представлен на рис. 1.16.

1.4. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

1.4.1. Кинетическая кривая

Кинетика кристаллизации при определенной величине переохлаждения ΔT жидкой фазы описывается кинетической кривой $\xi(t)$, которая характеризует зависимость доли объема затвердевшего расплава от времени. График зависимости $\xi(t)$ представлен на рис. 1.20. Положение этого графика зависит от величины переохлаждения. С увеличением ΔT график зависимости $\xi(t)$ приближается к оси ординат. Кинетика кристаллизации и положение графика $\xi(t)$ определяются скоростью зарождения центров кристаллизации I_v и их скоростью роста Y .

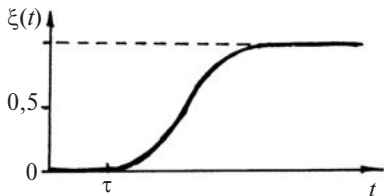


Рис. 1.20. Кинетическая кривая кристаллизации

В начальный период переохлажденной жидкости, который называется инкубационным и характеризуется временем τ , кристаллизация не наблюдается. До момента времени τ , выделения кристаллической фазы экспериментально не обнаруживаются. Величина инкубационного периода зависит от температуры кристаллизации. Она определяет положение S-образной кривой на диаграмме изотермического превращения, приведенной на рис. 1.7.

Малая скорость кристаллизации $\left(\frac{d\xi(t)}{dt}\right)$ в начальный момент обусловлена существованием небольшого числа центров кристаллизации и малой площадью межфазной границы К–Ж (рис. 1.21, а). С увеличением времени увеличивается число центров кристаллизации и площадь межфазной границы (рис. 1.21, б), что ведет к возрастанию скорости кристаллизации. Но затем наблюдается замедление процесса кристаллизации, что обусловлено столкновением растущих кристаллов, приводящим к уменьшению площади поверхности фронта кристаллизации.

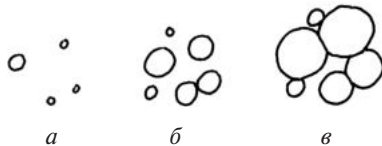


Рис. 1.21. Схема закристаллизованного объема в различные моменты времени: $t_1(a) < t_2(b) < t_3(в)$

1.4.2. Теория кинетики кристаллизации без учета столкновения растущих кристаллов

Первые теории, описывающие кинетику кристаллизации, не учитывали столкновения растущих кристаллов. В них предполагалось, что центры кристаллизации распределены в объеме расплава случайно. Их зарождение характеризуется величиной I_v , а скорость роста – Y . Если в момент времени τ возник центр кристаллизации, то объем кристалла, предполагая его форму сферической, в момент времени t

$$V_1 = \frac{4\pi}{3} Y^3 (t - \tau)^3. \quad (1.37)$$

Обозначим через $q(\tau)$ ($\xi(\tau) = 1 - q(\tau)$) не закристаллизовавшуюся часть объема жидкости в момент времени τ . Тогда в интервале времени $(\tau, \tau + \Delta\tau)$ в единице объема образуется dN_τ центров кристаллизации

$$dN_\tau = q(\tau) I_v d\tau. \quad (1.38)$$

Их объем к моменту времени t

$$dV_\tau = \frac{4\pi}{3} q(\tau) I_v Y^3 (t - \tau)^3 d\tau. \quad (1.39)$$

Закристаллизовавшаяся часть объема, которая обусловлена всеми зародышами, появившаяся к моменту времени t :

$$1 - q(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t q(\tau) I_v Y^3 (t - \tau)^3 d\tau. \quad (1.40)$$

Полученное уравнение является интегральным уравнением типа Вольтера. Его решение можно представить в виде

$$q(t) = \text{ch}(pt) \cos(pt), \quad (1.41)$$

где $p^4 = \frac{4\pi}{3} I_v Y^3$; $\text{ch}(pt)$ – гиперболический косинус.

График функции $\xi(t) = 1 - q(t)$ представлен на рис. 1.22. На том же рисунке приведена и экспериментальная кривая $\xi(t)$. Теоретическая кривая $\xi(t) = 1 - q(t)$ медленно нарастает в начале и резко поднимается в конце процесса кристаллизации. Если начальную ветвь графика $1 - q(t)$ можно согласовать с экспериментальной кривой $\xi(t)$, то при завершении процесса кристаллизации эти кривые существенно расходятся.

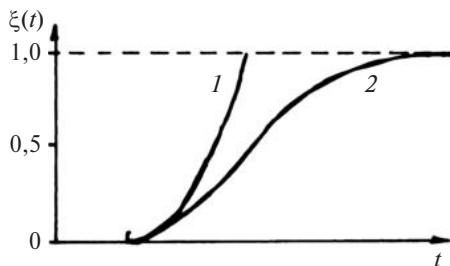


Рис. 1.22. Графики зависимостей теоретической кривой $\xi(t) = 1 - q(t)$ (1) и экспериментальной кривой $\xi(t)$ (2)

Наблюдаемое расхождение обусловлено тем, что при расчете не учитываются столкновения растущих кристаллов. В связи с этим рассмотренная теория может быть использована для описания начальной стадии кристаллизации.

1.4.3. Описание кинетики кристаллизации в модели Мейла – Джонсона

В модели Мейла – Джонсона уже учитывается столкновение растущих кристаллов друг с другом в процессе кристаллизации. При этом предполагается, что центры кристаллизации возникают в незатвердевшей и затвердевшей частях объема равномерно и случайно с постоянной скоростью I_v . Все зародыши имеют одинаковую сферическую форму и растут с постоянной скоростью Y . Считается, что объемы образовавшихся кристаллов (зерен) значительно меньше объема расплава V_0 .

Число зародышей, появившихся в интервале времени $(\tau, \tau + \Delta\tau)$:

$$dN_\tau = I_v V_0 d\tau. \quad (1.42)$$

Их объем к моменту времени t

$$dV_\tau = \frac{4\pi}{3} I_v V_0 Y^3 (t - \tau)^3 d\tau. \quad (1.43)$$

С учетом всех зародышей, появившихся с момента начала кристаллизации до момента времени t , объем твердой фазы

$$V_{sl}(t) = \frac{4\pi}{3} Y^3 I_v V_0 \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau. \quad (1.44)$$

Выражение (1.44) определяет так называемый продолженный объем. Его величина больше реального объема твердой фазы $V_s(t)$ к моменту времени t , т. е. $V_s(t) < V_{sl}(t)$. Это соотношение иллюстрирует рис. 1.23, и связано оно с тем, что: 1) в продолженный объем дают вклад зародыши, которые появляются в затвердевших объемах; 2) не учитывается столкновение растущих центров кристаллизации. Таким образом, в продолженном объеме некоторые области учитываются многократно.

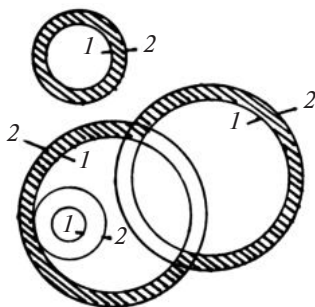


Рис. 1.23. К модели Мейла – Джонсона: 1, 2 – положения межфазной границы в момент времени t и $t + dt$

Пусть в момент времени t доля незакристаллизовавшейся части металла равна $q(t) = 1 - \frac{V_s(t)}{V_0}$. В течение последующего

времени dt продолженный объем увеличился на величину dV_{sl} , а реальный – dV_s . Тогда часть продолженного объема $q(t)dV_{sl}$ находилась в расплаве и совпадает с dV_s , т. е. $q(t)dV_{sl} = dV_s$ или

$$\left(1 - \frac{V_s}{V_0}\right) dV_{sl} = dV_s. \quad (1.45)$$

Решение уравнения (1.45):

$$V_{sl}(t) = -V_0 \ln q(t). \quad (1.46)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} q(t) &= \exp\left(-\frac{V_{sl}}{V_0}\right) = \exp\left\{-\frac{4\pi}{3} Y^3 I_v \int_0^t (t-\tau)^3 d\tau\right\} = \\ &= \exp\left(-\frac{\pi}{3} Y^3 I_v t^4\right). \end{aligned} \quad (1.47)$$

Выражение для доли закристаллизовавшегося объема:

$$\xi(t) = 1 - q(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi Y^3 I_v t^4}{3}\right). \quad (1.48)$$

График зависимости $\xi(t)$ приведен на рис. 1.24. Он имеет вид, подобный графику экспериментальной зависимости.

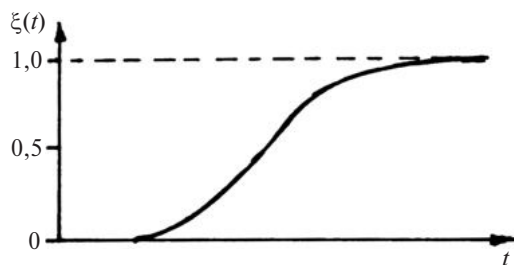


Рис. 1.24. Зависимость $\xi(t)$ по Мейлу – Джонсону

Уравнение (1.48), полученное Мейлом и Джонсоном, сейчас называется уравнением Авраами – Колмогорова.

1.4.4. Описание кинетики кристаллизации в рамках модели Колмогорова

А. Н. Колмогоров разработал теорию кинетики кристаллизации с учетом столкновения растущих кристаллов. Его модель строится на следующих предпосылках:

1) кристаллизация происходит в неограниченном объеме. Это означает, что влиянием стенок контейнера на процесс кристаллизации можно пренебречь;

2) центры кристаллизации в расплаве возникают случайно и равномерно со скоростью $I_v(t)$, зависящей в общем случае от времени;

3) каждый зародыш, независимо от места и времени появления, растет в виде кристалла определенной выпуклой формы и ориентации, сохраняющейся во времени. Размер зародыша можно характеризовать его радиусом R , измеренным от его центра до межфазной границы;

4) в каждый момент времени скорость роста одинакова для всех имеющихся в этот момент зародышей.

Исходя из указанных посылок и применения методов теории вероятностей и случайных процессов для описания процесса кристаллизации А. Н. Колмогоров получил выражение для доли незакристаллизованного объема $q(t)$ к моменту времени t

$$q(t) = \exp \left\{ - \int_0^t I_v(\tau) V(R(\tau, t)) d\tau \right\}, \quad (1.49)$$

где $V(R)$ – объем изолированного зародыша радиуса $R(\tau, t)$ (τ – момент появления зародыша). Причем

$$R(\tau, t) = \int_{\tau}^t Y(\tau) d\tau.$$

Формула (1.48) является частным случаем формулы (1.49), ранее полученной А. Н. Колмогоровым. Действительно, при $I_v(t) = I_v = \text{const}$, $Y(t) = Y = \text{const}$ и сферической форме зародыша $R(\tau, t) = Y(t - \tau)$ и

$$\frac{4\pi}{3} \int_0^t I_v Y^3 (t - \tau)^3 d\tau = \frac{\pi}{3} I_v Y^3 t^4,$$

т. е. формула (1.49) переходит в формулу (1.48).

1.5. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ СПЛАВОВ

1.5.1. Коэффициент распределения

Как правило, после кристаллизации сплавов примеси и легирующие элементы в кристаллической фазе распределены неравномерно. Одной из причин, вызывающих неоднородное распределение чужеродных атомов в матрице, является их неодинаковая растворимость в твердой и жидкой фазах. Например, в бинарном сплаве, участок диаграммы состояния которого приведен на рис. 1.25, состава c_0 при температуре начала кристаллизации T_1 выпадает твердая фаза с концентрацией второго компонента c_s , т. е. при температуре T_1 химические составы твердой и жидкой фаз, находящихся в равновесии, различны. Их отношение $k_0 = \frac{c_s}{c_0}$ называется равновесным коэффициентом распределения.

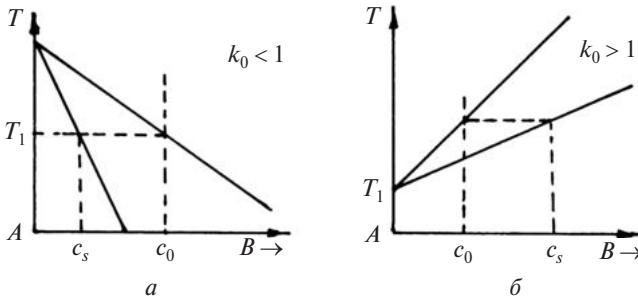


Рис. 1.25. Участки диаграмм состояния для случаев $k_0 < 1$ (а) и $k_0 > 1$ (б)

Величина коэффициента распределения может быть меньше и больше единицы, что иллюстрируется приведенными на рис. 1.25 участками диаграмм состояния. Если легирующие элементы понижают температуру плавления, то $k_0 < 1$, а если повышают, то $k_0 > 1$.

В реализующихся на практике процессах затвердевания коэффициент распределения k редко достигает своего равновесного значения k_0 . Его значение зависит от условий затвердевания. Так, для $k_0 < 1$, если скорость кристаллизации не очень мала и перемешивание жидкости не является полным, то в слое расплава, прилегающем к межфазной границе К–Ж, накапливаются атомы легирующего элемента.

1.5.2. Нормальное затвердевание

Нормальное затвердевание сплава в форме слитка заключается в полном расплавлении всего слитка и затвердевании его с одного конца при плоском фронте кристаллизации. При кристаллизации выделяется скрытая теплота, которая должна отводиться, т. е. необходим сток тепла (X). Кроме того, необходим источник тепла (Н), чтобы подвести теплоту к расплаву. При контролируемой кристаллизации создаются определенные градиенты температуры у поверхности раздела твердой (∇T_s) и жидкой (∇T_l) фаз (рис. 1.26).

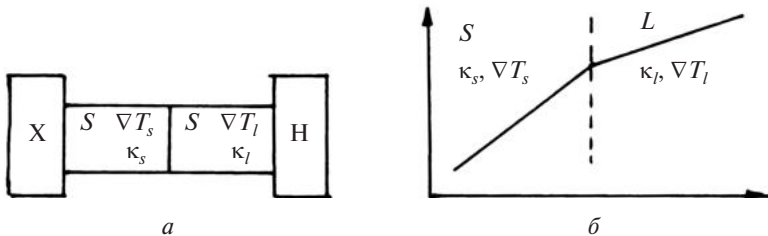


Рис. 1.26. Схема нормального затвердевания (а) и распределение температуры у поверхности раздела твердой и жидкой фаз (б)

Уравнение теплового баланса в случае плоской межфазной границы записывается в виде

$$\kappa_s \nabla T_s - \kappa_l \nabla T_l = Y \lambda_m, \quad (1.50)$$

где κ_s , κ_l – коэффициенты теплопроводности твердой и жидкой фаз; λ_m – теплота плавления в расчете на единицу объема; Y – скорость роста.

Скорость перемещения межфазной границы

$$Y = \frac{\kappa_s \nabla T_s - \kappa_l \nabla T_l}{\lambda_m} \quad (1.51)$$

принимает наибольшее значение при $\nabla T_l = 0$. В этом случае

$$Y_{\max} = \frac{\kappa_s \nabla T_s}{\lambda_m}. \quad (1.52)$$

1.5.3. Распределение примесей и легирующих элементов при затвердевании

При нормальном затвердевании в зависимости от условий его осуществления может возникнуть четыре вида распределения растворенного компонента вдоль слитка, совпадающем с направлением роста твердой фазы, которые иллюстрируются на рис. 1.27 соответствующими кривыми.



Рис. 1.27. Распределение растворенного элемента вдоль слитка после направленного затвердевания:

- a — нормальное равновесное затвердевание;
- $б$ — затвердевание при отсутствии перемешивания;
- $в$ — полное перемешивание; $з$ — частичное перемешивание

1. При нормальном равновесном затвердевании межфазная граница К–Ж движется настолько медленно, что благодаря диффузии происходит полное выравнивание концентрации растворенного элемента в кристаллической и жидкой фазах. Распределение растворенного компонента в кристаллической и жидкой фазах (k_0) в различные моменты времени затвердевания приведено на рис. 1.28. В затвердевшем слитке имеет место однородное распределение растворенного компонента.

2. Затвердевание при отсутствии перемешивания. Диффузия в твердой фазе происходит очень медленно, и ее влиянием на перераспре-

деление компонентов в затвердевшей части слитка можно пренебречь. Конвекция в жидкости считается пренебрежимо малой. Распределение компонентов в слоях расплава, прилегающих к межфазной границе К–Ж, определяется диффузией растворенного элемента в жидкости. Его распределение в слитке после кристаллизации не является однородным и характеризуется кривой δ на рис. 1.27. Различают три участка: 1) переходный начальный; 2) установившийся; 3) переходный конечный.

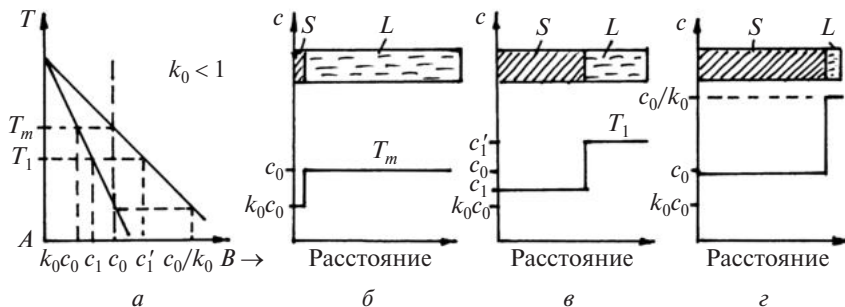


Рис. 1.28. Участок диаграммы состояния системы $A-B$ (а) и распределение растворенного элемента при равновесном затвердевании сплава состава c_0 (б–з)

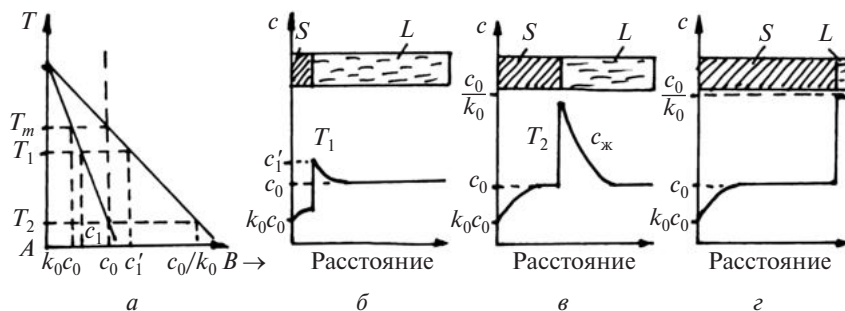


Рис. 1.29. Участок диаграммы состояния системы $A-B$ (а) и распределение растворенного элемента при затвердевании в отсутствие перемешивания в различные моменты времени (б–з)

Распределение концентрации растворенного элемента вблизи межфазной границы для сплава состава c_0 в различные моменты затвердевания представлено на рис. 1.29. Концентрация растворенного элемента в жидкой фазе на расстоянии z от поверхности раздела фаз описывается уравнением

$$c_l = c_0 \left[1 + \frac{(1 - k_0) \exp\left(-\frac{Y_z}{D_l}\right)}{k_0} \right]. \quad (1.53)$$

3. Затвердевание при полном перемешивании в жидкой фазе. При пренебрежимо малой диффузии в твердой фазе и полном перемешивании растворенного элемента в жидкости его распределение вблизи межфазной границы К–Ж приведено на рис. 1.30. Распределение растворенного элемента вдоль слитка после полного затвердевания иллюстрируется кривой θ на рис. 1.27. Ее вид описывается классическим уравнением Шейла

$$c_s = k_0 c_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1}, \quad (1.54)$$

где f_s – параметр, характеризующий часть затвердевшего слитка.

4. Затвердевание в условиях частичного перемешивания реализуется при достаточно больших скоростях роста и действии конвекции в жидком металле. Распределение растворенного элемента вблизи межфазной границы К–Ж приведено на рис. 1.31. Концентрационная неоднородность распределения растворенного элемента в расплаве распространяется на величину δ от межфазной границы. В предположении, что в слое толщиной δ массоперенос осуществляется только за счет диффузии, а вне его химический состав расплава остается однородным благодаря конвекции, получено выражение для коэффициента распределения $k = \frac{c_s}{c_l}$;

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{\delta Y \rho_s}{D_l \rho_l}\right)}. \quad (1.55)$$

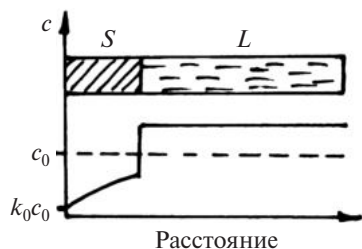


Рис. 1.30. Распределение растворенного элемента вблизи межфазной границы при полном перемешивании

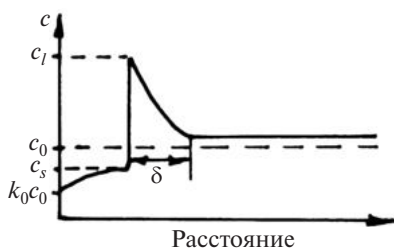


Рис. 1.31. Распределение растворенного элемента при частичном перемешивании

Затвердевание при частичном перемешивании расплава приводит к распределению растворенного элемента вдоль слитка, иллюстрированное кривой c на рис. 1.27. Оно описывается уравнением

$$c_1 = kc_0(1 - f_s)^{k-1}, \quad (1.56)$$

где f_s – параметр, характеризующий часть затвердевшего слитка.

1.5.4. Концентрационное переохлаждение

При частичном перемешивании вблизи межфазной границы К–Ж происходит обогащение расплава растворенным элементом, если коэффициент распределения $k_0 < 1$. Распределение растворенного элемента вблизи межфазной границы при температуре T_s приведено на рис. 1.32, б. Указанные значения концентраций определяются диаграммой состояния данной системы, представленной на рис. 1.32, а.

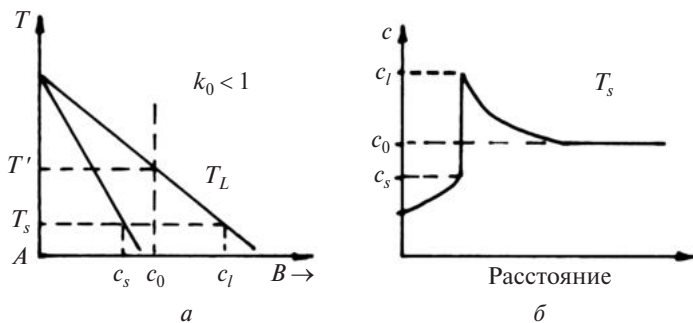


Рис. 1.32. Участок диаграммы состояния (а) и распределение растворенного элемента вблизи межфазной границы К–Ж (б)

Обогащение расплава растворенным элементом обуславливает, как следует из диаграммы состояния, понижение температуры начала кристаллизации, определяемой линией ликвидус T_l . На рис. 1.33 указано распределение температуры вблизи фронта кристаллизации сплошными линиями 1, 2, 3, а также приведен график зависимости температуры начала кристаллизации T_l (концентрационной температуры) от расстояния до межфазной границы (штриховая линия) в области концентрационной неоднородности. Положение графика концентрационной температуры T_l зависит от концентрации растворенного элемента и коэффициента рас-

предела k_0 . Взаимные распределения расположения графиков реальной температуры и концентрационной температуры T_l в расплаве вблизи межфазной поверхности оказывают сильное влияние на поведение тепловых и концентрационных флуктуаций, которые и формируют структуру межфазной границы, а также и всего слитка.

Если реальная температура расплава вблизи межфазной границы К–Ж ниже T_l , то имеет место в данной области концентрационное переохлаждение (случай 3 на рис. 1.33).

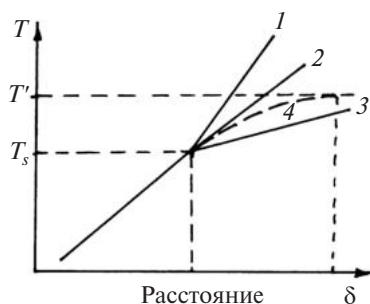


Рис. 1.33. Кривые распределения температуры в зависимости от расстояния до межфазной границы (1–3) и концентрационной температуры T_l (4)

1.5.5. Устойчивая плоская межфазная граница

В случае 1, представленном на рис. 1.33, реальная температура в расплаве превышает температуру T_l , что соответствует устойчивой поверхности раздела фаз К–Ж (рис. 1.34).

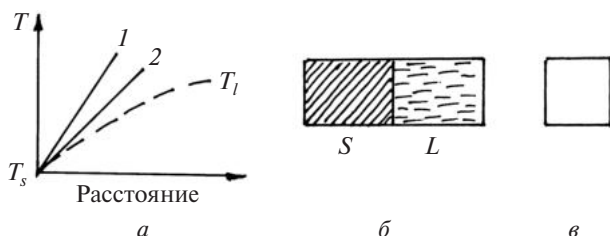


Рис. 1.34. Устойчивая межфазная граница К–Ж:
а – распределение температур; б – положение фронта кристаллизации;
в – вид межфазной границы

Данная ситуация реализуется при достаточно большом положительном градиенте температур в жидкой фазе перед фронтом кристаллизации и незначительной концентрацией растворенного элемента. В этом случае поверхность раздела фаз является плоской, а кристаллизация протекает медленно. Предельный случай существования устойчивой межфазной границы К–Ж соответствует касанию прямой 2, определяющей фактическую температуру в расплаве, к кривой T_l , связанной с распределением растворенного элемента.

1.5.6. Формирование ячеистой структуры

Если температура расплава в некоторой области, прилегающей к межфазной границе К–Ж, меньше концентрационной температуры (рис. 1.35), то состояние жидкости не является стабильным. Считается, что в ней имеет место концентрационное переохлаждение. В этой области расплава создаются благоприятные условия для возникновения и развития энергетических и концентрационных флуктуаций, которые и определяют структуру поверхности раздела К–Ж.

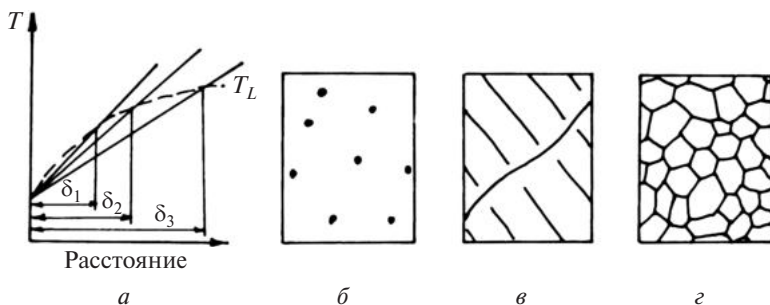


Рис. 1.35. Формирование структуры межфазной границы при наличии концентрационного переохлаждения:

a – распределение температур; *б–z* – структура межфазной границы

С увеличением степени концентрационного переохлаждения на поверхности межфазной границы формируются следующие искажения: 1) выступы или углубления на поверхности раздела; 2) продолговатые или двумерные ячейки; 3) прямоугольные или гексагональные ячейки; 4) дендритные структуры. На рис. 1.35 показаны различные стадии перехода от плоской поверхности раздела фаз к ячеистой при различных степенях концентрационного переохлаждения. При небольшой области концентрационного переохлаждения (δ_1) образуются выступы или углубления (рис. 1.35, б) на межфазной поверхности, а при больших областях концентрационного переохлаждения (δ_2 , δ_3) формируются продолговатые (или двумерные) ячейки (рис. 1.35, в) и гексагональные ячейки (рис. 1.35, z).

Развитие наблюдаемых искажений связано с возникновением выступов на межфазной границе, что иллюстрирует рис. 1.36. Хаотичность теплового движения атомов вызывает возникновение устойчивой флуктуации в переохлажденном расплаве вблизи фронта кристаллизации. Ее дальнейшее развитие приводит к формированию выступов и ячеек.

В области расплава, прилегающей к межфазной границе, возникает пространственное неоднородное распределение растворенного элемента. Его неоднородное распределение имеет место не только вдоль направления роста кристалла (рис. 1.37, б), но и вдоль межфазной границы (рис. 1.37, в). Указанные концентрации растворенного элемента в расплаве приведены на диаграмме состояния на том же рисунке. Пространственная неоднородность в распределении растворенного элемента связана с возникновением концентрационных флуктуаций и их развитием. Вследствие этого при затвердевании и возникает неоднородное распределение растворенного элемента в слитке.

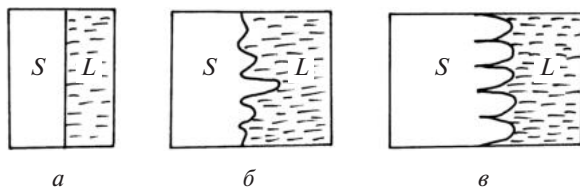


Рис. 1.36. Схема формирования выступов на межфазной границе К–Ж в различные моменты времени (а–в)

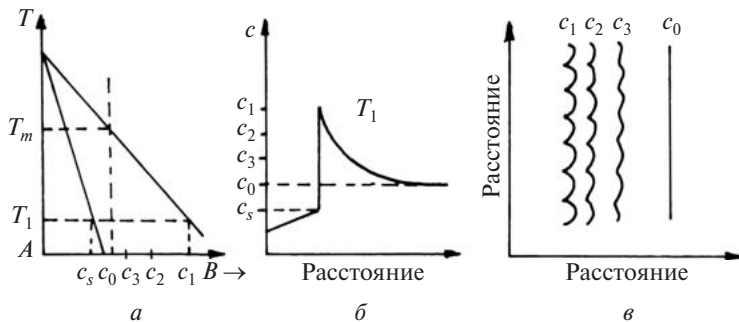


Рис. 1.37. Распределение концентрации растворенного элемента вблизи межфазной границы:
 а – участок диаграммы состояния сплава;
 б – зависимость c вдоль направления кристаллизации;
 в – линии постоянных концентраций перед фронтом кристаллизации

Ячеистая структура является столбчатой вдоль направления роста и часто близка к гексагональной сетке в поперечном сечении (рис. 1.38). Затвердевшая поверхность представлена в виде округлых выпуклостей, которые выступают над гексагональной сеткой. Границы ячеек обогащены растворенным элементом ($k_0 < 1$). Межячеестное расстояние

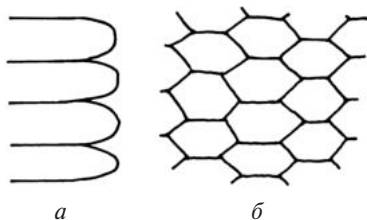


Рис. 1.38. Ячеистая структура в поперечном сечении:
 а – сечение слитка вдоль направления кристаллизации;
 б – вид поверхности раздела фаз

и высота ячеистых выступов зависит от скорости роста, градиента температуры в расплаве вблизи фронта кристаллизации, коэффициента диффузии растворенного элемента в жидкости.

Чтобы избежать образования ячеистой структуры, необходимо понижать скорость кристаллизации, повышать градиент температуры в расплаве, активно осуществлять перемешивание жидкости, уменьшать концентрацию растворенного элемента в сплаве.

1.5.7. Формирование дендритной структуры

Дальнейшее увеличение концентрационного переохлаждения, которое достигается, например, благодаря уменьшению градиента температуры в расплаве вблизи межфазной границы и увеличению концентрации растворенного элемента, приводит к переходу от формирования ячеистой структуры к образованию дендритной структуры. Схематическое изображение дендрита представлено на рис. 1.39. В образовавшихся дендритах выделяют главную ось (ось 1-го порядка), а также оси 2-го и 3-го порядков.

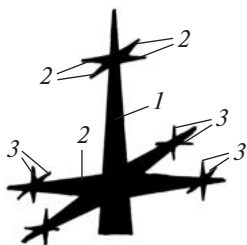


Рис. 1.39. Схематическое изображение дендрита:
 1 – ось 1-го порядка;
 2 – ось 2-го порядка;
 3 – ось 3-го порядка

Схема формирования дендритной структуры представлена на рис. 1.40. Вначале образуется ось 1-го порядка (или главная ось). Ее формирование начинается с появления выступа на межфазной границе К–Ж. Вершина выступа находится в области большего переохлаждения по сравнению с соседними участками на фронте кристаллизации. Это способствует продвижению выступа вглубь расплава. Выделяющаяся при кристаллизации теплота приводит к уменьшению переохлаждения на межфазной границе в окрестности выступа. По мере развития этого процесса выступ превращается в иглу, и в то же время скорость перемещения соседних участков на фронте кристаллизации уменьшается.

Затем перпендикулярно или под некоторым углом к оси 1-го порядка растут оси 2-го порядка, перпендикулярно к ним растут оси 3-го порядка. В завершение кристаллизации пространство между осями за-

полняется оставшимся веществом. При $k_0 < 1$ концентрация растворенного элемента в осях дендрита будет невысокой, а междендритное пространство слитка обогащено растворенным элементом. Таким образом, дендритная структура сплава характеризуется неоднородным химическим составом.

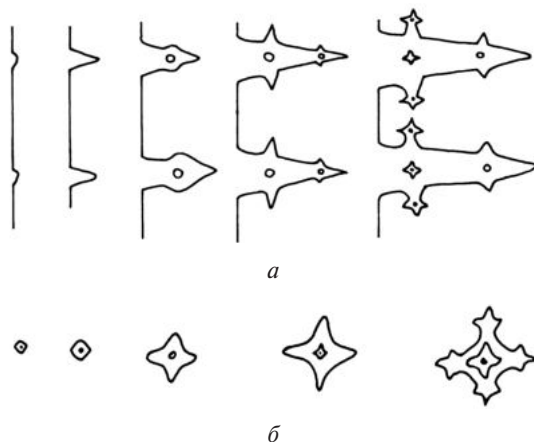


Рис. 1.40. Схема формирования дендритной структуры:
а – вид сбоку; б – вид спереди

Расстояние между вторичными ветвями дендрита λ_2 также зависит от градиента температуры расплава ∇T_l вблизи межфазной границы и скорости ее движения Y . Считается, что

$$\lambda_2 \sim (Y \nabla T_l)^{-n} \sim u_l^{-n}, \quad (1.57)$$

где $n = 1/3$; u_l – скорость охлаждения жидкости.

1.5.8. Тепловой поток в системе металл – литейная форма

При заливке жидкого металла в холодную форму теплота перегрева и кристаллизации, выделяющаяся при охлаждении, отводится разными способами: теплопроводностью, конвекцией и излучением. Математическое описание данной задачи связано со значительными трудностями, которые возникают при решении дифференциальных уравнений. Дополнительные сложности появляются при описании процессов затвердевания тел сложной формы, а также из-за зависимости

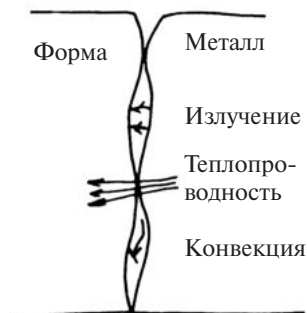


Рис. 1.41. Схема теплового контакта между формой и металлом

физических свойств материала формы от температуры.

В момент соприкосновения расплавленного металла со стенками формы температура поверхности формы равна температуре окружающей среды. Тепловой контакт металла и формы является несовершенным, и на рис. 1.41 отражена его сложная природа, влияющая на тепловое пограничное сопротивление R и на величину коэффициента теплопередачи $h = \frac{1}{R}$.

Между поверхностью формы и кристаллизующимся металлом образуется прослойка газа. Физическая природа теплового контакта может меняться от точки к точке. Она зависит от свойств системы: смачиваемости формы расплавом, наличия окислов, других загрязнений и дефектов на поверхности формы. Вследствие этого скорость передачи тепла описывается неким средним значением коэффициента теплопередачи h . Тепловой поток через границу раздела пропорционален изменению температуры $\Delta T = T_l - T_s$ на этой границе:

$$q = h(T_l - T_s). \quad (1.58)$$

Локальные значения коэффициента теплопередачи h на границе форма – металл могут существенно различаться. Но есть верхний предел практически достижимого значения коэффициента теплопередачи между жидким металлом и материалом формы $h = 10^5 \div 10^6$ Вт/(м²·К). В случае массивной полированной формы $h = 4 \cdot 10^3$ Вт/(м²·К), литья под давлением $h = 3 \cdot (10^3 \div 10^4)$ Вт/(м²·К), при сверхбыстрой закалке из жидкой фазы $h = 1 \cdot (10^5 \div 10^6)$ Вт/(м²·К).

1.5.9. Структура затвердевшего слитка

В структуре слитка, сформировавшегося при затвердевании в форме, можно выделить три области: 1) наружная мелкозернистая корка; 2) зона столбчатых зерен; 3) зона равноосных зерен (рис. 1.42).

Наружная мелкозернистая корка состоит из мелких зерен с дендритной структурой. Мелкозернистость вызвана сильным переохлаждением металла у стенок формы, приводящим к образованию большого количества центров кристаллизации.

После образования корки переохлаждение расплава и градиент температуры уменьшаются. Из небольшого количества центров кристаллизации растут зерна в направлении теплоотвода, т. е. происходит формирование столбчатой структуры. Зона столбчатых зерен является наименее дефектной частью слитка.

В центре слитка образуется зона равноосных зерен. В ней переохлаждение расплава и градиент температуры незначительны. Нет четкого направления отвода теплоты. Все это создает условия для появления и роста равноосных зерен.

Размеры указанных областей можно варьировать различными способами: химическим составом расплава, степенью его перегрева, размерами слитка, материалом и размерами формы для заливки, температурой ее стенок и др. Например, повышение степени перегрева и увеличение скорости охлаждения слитка способствуют расширению зоны столбчатых зерен.

В затвердевшем слитке образуются макро- и микродефекты. Уменьшение объема металла при кристаллизации приводит к образованию пустот (усадочных раковин), трещин, газовых пузырей. Концентрация вакансий, образующихся в процессе затвердевания, достигает $10^{17} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Также в слитке имеются дефекты упаковки и двойники.



Рис. 1.42. Микроструктура слитка

1.5.10. Скорость роста столбчатых зерен

В зоне столбчатых зерен последние вытянуты вдоль направления теплового потока. Рассмотрим детальнее рост зерен в данном направлении, совпадающем с осью Ox (рис. 1.43). Площадь грани кристалла S , а скорость ее перемещения Y . За время dt грань перемещается на величину $dx = Ydt$.

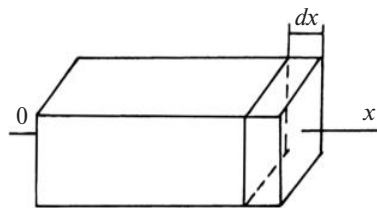


Рис. 1.43. Рост кристалла из расплава

Закристаллизовавшийся объем $dV = Sdx$. При кристаллизации выделяется количество теплоты

$$dQ = \lambda_m SYdt. \quad (1.59)$$

Данное количество теплоты должно отводиться. Согласно закону Фурье

$$dQ = \kappa S \frac{dT}{dx} dt, \quad (1.60)$$

где κ — теплопроводность твердой фазы.

Из сопоставления последних двух выражений следует, что

$$\lambda_m S Y dt = \kappa S \frac{dT}{dx} dt.$$

Поэтому

$$Y = \frac{\kappa}{\lambda_m} \frac{dT}{dx}. \quad (1.61)$$

Полученное уравнение и определяет скорость роста кристалла при охлаждении через форму. Из него следует, что скорость роста Y пропорциональна коэффициенту теплопроводности, градиенту температуры и обратно пропорциональна теплоте плавления в расчете на единицу объема.

Для многих кристаллов коэффициент теплопроводности является тензорной величиной, т. е. значения коэффициента теплопроводности в различных кристаллографических направлениях неодинаковы. Поэтому при кристаллизации с наибольшей скоростью растут те зерна, у которых направление с наибольшим значением коэффициента теплопроводности совпадает с направлением теплоотвода. Таким образом, оси столбчатых кристаллов должны совпадать с направлением наибольшего значения коэффициента теплопроводности.

1.5.11. Эвтектическая кристаллизация

При анализе процесса кристаллизации эвтектического сплава бинарной системы $A-B$ ее диаграмму состояния удобно представить в виде совмещения двух диаграмм состояния систем с непрерывными рядами жидких и твердых растворов в каждой из систем (рис. 1.44).

При охлаждении жидкости эвтектического состава c_e ниже температуры T_e (например, до температуры T_1) появляется термодинамический стимул ее распада. При температуре T_1 расплав состава может рассматриваться как пересыщенный раствор компонентом A , при этом степень пересыщения определяется отрезком ab . Этот расплав может рассматриваться и как жидкий пересыщенный раствор компонентом B , степень пересыщения которого определяется отрезком av .

Из расплава, пересыщенного одновременно двумя компонентами, могут зарождаться кристаллы α - и β -растворов. Выделение разных фаз может происходить одновременно. Но практически одна из них начи-

нает выделяться первой, т. е. она является ведущей при эвтектическом превращении. Например, ею является α -фаза. Рост кристаллов α -фазы вызывает обогащение жидкости компонентом B , т. е. растет степень пересыщения расплава этим компонентом. Вследствие этого начинается выделение кристаллов β -фазы. Их рост приводит уже расплав к обеднению компонентом B и последующему выделению кристаллов α -фазы. Процесс выделения кристаллов α - и β -фаз происходит во всем объеме расплава по схеме

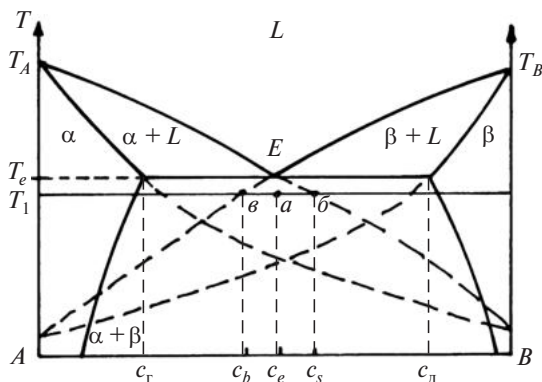


Рис. 1.44. Диаграмма состояния с эвтектическим превращением

Эвтектическое превращение является диффузионным. В расплаве поддерживается химическая неоднородность, стимулирующая диффузионные потоки компонентов, необходимых для роста кристаллов обеих фаз. Полнота протекания диффузионных процессов определяется условиями охлаждения при кристаллизации. С увеличением скорости охлаждения возрастают отклонения от равновесных состояний, например образование неоднородных твердых растворов.

1.5.12. Зеренная структура эвтектик

Эвтектическое превращение относится к многофазной кристаллизации, которая осуществляется путем зарождения и последующего роста зерен. Эвтектическое зерно, как правило, имеет сложную многофазную структуру, образующуюся на базе единого центра кристаллизации. Представление об эвтектическом зерне как о многофазном образовании,

сформированном из одного центра, подтверждено анализом наблюдаемых микроструктур. Эвтектическое зерно также называют колонией.

Существует несколько моделей формирования эвтектического зерна. Например, модель Таммана – Пинеса рассматривает этот процесс как чередующиеся послышное зарождение и разрастание пластин эвтектических фаз, одной на поверхности другой, как показано на рис. 1.45.

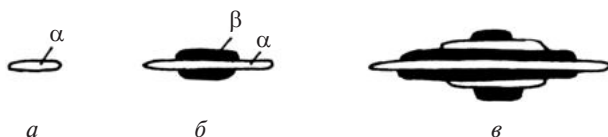


Рис. 1.45. Схема образования эвтектического зерна по Тамману – Пинесу в различные моменты времени (а–в)

Рост кристалла α -фазы в виде пластины приводит к пересыщению расплава компонентом B в области, примыкающей к рассматриваемой пластине. Это способствует зарождению кристаллов β -фазы в виде пластин, примыкающих к рассматриваемой пластине α -фазы, т. е. формируется эвтектический пакет из двух фаз. Его рост в поперечном направлении осуществляется благодаря появлению новых пластин α - и β -фаз. Продольный рост связан с диффузионным перераспределением компонентов в расплаве перед торцами пластин.

Попытка объяснить причины роста одной из фаз в виде монокристаллической основы, а второй фазы в виде диспергированных включений была осуществлена Я. В. Гречным. Он учел, что в переохлажденной жидкости скорости образования зародышей кристаллической фазы неодинаковы. На рис. 1.46 приведена схема формирования эвтектической колонии.

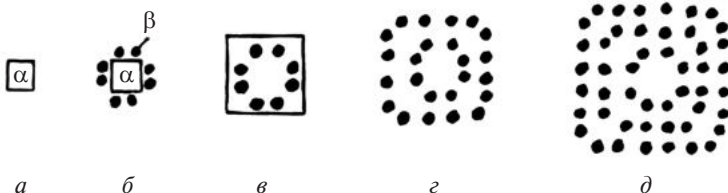


Рис. 1.46. Схема образования эвтектической колонии в различные моменты времени (а–д)

Образование кристалла α -фазы вызывает вокруг нее обогащение расплава компонентом B . Поэтому на поверхности α -фазы происходит выделение β -фазы, что обедняет расплав компонентом B и способствует

дальнейшему росту α -фазы. Прорастающая α -фаза образует монокристаллическую основу зерна, содержащую почти периодически расположенные выделения β -фазы.

1.5.13. Классификация эвтектик

Микроструктура эвтектик находится в основе их классификации. Различают четыре группы эвтектик: пластинчатые, стержневые, глобулярные и игольчатые. Схема их структур представлена на рис. 1.47.

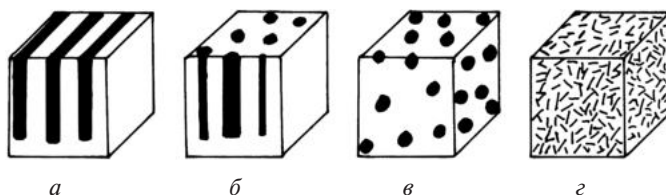


Рис. 1.47. Классификация эвтектик:

a – пластинчатые; *б* – стержневые; *в* – глобулярные; *г* – игольчатые

Пластинчатая эвтектика, например, наблюдается в сплаве свинец – олово. При металлографическом исследовании данной эвтектики установлено, что темной полосой является фаза на основе свинца, а светлая полоса – фаза на основе олова. Ширина полосы зависит от скорости кристаллизации. Исследования показали, что с увеличением последней толщина пластин уменьшается.

1.5.14. Неравновесная кристаллизация эвтектических сплавов

Кристаллизация сплавов при неравновесных условиях часто сопровождается выделением дополнительных фаз, которые при данном химическом составе в равновесных условиях не должны существовать. Рассмотрим бинарную систему $A-B$, диаграмма состояния которой приведена на рис. 1.48. В жидком состоянии имеет место полная взаимная растворимость компонентов, а в твердом – ограниченная. При этом в системе наблюдается эвтектическое превращение при температуре T_e .

В случае равновесной кристаллизации сплава состава c_0 при температуре T_1 появляются кристаллы твердого раствора, концентрация второго компонента B в котором изменяется по участку abc линии солидус, а в оставшейся жидкости – по участку $a_1b_1c_1$ линии ликвидус.

При температуре T_s кристаллизация сплава состава c_0 завершается. Но для осуществления такого процесса необходимо полное протекание диффузионных процессов в жидкой и твердой фазах.

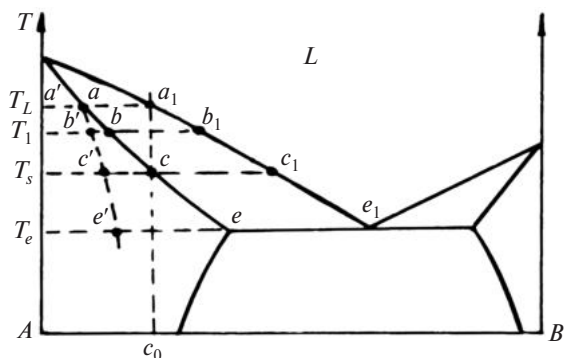


Рис. 1.48. Неравновесная кристаллизация сплавов с эвтектикой

В реальных условиях затвердевания диффузия в твердой фазе протекает медленно и выравнивание состава не происходит. Поэтому если составы твердой фазы, появившейся при температурах T_1 и T_s , определяются точками a и b , то из-за отсутствия диффузионных процессов (или их недостаточности) средний состав твердой фазы определяется точкой b' . При температуре T_s средний состав твердой фазы определяется точкой c' , т. е. при температуре T_s процесс кристаллизации в неравновесных условиях не заканчивается. Из оставшейся жидкости при понижении температуры будут выделяться кристаллы, состав которых определяется положением линии солидус. А средний состав твердой фазы определяется положением линии $ab'c'e'$. Таким образом, при неравновесном затвердевании процесс диффузионного выравнивания в твердой фазе не успевает пройти, ее средний состав характеризуется штриховой линией на диаграмме состояния, положение которой зависит от ряда факторов: диффузии, скорости охлаждения и т. д.

При охлаждении данного состава до температуры эвтектического превращения T_e состав жидкости изменяется по линии ликвидус. И затвердевание этой жидкости в результате эвтектического превращения



приводит к появлению частиц β -фазы (твердого раствора на основе компонента B).

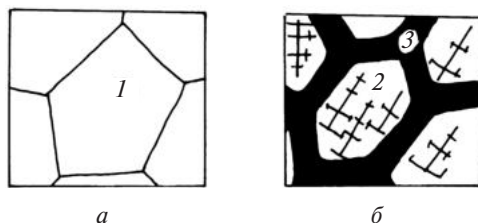


Рис. 1.49. Изображение микроструктуры сплава состава c_0 после равновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации:
 1 – однофазный твердый раствор;
 2 – дендритная структура; 3 – эвтектика

На рис. 1.49 представлены микроструктуры сплава состава c_0 после кристаллизации в равновесных и неравновесных условиях. Сплав после равновесной структуры является однофазным. Зерна α -фазы после кристаллизации в неравновесных условиях имеют дендритную структуру, на их границах располагается эвтектическая смесь.

1.5.15. Бинарные сплавы с перитектикой

Диаграмма состояния бинарных сплавов с перитектикой приведена на рис. 1.50. Компоненты сплава образуют непрерывный ряд растворов в жидком состоянии. Но их взаимная растворимость в твердом состоянии ограничена.

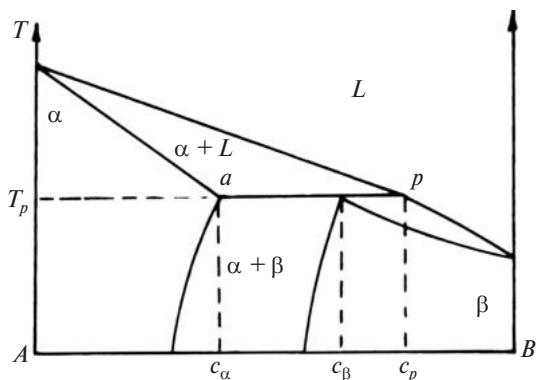


Рис. 1.50. Диаграмма состояния бинарной системы $A-B$ с перитектикой

При температуре T_p минимум свободной энергии для сплавов, концентрация которых находится в интервале $c_\alpha \dots c_\beta$, определяется касательной к кривым зависимостей свободных энергий от состава трех фаз: α , β и жидкости (рис. 1.51).

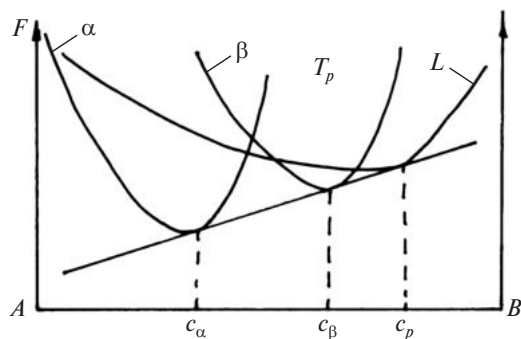


Рис. 1.51. Зависимости свободных энергий от состава α -, β -фаз и жидкости при T_p

Температура T_p называется перитектической, а горизонтальный участок ap — линией перитектического превращения. Точка p на диаграмме состояния называется точкой перитектики.

При охлаждении расплава состава c_0 ($c_\alpha < c_0 < c_p$) ниже линии ликвидус происходит выделение кристаллов α -фазы. При равновесной кристаллизации по мере понижения температуры состав твердой α -фазы меняется по линии солидус до значения c_α , а жидкой фазы — по линии ликвидус, достигая значения c_p .

При некотором переохлаждении сплава ($T_i < T_p$) имеет место выделение кристаллов β -фазы, которое сопровождается одновременно уменьшением α -фазы и жидкости. В этом и состоит суть кристаллизации перитектики. При изучении кристаллизации перитектики сплавы удобно разделить на три группы: перитектические ($c_0 = c_\beta$), доперитектические ($c_\beta < c_0 < c_p$) и заперитектические ($c_\alpha < c_0 < c_\beta$).

После завершения кристаллизации перитектического сплава доля β -фазы при температуре T_p равна 1. Перитектический сплав после равновесной кристаллизации является однофазным.

В доперитектических сплавах при T_p доля α -фазы меньше, чем в перитектическом сплаве. После равновесной кристаллизации при температуре T_p остается еще жидкая фаза. После исчезновения α -фазы окончательная стадия процесса кристаллизации протекает в интервале температур от T_p до температуры солидус для β -фазы. Доперитек-

тический сплав после завершения кристаллизации состоит только из β -фазы.

В заперитектических сплавах при T_p доля α -фазы больше, чем в перитектическом сплаве. После окончания кристаллизации сплав состоит из α - и β -фаз.

1.5.16. Формирование структуры при перитектической кристаллизации

Процесс формирования структуры сплава состава c_0 ($c_\alpha < c_0 < c_\beta$, рис. 1.52) приведен на рис. 1.53.

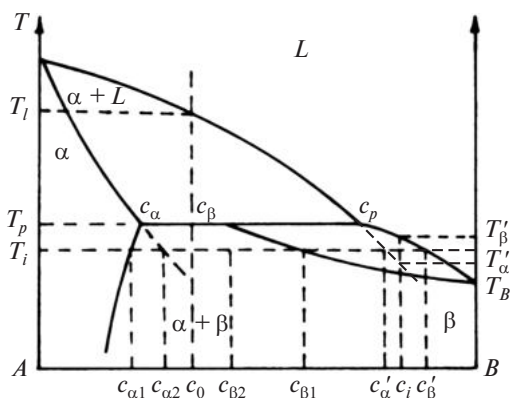


Рис. 1.52. Диаграмма состояния системы $A-B$ с перитектикой

Охлаждение сплава c_0 ниже температуры T_l ведет к образованию и росту кристаллов α -фазы (рис. 1.53, *a*) и обогащению расплава вторым компонентом. При охлаждении сплава до температуры T_i ($T_i < T_p$) происходит образование зародышей β -фазы на поверхности α -фазы (рис. 1.53, *б*) и с течением времени ее разрастание по поверхности первичной фазы. Концентрация компонента B возрастает в расплаве и вблизи стыка трех фаз имеет значение c_i ($c'_\alpha < c_i < c'_\beta$). Данный расплав при температуре T_i является пересыщенным и переохлажденным относительно β -фазы. Степень пересыщения определяется величиной $\Delta c = c'_\beta - c_i$, степень переохлаждения равна $\Delta T = T'_\beta - T_i$. Вместе с тем этот сплав является ненасыщенным и перегретым по отношению к α -фазе: степень ненасыщения $\Delta c = c_i - c'_\alpha$, степень перегрева $\Delta T = T_i - T'_\alpha$. В связи с этим α -фаза, находящаяся в окрестности стыка

трех фаз, плавится. В этот расплавленный объем поступает компонент B , что вызывает образование β -фазы (рис. 1.53, в и 1.53, г). Этот процесс, называемый перитектической реакцией, изображается схематически:



Для ее протекания необходимо, чтобы все три фазы находились в контакте. Только в таком случае жидкость и α -фаза будут взаимодействовать, образуя β -фазу. Перитектическая реакция приводит к тому, что со временем β -фаза полностью окружает α -фазу, изолируя ее от жидкости.

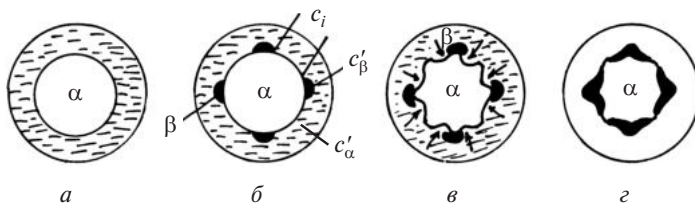


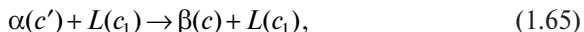
Рис. 1.53. Этапы формирования структуры сплава при перитектической кристаллизации (a – $г$)

В дальнейшем происходит диффузия компонента B через β -фазу к межфазной границе α – β . Благодаря этому концентрация компонента B в α -фазе в окрестности межфазной границы возрастает до такой степени, что α -фаза трансформируется в β -фазу. В результате такого превращения происходит постепенное перемешивание межфазной границы α – β и уменьшение объема α -фазы.

1.5.17. Неравновесная кристаллизация сплавов, образующих перитектику

В системах перитектического типа неравновесное затвердевание также может привести к выделению неравновесных фаз из-за ограничения диффузионных процессов в твердой фазе. При неравновесной кристаллизации бинарного сплава состава c_0 изменение среднего состава твердой фазы происходит по линии $a'b'c'$, а жидкой фазы – по линии $a_1b_1c_1$ (диаграмма состояния системы приведена на рис. 1.54). При температуре T_p средний состав твердой фазы определяется точкой c' , а жидкости – c_1 . Перитектическая реакция $\alpha(c') + L(c_1) \rightarrow \beta + L$ сопровождается выделением β -фазы. Но при неравновесных условиях пери-

тектическая реакция не успевает полностью завершиться и произойдет по схеме



т. е. часть жидкости останется.

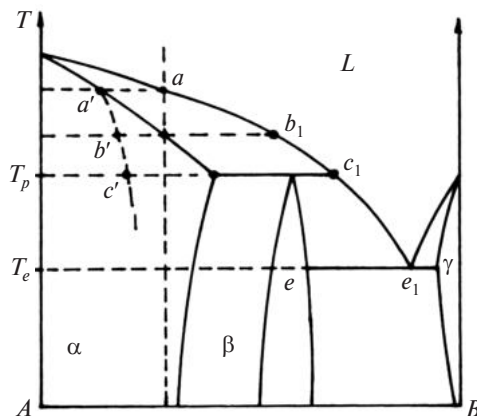
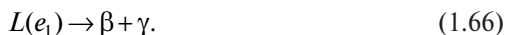


Рис. 1.54. Неравновесная кристаллизация сплавов, содержащих перитектику

При дальнейшем охлаждении состав жидкой фазы меняется по линии c_1e_1 . При температуре T_e в результате эвтектической реакции образуется эвтектика



После затвердевания сплав является трехфазным $\alpha + \beta + \gamma$, т. е. в результате неравновесной кристаллизации сплава состава c_0 образовались две неравновесные фазы β и γ .

1.6. СВЕРХБЫСТРАЯ ЗАКАЛКА ИЗ РАСПЛАВА

1.6.1. Бездиффузионная кристаллизация

При кристаллизации из жидкого раствора возникновение равновесных зародышей связано не только с образованием поверхности вследствие энергетической флуктуации, но и с необходимостью перераспределения компонентов, обусловленного действием концентрационных

флуктуаций. Но при достаточно сильном переохлаждении образование и рост зародышей могут происходить без перераспределения компонентов, т. е. без протекания диффузии. Возможность такой бездиффузионной кристаллизации следует из сопоставления значений свободной энергии для жидкой исходной фазы в сплаве и твердой фазы того же состава при одной температуре T .

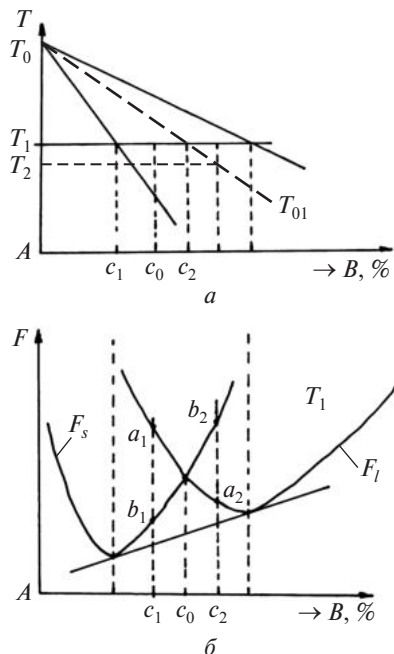


Рис. 1.55. Участок диаграммы состояния сплавов системы $A-B$ (a) и зависимости свободной энергии жидкой и твердой фаз от состава (b)

На рис. 1.55 приведены участок диаграммы состояния бинарного сплава и зависимости свободных энергий от состава при температуре T_1 жидкого (F_l) и твердого (F_s) растворов. Для сплава c_0 свободные энергии жидкой и твердой фаз совпадают. Свободная энергия жидкой фазы сплава состава c_1 F_{l1} (точка a_1) оказывается больше свободной энергии твердого раствора того же состава F_{s1} (точка b_1). Это определяет термодинамическую возможность образования твердой фазы того же состава (c_1), т. е. бездиффузионной кристаллизации. Возможность без-

диффузионной кристаллизации зависит от состава сплава: если состав сплава лежит левее точки c_0 , то при температуре T_1 термодинамически возможно образование твердой фазы, совпадающей по составу с жидкой фазой. Для сплавов состава c_2 ($c_2 > c_0$) свободная энергия жидкой фазы F_{c_2} (точка a_2) меньше свободной энергии твердой фазы F_{s_2} (точка b_2). Поэтому превращение жидкой фазы состава c_2 в твердую фазу того же состава невозможно. Если на диаграмму состояния нанести точки, которые определяют температуру и состав для случая совпадения свободных энергий жидкого и твердого растворов, то получим линию T_{01} . Данная линия определяет возможность протекания бездиффузионной кристаллизации. Например, для сплава c_2 бездиффузионная кристаллизация может происходить при температурах ниже T_2 . Расчеты показали, что для многих металлических систем (например, Ag–Cu) бездиффузионная кристаллизация может идти при переохлаждениях около 100–300 °С.

1.6.2. Методы сверхбыстрой закалки из расплава

При скоростях охлаждения расплавов, превышающих 10^5 К/с, удается создать структуру и придать такие свойства материалу, которые нельзя получить традиционными методами термической обработки. При сверхбыстрой закалке из расплава удается создать микрокристаллическое или аморфное состояние. Наблюдается измельчение структурных составляющих, образование метастабильных фаз, значительное увеличение взаимной растворимости компонентов при образовании твердых растворов. Использование сверхбыстрой закалки из расплава позволяет создать новые материалы, а также значительно повысить качество ранее известных и используемых материалов.

Главное условие реализации сверхбыстрой закалки из расплава состоит в необходимости формирования тонкого слоя жидкости, находящегося в хорошем тепловом контакте с теплоприемником. Это условие и рассматривается в качестве признака, по которому проводят классификацию методов сверхбыстрой закалки из расплава. Их условно делят на три категории: 1) методы распыления, в которых продукт образуется последовательным затвердеванием капли за каплей; 2) методы разливки, в которых расплав доставляется непрерывно, без дробления; 3) процессы типа сварки.

Методы распыления различаются по механизму и способу охлаждения образующихся капель. Дробление струи расплава осуществляется обычно при столкновении ее со струей газа или жидкости или при ее вращении. В качестве распылительной среды применяют воздух, азот, инертные газы, пар, воду и др. Схемы распыления расплава струей приведены на рис. 1.56.

Методы разливки подразделяют на две группы: 1) методы, родственные литью под давлением; 2) методы, сходные на литье полос и прутков. В первом случае расплав инжектируется в полость фиксированной формы и размера или проковывается в тонкие сечения между молотом и наковальней, что иллюстрирует рис. 1.57.

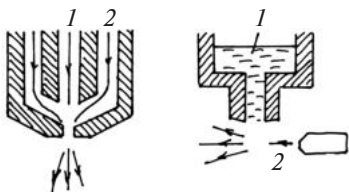


Рис. 1.56. Схемы распыления расплава струей:
1 – расплав;
2 – распылительная среда

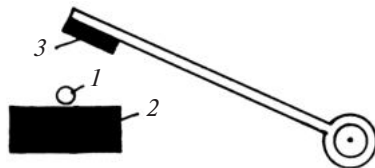


Рис. 1.57. Схема метода молота и наковальни:
1 – капля расплава;
2 – наковальня; 3 – молот

Схемы методов получения тонких нитей и лент представлены на рис. 1.58. К ним относятся вытяжка расплава в стеклянной оболочке, спиннингование, прокатка, экстракция. Преимущество первого метода состоит в том, что тонкая металлическая нить находится в изолирующей оболочке. При спиннинговании жидкий металл выливается на внешнюю полированную поверхность быстро вращающегося барабана, изготовленного из металла с высокой теплопроводностью. При прокатке жидкий металл попадает между гладкими поверхностями двух вращающихся валков. В этом случае внешняя поверхность быстрозатвердевшей ленты является равной с обеих сторон. В методе экстракции вращающийся диск своей кромкой захватывает жидкость, которая затвердевает на поверхности кромки в виде ленты.

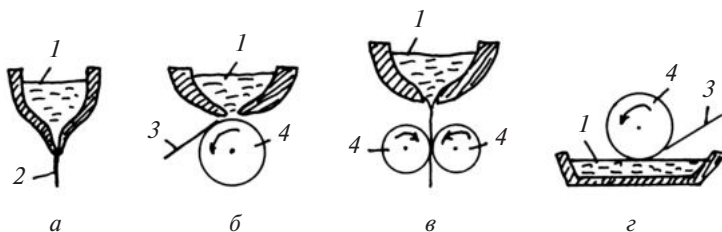


Рис. 1.58. Схема методов получения тонких нитей и лент:
а – вытяжка расплава в стеклянной оболочке;
б – спиннингование; в – прокатка; г – экстракция

Методы сварки можно использовать для осуществления сверхбыстрой закалки путем ограничения толщины расплавленного, а затем и охлаждаемого слоя. Важным моментом является то, что при охлаждении и затвердевании отвод тепла идет в основной объем кристаллической фазы.

1.6.3. Охлаждение и затвердевание при сверхбыстрой закалке из расплава

Высокие скорости охлаждения и затвердевания во всех методах сверхбыстрой закалки достигаются за счет образования капель малого размера, тонких нитей, лент, чешуек и обеспечения хорошего теплового контакта с теплоотводящей средой. Теплота может отводиться и путем излучения. Анализ процесса охлаждения и затвердевания осложняется действием не только нескольких механизмов отвода теплоты, но и различием формы изделия.

Графики рассчитанных зависимостей скорости охлаждения алюминиевых фольг, полученных на медной подложке, от толщины z при различных значениях коэффициента теплоотдачи h приведены на рис. 1.59. Для сравнения на том же рисунке изображены экспериментальные данные (в виде кружков), которые располагаются около линии расчетных значений при $h = 10^5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

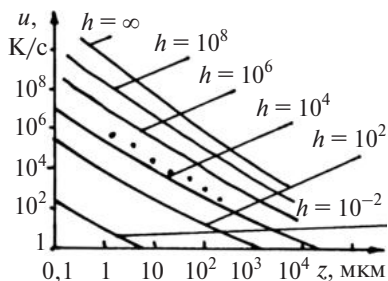


Рис. 1.59. Зависимости скорости охлаждения расплава от толщины фольг при различных значениях коэффициента теплопередачи h ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$)

Скорость охлаждения расплава при сверхбыстрой закалке из жидкой фазы может быть оценена по приближенной формуле

$$u = \frac{h\theta}{z\rho_s}, \quad (1.67)$$

где θ — избыточная температура расплава; c — удельная теплоемкость материала фольги; ρ_s — плотность материала фольги.

Скорость перемещения фронта затвердевания U зависит от коэффициента теплопередачи h и в некоторой мере от его положения. При $h = (10 \div 1000) \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ и толщинах $z = 1 \div 50 \text{ мкм}$, как показывает теоретический расчет, U находится в пределах $10^2 \div 10^4 \text{ мм}/\text{с}$.

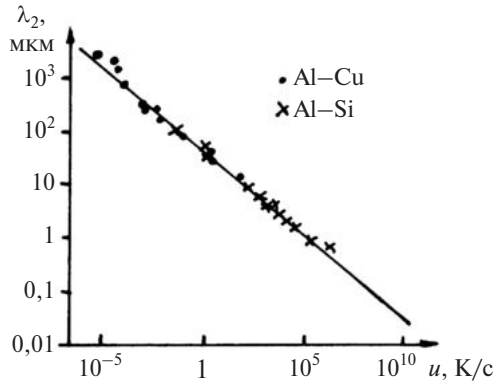


Рис. 1.60. Зависимость расстояния между вторичными ветвями дендритов от скорости охлаждения для сплавов алюминия с Cu и Si

Существуют и косвенные методы определения скорости охлаждения жидкой фазы. Один из них состоит в том, что расстояние между вторичными ветвями дендритов λ_2 зависит от скорости охлаждения жидкости и вблизи межфазной границы. Для сплавов алюминия установлено, что

$$\lambda_2 = Bu^{-n}, \quad (1.68)$$

где $B = \text{const}$; $n = \frac{1}{3}$.

На рис. 1.60 представлен график зависимости λ_2 от u для сплавов систем Al–Cu и Al–Si. Для этих сплавов зависимость $\lambda_2 \sim u^{-1/3}$ выполняется довольно строго. Но для сплавов на основе железа и никеля величина показателя n не является постоянной.

1.6.4. Критерии бездиффузионного затвердевания при сверхбыстрой закалке из расплава

В настоящее время существует ряд критериев, определяющих затвердевание металла при сверхбыстрой закалке из расплава как бездиффузионное затвердевание, т. е. затвердевание без перераспределения компонентов. К ним относятся термодинамический, морфологический и тепловой критерии.

Термодинамический критерий рассмотрен ранее при обосновании возможности протекания бездиффузионной кристаллизации. Он ос-

нован на представлении о температуре T_0 , зависящей от химического состава, при которой твердая и жидкая фазы одного и того же состава имеют свободную одинаковую энергию. Поэтому при охлаждении жидкости ниже температуры T_0 существует термодинамическая возможность перехода расплава в твердое состояние без изменения состава. Чтобы в реальности произошла бездиффузионная кристаллизация, необходимо несколько переохладить расплав ниже температуры T_0 (рис. 1.61).

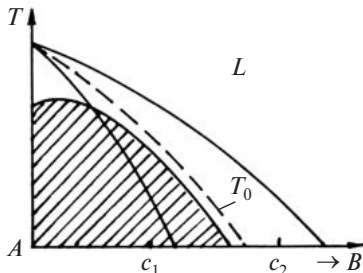


Рис. 1.61. К термодинамическому критерию бездиффузионного затвердевания

При попадании переохлажденного расплава в заштрихованную область возможно затвердевание без перераспределения компонентов. Так, в сплаве состава c_1 возможна бездиффузионная кристаллизация, а в сплаве состава c_2 — нет.

На рис. 1.62 представлена диаграмма состояния бинарной системы и указаны составы, для которых возможно протекание бездиффузионной кристаллизации (области 1 и 3), а также составы сплавов (область 2), в которой образование однофазного состояния невозможно. Сплавы, относящиеся к этой области, при затвердевании либо кристаллизуются в две кристаллические фазы, либо переходят в аморфное состояние.

Морфологический критерий основан на представлении о стабильности межфазной границы К—Ж. Он определяет скорости перемещения межфазной границы К—Ж и температурные градиенты, при которых межфазная поверхность является морфологически стабильной. Это означает, что при затвердевании не образуются дендриты, ячейки и скопления растворенных атомов.

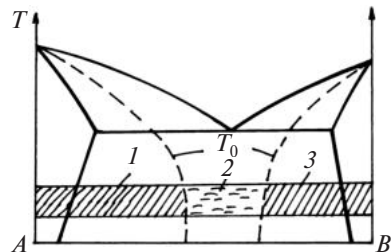


Рис. 1.62. Положение линии T_0 для бинарного сплава и области бездиффузионной (1, 3) и диффузионной кристаллизации (2)

В основе теплового критерия находится требование достижения такой степени переохладения жидкой фазы перед началом зарождения твердой фазы, достаточной чтобы не вызвать нагрев образца до температуры плавления за счет выделения теплоты при кристаллизации. Из соотношения для массы материала m

$$m\lambda < cm\Delta T \quad (1.69)$$

следует, что величина переохлаждения должна удовлетворить условию

$$\Delta T > \frac{\lambda}{c}, \quad (1.70)$$

где c и λ — удельные теплоемкость и теплота плавления соответственно (в расчете на единицу массы).

Расчет показывает, что, например, для алюминия минимальная величина переохлаждения $\Delta T = 450$ К, так как $\lambda = 4 \cdot 10^5$ Дж/К и $c = 880$ Дж/(кг · К).

1.6.5. Микроструктура микроструктурных материалов

Сверхвысокие скорости закалки из расплава оказывают разнообразные воздействия на структуру, микроструктуру и свойства. Непосредственный контакт затвердевшего сплава с теплоотводящей поверхностью охладителя приводит к гетерогенному зарождению центров кристаллизации. Размер зерен может изменяться от 0,01 мкм до нескольких микрон.

Зеренная структура микроструктурных материалов может изменяться от вытянутой вдоль плоскости фольги до столбчатой и равноосной. В зависимости от химического состава и параметров процесса охлаждения рост столбчатых кристаллов может происходить бездиффузионно, образуя тем самым материал, свободный от сегрегаций примесей и легирующих элементов. При бездиффузионной кристаллизации по всей толщине затвердевшего расплава через всю образующую ленту прорастают столбчатые кристаллы однофазного твердого вещества. Столбчатые кристаллы могут быть наклонены в некоторых случаях к нормали поверхности ленты (рис. 1.63).

При увеличении толщины ленты подогрев ее верхних слоев за счет теплоты, выделяющейся при кристаллизации, уменьшает переохлаждение у фронта затвердевания. Это вызывает уменьшение градиента температуры в расплаве и скорости роста кристалла. Поэтому начальная бездиффузионная стадия затвердевания может замениться более медленной стадией, при которой происходит диффузионное разделение компонентов. Соответствующие переходы микроструктуры от бездиффузионных столбчатых кристаллов к зонам с ячеистой и дендритной структурами при



Рис. 1.63. Зеренная структура быстрозатвердевшей фольги

кристаллизации наблюдаются довольно часто. При этом размер ячеек и расстояние между вторичными ветвями дендритов определяются скоростью охлаждения.

При сверхбыстрой закалке из расплава часто происходит формирование текстуры в фольгах. Так, в фольгах цинка и кадмия, а также сплавов на их основе, наблюдалась четко выраженная текстура (0001), т. е. плоскость (0001) зерен располагается параллельно поверхности фольги.

В быстрозатвердевших фольгах висмута, сурьмы, сплавах на их основе формируется текстура (10 $\bar{1}2$). Ее образование обусловлено кристаллической структурой и ориентацией ковалентных связей, оказывающих решающее влияние на рост зерен. Каждый атом висмута и сурьмы в кристалле связан с тремя другими атомами ковалентными связями, образующими между собой угол $95,5^\circ$. При этом две ковалентные связи каждого атома находятся в плоскостях {10 $\bar{1}2$ }, а третья связывает два атома, расположенных в соседних плоскостях такого же типа. По этой причине на межфазной границе К–Ж, совпадающей с плоскостями {10 $\bar{1}2$ }, образуется высокая плотность активных центров в виде ненасыщенных ковалентных связей. К ним легко присоединяются атомы из жидкой фазы, образуя ступеньки атомного размера. Атом, образующий край ступеньки, имеет ненасыщенную ковалентную связь, ориентированную вдоль указанных кристаллографических плоскостей, что также способствует присоединению атомов из жидкости к твердой фазе. Благодаря этому зерна с данной ориентировкой имеют наибольшую скорость роста, что и определяет формирование текстуры (10 $\bar{1}2$).

Установлено, что сверхбыстрая закалка алюминия и его сплавов с железом, марганцем, никелем, цинком, кобальтом, а также свинца и его сплавов с кадмием, цинком, оловом и индием приводит к формированию текстуры (111). Проведен расчет величин энергетических барьеров для перемещения межфазной границы К–Ж, совпадающей с той или иной кристаллографической плоскостью. Оказалось, что для плоскостей {111}, совпадающих с межфазной границей, его величина минимальна. Благодаря этому и развивается текстура (111).

В структуре быстрозатвердевших сплавов присутствует большое количество дефектов упаковки. Но процесс двойникования развит слабо, особенно в сплавах, что обусловлено малым размером зерен. В чистых быстрозатвердевших металлах наблюдается образование дислокационных петель, которые образовались при схлопывании вакансионных кластеров. Легирование металла вызывает их уменьшение или полное подавление, что объясняется образованием пар элемент – вакансия. Какие-либо данные об образовании больших скоплений дислокаций,

связанных со значительной пластической деформацией при закалке, отсутствуют. Плотность дислокаций, как показали электронно-микроскопические исследования, в быстрозатвердевших фольгах алюминия $\sim 10^8 \div 10^9 \text{ см}^{-2}$.

1.6.6. Пересыщение твердых растворов

Благодаря возможности бездиффузионной кристаллизации при сверхбыстрой закалке из расплава удается получить сильно пересыщенные растворы. Как видно из рис. 1.64, повышенная неравновесная растворимость легирующего элемента в твердом состоянии, достигаемая при сверхбыстрой закалке из расплава, может превосходить его максимальную растворимость, наблюдаемую при эвтектической температуре ($c_l > c_e^{\text{max}}$).

Наиболее изученными в этом плане являются сплавы алюминия и железа. В табл. 1.1 представлены максимальная растворимость легирующих элементов при эвтектической или перитектической температуре и их растворимость после сверхбыстрой закалки из расплава для сплавов алюминия и железа. Установлено, что наибольшее относительное увеличение растворимости, достигаемое при быстром затвердевании, наблюдается для того элемента, который обладает незначительной растворимостью в равновесном состоянии, что подтверждается величиной c_l/c_e^{max} .

Повышенная растворимость легирующих элементов в твердых растворах, получаемых сверхбыстрой закалкой из расплава, обуславливает неустойчивость сплавов. Нагрев микрокристаллических сплавов, содержащих пересыщенный твердый раствор, вызывает распад последнего. Исследования показали, что процессы распада пересыщенного твердого

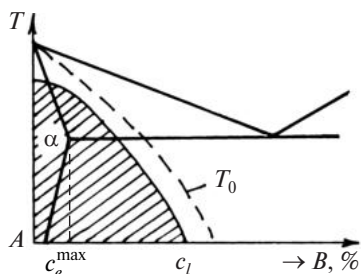


Рис. 1.64. Образование пересыщенных твердых растворов при сверхбыстрой закалке из расплава

раствора, полученного сверхбыстрой закалкой из жидкости, протекают менее активно, чем в твердых растворах, закаленных из твердого состояния. Так, сплав Al – (4 ÷ 6) ат. % Ag может быть переведен в твердый раствор (пересыщенный) закалкой из твердого и жидкого состояний. При изучении его распада установлено, что в закаленных из расплава образцах кластеры растворенного элемента не обнаружены или имеют меньший средний размер, чем в образцах, закаленных из области равновесного твердого раствора.

Таблица 1.1

**Растворимость легирующих элементов в алюминии
и железе после сверхбыстрой закалки из расплава**

Сплав	Максимальная равновесная растворимость (c^{\max}), ат. %	Растворимость после сверхбыстрой закалки из расплава (c_l), ат. %	$\frac{c_l}{c^{\max}}$
Al–Ti	0,2	2,0	10
Al–Co	0,01	5,0	500
Al–Pd	0,01	0,1	10
Al–Sn	0,05	0,2	4,0
Fe–Cu	7,2	15,0	2,0
Fe–Ge	20,0	25,0	1,2
Fe–Ti	10,0	16,0	1,6
Fe–Sn	10,0	20,0	2,0

Изохронный отжиг быстрозатвердевших фольг сплава Al – 0,5 ат. % Fe вначале вызывает выделение метастабильной фазы Al_6Fe . Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к исчезновению фазы Al_6Fe и появлению стабильной фазы Al_3Fe . При изохронном отжиге пересыщенных твердых растворов системы Al–Ni, полученных сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы, наблюдается выделение только стабильной фазы Al_3Ni .

Сверхпересыщенные твердые растворы с концентрацией элементов выше максимальной равновесной растворимости склонны к прерывистому распаду. Это наблюдалось, например, в сплаве никеля. Распад пересыщенного твердого раствора сплава Ag – 50 ат. % Cu проходил по спинодальному механизму при комнатной температуре.

1.7. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛЫ

1.7.1. Общее представление об аморфных металлах

О существовании металлов в аморфном состоянии известно начиная с 1940-х гг. Однако интенсивное их исследование началось с 1970 г., когда получили аморфную ленту из палладиевого сплава и установили, что она характеризуется высокой прочностью и пластичностью. Затем была обнаружена у аморфных материалов высокая коррозионная стойкость, высокая магнитная проницаемость и т. д. Интерес к исследованию аморфных металлов обусловлен самой новизной научной

проблемы, стремлением получить новые материалы и использовать их на практике.

Исследование аморфных металлов связано с широким кругом научных проблем: необходимо изучить структуру, механизмы образования, стабильность структуры, механизмы диффузии, кристаллизации, электрические, магнитные, механические и химические свойства. Важным является также создание технологии получения и применения аморфных металлов.

Можно выделить по крайней мере четыре основные причины, определяющие целесообразность применения в широких масштабах аморфных сплавов в современной промышленности: 1) повышение качества традиционной продукции вследствие применения аморфных сплавов, обладающих более высокими служебными характеристиками, чем кристаллические материалы; 2) возможность создания устройств нового типа поколения, основанных на уникальном комплексе свойств, характерных только для этого класса материалов; 3) замена кристаллических материалов на основе дефицитных металлов аморфными сплавами, состоящими из более доступных компонентов; 4) переход от традиционных многоступенчатых, трудоемких технологий получения конечного продукта (ленты, проволоки) к новой высокопроизводительной и материально- и энергосберегающей технологии получения изделий непосредственно из расплава.

1.7.2. Методы получения аморфных металлов

В настоящее время разработано большое число методов получения аморфного состояния металлов. Все они связаны с неравновесными процессами. На рис. 1.65 приведена схема классификации методов получения аморфных материалов из газообразного, жидкого и кристаллического состояний металла.

К первой группе относятся следующие методы: вакуумное напыление, распыление и химические реакции в газовой фазе. При вакуумном напылении металл или сплав нагревают в вакууме, при этом с его поверхности испаряются атомы, которые осаждаются на массивную охлажденную плиту-подложку. При изготовлении аморфных пленок необходимо поддерживать температуры ниже комнатных (например, для Co $T < 33 \text{ K}$, для Ni $T < 10 \text{ K}$). При изготовлении пленок из сплавов используется напыление одновременно нескольких элементов.

При методе распыления в газовую атмосферу с низким давлением помещают два электрода, между которыми наводится разность потен-

циалов, вызывающая электрический разряд, в результате чего газ ионизируется. Ионы сталкиваются с электродом и выбивают атомы с его поверхности, т. е. происходит распыление металла.

	Газообразный металл				Жидкий металл		Кристаллический металл		
Методы	Вакуумное напыление	Распыление	Химические реакции в газовой среде		Закалка из жидкого состояния		Облучение	Воздействие ударной волны	Ионная имплантация
	Аморфный металл								

Рис. 1.65. Схема классификации методов получения аморфных металлов

Вторая группа включает различные методы закалки из жидкого состояния, главным условием образования аморфного состояния является то, чтобы при быстром охлаждении в переохлажденной жидкости не могли образоваться зародыши кристаллической фазы. К третьей группе относятся методы облучения частицами поверхности металла, воздействия ударной волной и ряд других. Кроме того, существует группа методов электролитического осаждения аморфных слоев из растворов электролитов.

1.7.3. Группы металлических аморфных сплавов

Аморфные сплавы, получаемые при закалке из жидкого состояния двойных сплавов, подразделяются на несколько групп. Сплавы типа металл – металлоид образуются на основе переходных или благородных металлов (Ti, Nb, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Rh, Pd, Ir, Pt), содержащих ~ 20 ат. % металлоида (B, C, Si, Ge, P, S, As). Например, сплавы систем Au–Si, Pd–Si, Fe–B, Co–P и др.

Аморфные сплавы типа металл – металл могут образовываться в следующих случаях:

а) при взаимодействии переходных металлов, далеко отстоящих друг от друга в периодической таблице элементов (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и Fe, Co, Ni, Pd). Например, сплавы систем Zr–Ni, Ti–Ni, Ta–Ir;

б) при взаимодействии металлов подгруппы IIA (Mg, Ca, Sr) и металлов группы В (Zn, Al, Ga). К ним относятся сплавы системы Mg–Zn;

в) при взаимодействии переходных металлов с редкоземельными металлами (La, Ce, Er и др.) в сплавах, близких по химическому составу к соответствующим эвтектикам, например, $\text{La}_{78}\text{Ni}_{22}$, $\text{Er}_{68}\text{Fe}_{32}$ и др.;

г) при взаимодействии переходных металлов с актиноидами (Th, U, Np, Pu и др.), а также в сплавах, близких по химическому составу к соответствующим эвтектикам.

Следует отметить, что концентрационный интервал образования аморфных сплавов в системах металл – неметалл более узок, чем в системах металл – металл.

При дополнительном легировании концентрационная область образования многокомпонентных аморфных сплавов обычно становится шире, чем для двойных сплавов. Установлено, что положительное действие на аморфизацию оказывают добавки неметаллов к двойным сплавам переходных металлов, а также добавки тугоплавких переходных металлов к сплавам металл – металлоид.

1.7.4. Образование аморфной структуры

Механизмы и условия аморфизации при различных методах неодинаковые, и полное их понимание не достигнуто в настоящее время. Наиболее распространенный способ получения аморфных веществ сводится к «замораживанию» структуры жидкости.

При достаточно медленном охлаждении материал кристаллизуется при температуре T_m . Но при большой скорости охлаждения жидкость может не кристаллизоваться даже при переохлаждении ниже T_m . Жид-

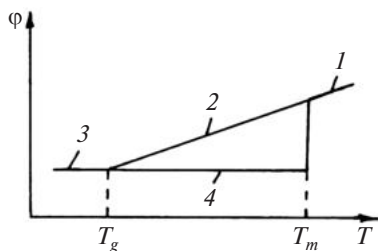


Рис. 1.66. Изменение удельного объема φ металла при охлаждении:

- 1 – жидкость в стабильном состоянии;
- 2 – переохлажденная жидкость;
- 3 – аморфное состояние;
- 4 – кристаллическое состояние

кость в таком состоянии называется переохлажденной. Далее, если скорость охлаждения поддерживается достаточно большой, структура жидкости сохраняется до довольно низких температур и в конце концов затвердевает, но при этом не кристаллизуется. Такое состояние соответствует стеклообразному или аморфному. Оно является структурно метастабильным и термодинамически неравновесным. Переохлажденная жидкость затвердевает при так называемой температуре стеклования T_g . Изменение состояния вещества при таком охлаждении со-

проводится изменением физических свойств, например удельного объема φ , как видно на рис. 1.66.

В принципе все вещества можно перевести в аморфное состояние путем переохлаждения жидкости. Но на практике во многих случаях это сделать очень трудно. Установлено, что если температурный интервал между T_m и T_g невелик, то такое вещество легко аморфизуется. Кроме того, если текучесть переохлажденной жидкости сильно зависит от температуры, то с понижением последней текучесть резко уменьшается, и в этом случае также легко получить аморфное состояние. Но металлы, текучесть которых в жидком состоянии велика и мал ее температурный коэффициент, аморфизуются с трудом.

При рассмотрении перехода жидкости в аморфное состояние удобно использовать TTT -диаграмму, которая приведена на рис. 1.67. При температурах выше T_m (область 1) жидкость находится в устойчивом состоянии. В области 2 жидкость переохлаждена, ее состояние неустойчиво. Аморфное состояние находится в области 3, т. е. при $T < T_g$. Кристаллическое состояние реализуется в области 4. Линия 5 означает время до начала перехода жидкости в кристаллическое состояние, т. е. до начала кристаллизации.

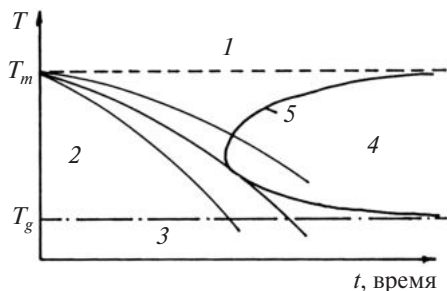


Рис. 1.67. Диаграмма изотермического превращения (TTT -диаграмма) металла:

- 1 – стабильное состояние жидкости;
- 2 – метастабильное состояние жидкости;
- 3 – аморфное состояние;
- 4 – кристаллическое состояние;
- 5 – линия начала кристаллизации

Для аморфизации вещества требуется минимальная скорость охлаждения u_c (критическая скорость), которая определяется по наклону линии охлаждения, касающейся выступа диаграммы. Для чистых металлов u_c достигает $10^{10} \div 10^{12}$ К/с, поэтому их аморфизация затруднена. Для сплавов

u_c значительно меньше и может составлять 10^3 К/с. Величина критической скорости охлаждения жидкости u_c сильно зависит от химического состава вещества, а также и от других факторов (например, скрытой теплоты плавления, температурной зависимости текучести и др.).

1.7.5. Модели структуры аморфных материалов

Поскольку плотность жидкости примерно такая же, как и у кристалла, то атомы в жидкой фазе должны иметь большие координационные числа (8–12). В связи с этим Бернал предложил модель жидкости, в которой атомы рассматриваются как жесткие сферы и их локальная структура определяется исключительно ограничениями, связанными с заполнением пространства при условии, что два атома не могут находиться один от другого на расстоянии меньше одного диаметра. Подобная модель жидкости была воспроизведена на опыте в виде шариков, расположенных в затвердевшем воске. При этом было установлено, что максимальная плотность некристаллической укладки составляет 0,6366 от плотности сплошной среды. Компьютерные вычисления данного параметра привели к тому же результату. Но вместе с тем ни один из реально существующих аморфных сплавов не характеризуется ни жесткими атомами-сферами, ни только одним типом атомов. Тем не менее для описания структуры аморфных металлов используются модели случайных плотных упаковок (СПУ). Предложенные Берналом СПУ статистически воспроизводимы и представляют собой полиэдры различного типа, основные из которых приведены на рис. 1.68.

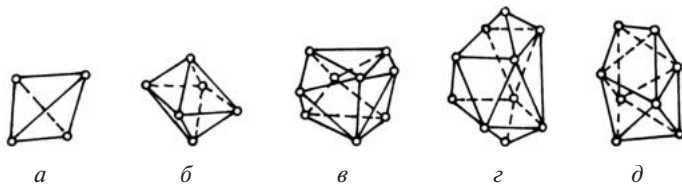


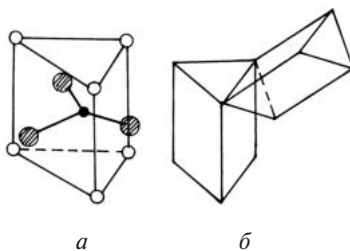
Рис. 1.68. Модели случайных плотных упаковок Бернала:
 а – тетраэдр; б – октаэдр; в – тригональная призма;
 г – Архимедова антипризма; д – тетрагональный додекаэдр

Правильные тетраэдры и октаэдры составляют структуру плотноупакованных объемно-центрированных кубических (ОЦК), гранецентрированных кубических (ГЦК) и других кристаллов, а остальные характерны для аморфных структур. В аморфных структурах встречаются и другие конфигурации, например в виде несколько измененного икоса-

эдра из 13 атомов. В аморфных материалах случайные плотные упаковки связаны между собой по ребрам и граням.

Один из недостатков моделей СПУ связан со значительными сложностями ее применения к большой группе аморфных материалов металл – металлоид, обычно содержащей около 20 ат. % металлоида. В свое время было предложено, что такие аморфные системы стабилизируются внедрением маленьких атомов в большие структурные поры, называемые дырками Бернала, в ансамбле больших атомов. Но чтобы разместить без искажений 20 % атомов металлоида даже в наибольших порах диаметр атома металлоида должен быть $\leq 0,48$ диаметра атома металла. Это выполняется только в случаях атомов углерода и бора. Но такое соотношение не выполняется для атомов фосфора, кремния или сурьмы, которые обычно используются для стабилизации аморфных систем.

Чтобы преодолеть возникшие трудности с распределением атомов по порам, Гаскелл предложил структурную модель, представляющую собой упаковку призм (рис. 1.69). Призмы имитируют наименьшие идентифицируемые ячейки стабильных кристаллических фаз. Черный кружок соответствует атому металлоида, белые кружки – атомам металла в первой координационной сфере, а заштрихованные кружки – атомам металла во второй координационной сфере. В аморфном материале такие призмы могут быть связаны многими способами, образуя так называемый тригонально-призматический порядок. В структуре такого типа можно расположить значительно больше атомов металлоида, чем в случае случайных плотных упаковок. Подтверждение этой модели нашло при исследовании аморфных материалов.



а *б*
Рис. 1.69. Упаковка тригональных призм:
а – тригонально-призматический элемент;
б – соединение призм

1.7.6. Ближний порядок в аморфных сплавах

Исследования аморфных материалов показали, что их физические, химические и механические свойства зависят от состояния образца и меняются существенно в процессе его обработки. На основании этого сделано заключение, что аморфное состояние не является однозначным, а включает в себя значительные и непрерывные изменения атомной структуры. Подобные микроскопические состояния описываются

атомным ближним порядком. Экспериментально трудно определить ближний порядок, поэтому имеются разногласия по поводу того, как он изменяется и даже как его определить.

Информация об атомной структуре на уровне ближайших соседей может быть получена с помощью функций парного распределения $g(r)$. На рис. 1.70 приведены функции парного распределения $g(r)$ для аморфной пленки железа и для жидкого железа. Осцилляции $g(r)$ аморфного железа имеют большую амплитуду и наблюдаются до более высоких значений g и r_1 , чем в случае жидкого железа. Это свидетельствует о наличии более высокого ближнего порядка в аморфном состоянии, чем в жидкой фазе. Для аморфного железа имеет место расщепление второго пика. Расщепление второго пика функции $g(r)$ на два — более интенсивный и менее интенсивный — при довольно большом r является характерной особенностью аморфных металлов и многих аморфных сплавов металл — металлоид.

Различают композиционный (или химический) ближний порядок и геометрический (или физический) ближний порядок в аморфных металлических материалах.

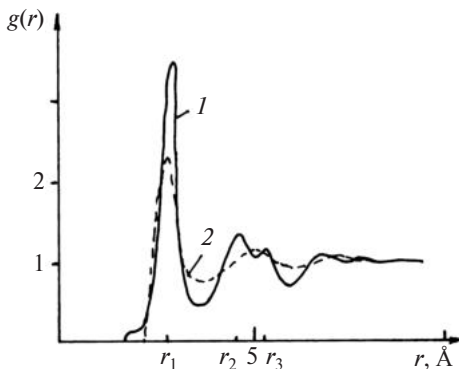


Рис. 1.70. Функции парного распределения для аморфной пленки железа (1) и для жидкого железа (2)

Композиционный ближний порядок характеризует упорядоченное расположение ближайших идентичных атомов. Например, при образовании химического ближнего порядка в аморфных сплавах металл — металлоид вокруг металлоидных атомов группируются атомы металла. Кроме того, полагают, что соседние металлоидные атомы не могут занимать положения взаимного соприкосновения. Исследова-

ния показывают, что композиционный ближний порядок проявляется и в аморфных металлических сплавах металл – металл (удается наблюдать колебания концентрации компонентов на атомном уровне).

Геометрический ближний порядок характеризует локальную структуру простого аморфного вещества. Он включает в себя степень хаотичности топологии структуры и ее геометрические искажения.

1.7.7. Диффузия в аморфных сплавах

Изменения структуры аморфных материалов связаны с диффузионными перемещениями атомов. Величина коэффициента диффузии в аморфных сплавах на несколько порядков больше коэффициентов диффузии тех же элементов в кристаллических твердых растворах замещения при тех же температурах. В подавляющем большинстве случаев коэффициенты диффузии D удовлетворяют зависимости Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (1.71)$$

где Q – энергия активации диффузии.

Значительное влияние на диффузию оказывают соотношение размеров и характер взаимодействия между примесными и основными атомами в аморфной матрице.

В аморфных сплавах металл – металлоид основным путем диффузии атомов металлов и неметаллов является цепь примыкающих друг к другу тетраэдрических пор. Атомы неметаллов благодаря своим меньшим размерам являются более подвижными, чем крупные атомы металлов. Поэтому и коэффициенты диффузии неметаллов на один-два порядка больше коэффициентов диффузии металлов при одинаковых приведенных температурах. Коэффициенты диффузии неметаллов и металлов уменьшаются по мере увеличения размеров и масс диффундирующих атомов.

Диффузия в аморфных сплавах систем металл – металл исследована в меньшей мере, чем в аморфных сплавах систем металл – металлоид. В аморфных сплавах металл – металл пока еще трудно установить степень влияния крупных межатомных пор на диффузионные процессы, так как сами поры в структуре аморфного сплава неустойчивы и при структурной релаксации растворяются в окружающей матрице. Замечено, что диффузия металлов в аморфных сплавах типа металл – металл оказалась более чувствительной к химическому составу, чем в сплавах металл – металлоид.

1.7.8. Релаксация аморфных сплавов

Аморфные сплавы не находятся в состоянии равновесия и структурно релаксируют благодаря определенной диффузионной подвижности атомов. Вследствие этого происходит значительное изменение многих механических и физических свойств: объема, теплоемкости, модуля Юнга, коэффициента диффузии, пластичности, электрических и магнитных свойств. При этом установлено, что одни свойства изменяются обратимо, а другие – необратимо. Выдвинута гипотеза, согласно которой необратимое поведение связано с действием геометрического ближнего порядка, т. е. с более эффективной упаковкой образующих сплав атомов безотносительно к их химической природе. Обратимое поведение аморфных сплавов связывается с проявлением композиционного ближнего порядка. Так, при исследовании аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ получено подтверждение того, что степень композиционно-ближнего порядка с изменением температуры изменяется обратимо.

Из предложенной гипотезы следует, что те свойства, которые определяются главным образом расстоянием между ближайшими соседями, а также типом соседей, должны изменяться преимущественно обратимо. Свойства, которые зависят от коллективной упаковки всей структуры, должны меняться в основном необратимо.

Таким образом, один и тот же аморфный материал может иметь существенно различную структуру и свойства в зависимости от скорости охлаждения при закалке из расплава и релаксационного отжига. С помощью релаксационного отжига при $T < T_g$ невозможно стандартизировать структуру аморфного состояния материалов, полученных закалкой из расплава с разными скоростями.

1.7.9. Дефекты в аморфных сплавах

Большинство дефектов, присущих кристаллам, теряет свою специфику в аморфном состоянии. Тем не менее многочисленные эксперименты по изучению структурно-чувствительных свойств аморфных сплавов показывают, что дефекты могут существовать и в них.

Дефекты аморфных сплавов разделяют на точечные, микроскопические, протяженные и макроскопические. Основными точечными дефектами, существующими в аморфной матрице, являются: оборванные связи; неправильные связи; атом с измененной валентностью; атомы с малым полем напряжений (квазивакансии); атомы с большим полем напряжений (квазивнедренные атомы). Схемы указанных дефектов приведены на рис. 1.71.

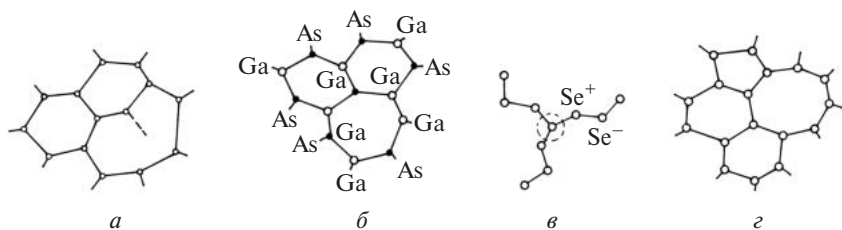


Рис. 1.71. Точечные дефекты в аморфных сплавах:
a – оборванная связь; *б* – неправильная связь;
в – атом с измененной валентностью; *г* – квазивакансия

К протяженным микроскопическим дефектам можно отнести: квазивакансионные дислокации, квазивнедренные дислокации, границы между двумя аморфными фазами, межкластерные границы.

К макроскопическим дефектам относятся поры, трещины и другие макронесовершенства.

1.7.10. Кристаллизация аморфных сплавов

Из диаграммы *ТТТ*, приведенной на рис. 1.72, следует, что если аморфный сплав медленно нагревать, то кристаллизация начинается при температуре T_x , которая повышается по мере увеличения скорости нагрева. Легкость, с которой происходит девитрификация (переход из аморфного состояния в кристаллическое), меняется в широких пределах. Температура начала кристаллизации зависит не только от скорости нагрева, но и от многих других факторов: термической предистории аморфных сплавов, метода их получения и др. Для большинства аморфных сплавов T_x составляет $(0,4 \div 0,6)T_m$ по абсолютной шкале температур при обычных скоростях нагрева, равных $10 \div 100$ К/с.

Аморфные сплавы кристаллизуются в результате образования и роста зародышей кристаллической



Рис. 1.72. Диаграмма *ТТТ* металла и нагрев аморфного состояния:
1 – стабильное состояние жидкости; *2* – метастабильное состояние жидкости;
3 – аморфное состояние;
4 – кристаллическое состояние;
5 – линия начала кристаллизации

фазы. Движущей силой является различие свободных энергий между аморфной фазой и соответствующей кристаллической фазой (или несколькими фазами). Для представления общей картины девитрификации целесообразно использовать графики свободной энергии аморфного сплава и кристаллических фаз в зависимости от их химического состава (рис. 1.73). Так как аморфная фаза всегда метастабильна, то кривая ее свободной энергии F_A будет располагаться выше, чем соответствующая кривая, по крайней мере, одной кристаллической фазы. Равновесными фазами являются твердый раствор α и соединение θ -фаза. Метастабильная M -фаза может находиться в метастабильном равновесии с α -твердым раствором.

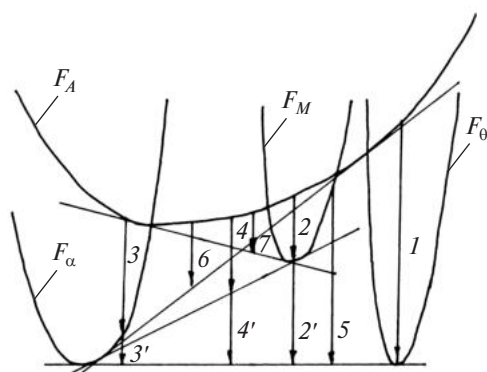


Рис. 1.73. Зависимость свободной энергии от состава для аморфного сплава (1), твердого раствора (2), соединения θ -фазы (3) и метастабильной M -фазы (4), а также возможные пути кристаллизации (5–7)

Из представленной на рис. 1.73 схемы различают следующие пути кристаллизации (обозначаются цифрами):

1) полиморфное превращение (бездиффузионное превращение) аморфной фазы в кристаллическую фазу того же состава. Продуктом превращения являются либо θ -фаза (1), либо метастабильная фаза (2), либо твердый раствор (3). В двух последних случаях должен протекать последующий распад с образованием смеси равновесных фаз α и θ (2', 3');

2) эвтектическая кристаллизация, когда две кристаллические фазы растут связанно (4, 5) из аморфной фазы. В случае (4) образуется смесь α - и M -фаз (метастабильная эвтектика), при этом в дальнейшем происходит распад M -фазы на α - и θ -фазы (4');

3) первичная кристаллизация (6, 7), когда из аморфной матрицы выделяется одна кристаллическая фаза (α - или M -фаза), отличающаяся от нее по химическому составу. Скорость роста первичных кристаллов контролируется отводом растворенного элемента в аморфную матрицу.

Все аморфные сплавы кристаллизуются по одному из указанных выше путей. Какая из реакций имеет место в конкретном случае, зависит как от термодинамической движущей силы, так и от активационного барьера образования критического зародыша фазы. В большинстве случаев равновесные фазы не образуются непосредственно из аморфной матрицы и кристаллизация протекает с образованием одной или даже нескольких промежуточных метастабильных фаз.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

2.1.1. Особенности фазовых превращений в металлах в твердом состоянии

Фазовые превращения в твердом состоянии обусловлены: полиморфными превращениями компонентов, распадом твердого раствора в связи с изменением взаимной растворимости компонентов, явлением упорядочения в твердых растворах. При описании фазовых превращений в твердом состоянии успешно используются многие закономерности, выявленные и хорошо изученные при исследовании процессов конденсации и кристаллизации. Но вместе с тем фазовые превращения в твердом состоянии имеют и некоторые особенности, которые рассмотрены ниже.

Диффузионная подвижность атомов в твердом состоянии значительно меньше, чем в жидкой фазе. Вследствие этого образование и рост зародышей новой фазы в твердом состоянии проходит со значительно меньшей скоростью, чем при кристаллизации. Но в некоторых случаях фазовые превращения в твердом состоянии могут протекать и без диффузионного перераспределения компонентов.

Фазовые превращения в твердом состоянии могут сопровождаться появлением значительных упругих деформаций. Их возникновение обусловлено различием плотностей исходной и новой фаз, а также аккомодацией их кристаллических решеток. Возникшие деформации затрудняют образование и рост зародышей новой фазы.

При образовании зародыша новой фазы во многих случаях наблюдается выполнение принципа ориентационного и размерного соответствия. Зародыш новой фазы ориентирован так, что он сопряжен с исходной фазой по определенным кристаллографическим плоскостям, наиболее сходным по расположению атомов и расстоянию между ними.

Новая стабильная фаза по химическому составу и структуре кристаллической решетки может сильно отличаться от исходной. Поэтому часто возникает переходная метастабильная фаза, которая по составу

и структуре является промежуточной. В некоторых системах наблюдается переход к стабильной фазе через две и более метастабильные фазы.

В случае полиморфного превращения при переохлаждении высокотемпературной фазы до низких температур перестройка кристаллической решетки может происходить сдвиговым механизмом. При сдвиговом механизме происходят кооперативные и закономерные перемещения атомов, при которых они сохраняют своих соседей и смещаются на расстояния меньше межатомных.

2.1.2. Структура межфазной границы

При фазовом превращении в твердом состоянии возникают межфазные границы, разделяющие фазы. Кристаллические решетки новой и исходной фаз отличаются типом или размером элементарных ячеек. Аккомодация кристаллических решеток происходит за счет упругих смещений атомов из положений равновесия, а также за счет неупругих смещений, обусловленных дислокациями несоответствия и вакансиями, конденсирующимися на границах.

Различают когерентные, полукogerентные и некогерентные межфазные границы, схемы которых приведены на рис. 1.74.

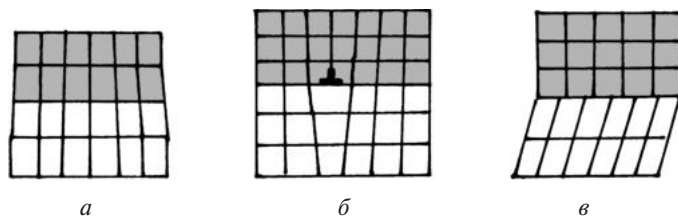


Рис. 1.74. Типы межфазных границ:
a – когерентная; *б* – полукogerентная; *в* – некогерентная

При наличии когерентной межфазной границы кристаллическая решетка одной фазы плавно переходит в решетку другой фазы. В этом случае атомные плоскости одной фазы продолжают в другой. Упругие деформации, называемые когерентными, испытывают обе фазы, и их величина зависит от несоответствия параметров кристаллических решеток вдоль межфазной границы и ее площади. С увеличением площади межфазной границы упругие смещения атомов из их положения равновесия возрастают.

При увеличении размера второй фазы может наступить момент, когда компенсация несоответствия кристаллических решеток стано-

вится более выгодной не в результате упругих смещений атомов вблизи поверхности раздела, а за счет появления дислокаций несоответствия (структурных дислокаций). Межфазная граница состоит из когерентных участков, разделенных дислокациями несоответствия, и называется полукogerентной. Плотность структурных дислокаций на полукogerентной границе тем выше, чем больше несоответствие решеток фаз.

С увеличением степени несоответствия решеток двух фаз расхождение между структурными дислокациями настолько уменьшается, что они теряют свою индивидуальность (их ядра сливаются). Такая межфазная граница называется некогерентной.

Межфазная граница фаз характеризуется удельной поверхностной энергией γ , величина которой зависит от различия кристаллических решеток и химического состава фаз. Значение γ металлических выделений в металлической матрице колеблется в пределах от 0,01 до 0,8 Дж/м². Наибольшие значения удельной поверхностной энергии характерны для некогерентных межфазных границ. Для полностью когерентных границ величина γ незначительна.

Значения энергий упругих деформаций, возникающих при содержании исходной и новой фаз, также зависит от различия кристаллических решеток и химического состава фаз. Ее наибольшее значение присуще когерентным межфазным границам, а наименьшее — некогерентным.

В зависимости от структуры межфазной границы различают полностью когерентные, частично когерентные и некогерентные выделения. У полностью когерентного выделения вся межфазная граница когерентна. При этом кристаллические решетки выделения и прилегающих областей матрицы упруго искажены. Если хотя бы одна межфазная граница является когерентной, а остальные полукogerентными или некогерентными, то выделения относятся к частично когерентным. Некогерентные выделения не имеют ни одной когерентной границы с исходной фазой.

2.1.3. Ориентационное и размерное соответствие фаз

Принцип ориентированного и размерного (или структурного) соответствия фаз, разработанный советскими учеными П. Д. Данковым и С. Т. Конобеевским, состоит в том, что решетки новой и исходной фаз сопряжены по определенным кристаллографическим плоскостям, наиболее сходным по расположению атомов и по расстоянию между ними. Причина закономерной ориентации соседних фаз состоит в том, что

минимальная поверхностная энергия межфазной границы будет при максимальном сходстве в расположении атомов соприкасающихся граней исходной и новой фаз.

Принципом ориентационного и размерного соответствия объясняется появление вытянутых и закономерно ориентированных выделений новой фазы. Их сечения на шлифе располагаются параллельно или образуют определенный угол относительно друг друга.

Действие принципа структурного соответствия легко проиллюстрировать на примере полиморфного превращения в кобальте, когда возникает когерентная межфазная граница, образованная плоскостью (0001) низкотемпературной модификации элемента (α -Co) и плоскостями {111} высокотемпературной модификации (β -Co). Дело в том, что плоскости (0001) гексагональной плотноупакованной (ГПУ) и {111} ГЦК-структур совпадают по расположению атомов, что иллюстрирует рис. 1.75.

Близкими по расположению атомов являются плотноупакованные плоскости {111} в ГЦК- и {110} в ОЦК-решетках. Этим объясняется существование ориентированных определенным образом мартенситных пластин в аустените. Выполнение принципа структурного соответствия наблюдается также и при распаде пересыщенных твердых растворов.

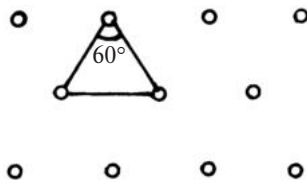


Рис. 1.75. Расположение атомов в плоскостях (0001) ГПУ- и {111} ГЦК-структур соответственно

2.1.4. Механизмы перестройки кристаллической решетки

В твердом состоянии перестройка кристаллической решетки при фазовом превращении осуществляется нормальным или сдвиговым механизмом.

При нормальном механизме перестройки кристаллической решетки кристаллы новой фазы растут путем неупорядоченных, взаимно несвязанных переходов атомов или группы атомов через межфазную границу.

Сдвиговой механизм перестройки кристаллической решетки характеризуется упорядоченным, кооперативным перемещением атомов на расстояния меньше межатомных без обмена атомов местами, так, что соседи любого атома в исходной фазе остаются его соседями в новой фазе. Сохранение соседей атомов в новой фазе обуславливает когерентность межфазной границы, что обеспечивает высокую скорость ее перемещения, но вместе с тем приводит к возникновению более значительных упругих деформаций.

Основные условия реализации того или другого механизма перестройки кристаллической решетки проанализированы Г. В. Курдюмовым на примере полиморфных превращений металлов, имеющих достаточно высокую температуру полиморфного превращения (Fe, Zr, Ti). В указанных металлах в зависимости от величины переохлаждения могут реализоваться оба механизма перестройки кристаллической решетки.

Если при нормальном механизме перестройки кристаллической решетки упругая деформация обусловлена только изменением удельного объема, то при сдвиговом механизме – изменением удельного объема и появлением межфазной когерентной границы. Большая величина энергии деформации ΔF_d при сдвиговом механизме требует большего термодинамического стимула для протекания фазового превращения и, следовательно, переохлаждения высокотемпературной фазы, чем это необходимо для развития нормального механизма. При сравнительно малых переохлаждениях, когда подвижность атомов достаточно высока, перестройка кристаллической решетки происходит нормальным механизмом.

В чистых металлах с низкой температурой полиморфного превращения (например, Co, Li) при переохлаждении перестройка кристаллической решетки атомов идет только по сдвиговому механизму.

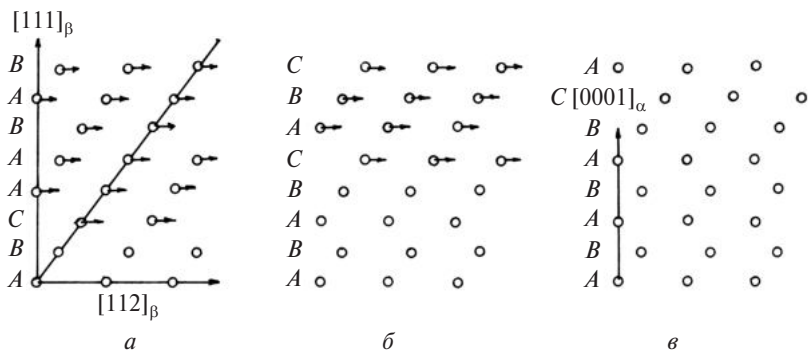


Рис. 1.76. Превращение ГЦК-решетки в ГПУ:

a – ГЦК-решетка; *б* – решетка после первого сдвига на $1/6$ трансляции в направлении $\langle 211 \rangle$; *в* – после второго сдвига

Полиморфное превращение β -Co в α -Co, имеющих, соответственно, ГЦК- и ГПУ-структуры, происходит благодаря сдвиговому механизму. Указанные структуры отличаются только последовательностью упаковки плотноупакованных слоев: в ГЦК-решетке плоскости $\{111\}$ чередуются по схеме *ABCABC...*, а в ГПУ-решетке плоскости (0001) рас-

положены по схеме $ABABAB\dots$. Перестройку решетки из трехслойной упаковки в двухслойную можно описать с помощью сдвига кристалла на $1/6$ трансляции в направлении $\langle 211 \rangle$ по каждой второй из последовательности плотно упакованных плоскостей. В результате последовательных сдвигов трехслойная упаковка преобразуется в двухслойную по схеме, приведенной на рис. 1.76.



Такой механизм может реализоваться с помощью выходящей из дислокационного узла подвижной частичной дислокации типа $\frac{a}{6} \langle 211 \rangle$ в плоскости $\{111\}$ и винтовой дислокации, вектор Бюргерса которой равен удвоенному межплоскостному расстоянию $d_{(111)}$ (рис. 1.77). Тогда за каждый оборот частичная дислокация $\frac{a}{6} \langle 211 \rangle$ в плоскости $\{111\}$ вокруг дислокационного узла 0 сдвигает верхнюю часть кристалла на величину, равную вектору Бюргерса, и передвигается вверх на два межплоскостных расстояния. Многократное вращение частичной дислокации приводит к перестройке ГЦК-структуры в ГПУ.

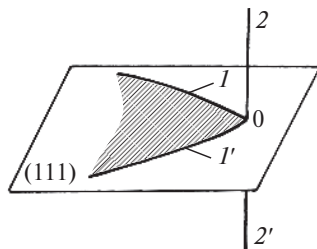


Рис. 1.77. Дислокационный механизм сдвигового превращения в кобальте: I, I' – частичные; $2, 2'$ – винтовые дислокации

2.1.5. Диффузионные и бездиффузионные превращения

Диффузионная подвижность атомов в твердом состоянии значительно меньше, чем в жидком, что влияет на протекание фазовых превращений. Для примера можно рассмотреть систему $A-B$, в которой компонент A испытывает полиморфное превращение. На рис. 1.78 показан участок диаграммы состояний данной системы, а также зависимости свободных энергий высокотемпературной и низкотемпературной фаз от состава при температуре T_1 .

При охлаждении сплава концентрации c_1 до температуры T_1 полиморфное превращение при отсутствии диффузионных процессов (или при очень слабой диффузии) β -фазы в α -фазу не произойдет, так как значение свободной энергии высокотемпературной фазы (точка K)

меньше свободной энергии низкотемпературной фазы (точка L) при одинаковой концентрации компонента B в обеих фазах.

Только благодаря перераспределению компонентов за счет активно развитых процессов диффузии при охлаждении возможно протекание полиморфного превращения типа $\beta(c_1) \rightarrow \alpha(c'_1) + \beta(c''_1)$, так как свободная энергия смеси (точка на отрезке KD) меньше свободной энергии исходной фазы. Такие превращения называются диффузионными.

При охлаждении сплава c_2 до температуры T_1 полиморфное превращение может протекать при любой степени развития диффузионных процессов, так как свободная энергия α -фазы (точка M) меньше свободной энергии β -фазы (точка N). Превращение, протекающее без перераспределения компонентов, называется бездиффузионным.

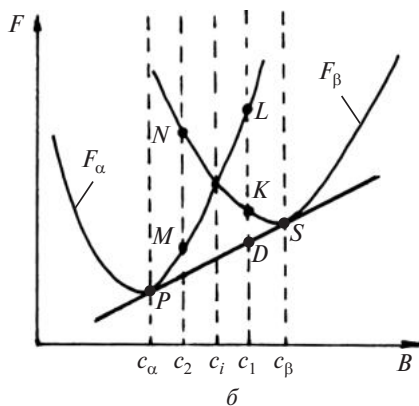
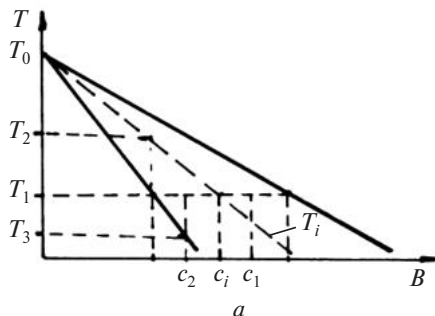


Рис. 1.78. Участок диаграммы состояний (а) и зависимость свободной энергии α - и β -фаз от состава при температуре T_1 (б)

Для каждой температуры всегда существует сплав с концентрацией, для которого значения свободной энергии фаз совпадают. Совокупность таких точек представлена на диаграмме состояний линией T_0T_i . Если исходная фаза охлаждается ниже линии T_0T_i , то она может превратиться в низкотемпературную фазу и без диффузионных процессов. Но при охлаждении выше линии T_0T_i фазовое превращение не будет протекать, если не произойдет диффузионное перераспределение компонентов.

2.1.6. Классификация фазовых превращений в твердом состоянии

Фазовые превращения в твердом состоянии более многообразны, чем процессы при кристаллизации, и их необходимо более детально классифицировать. Но, к сожалению, общепринятой классификации фазовых превращений в твердом состоянии не существует.

В основу классификации фазовых превращений металлов в твердом состоянии можно положить следующие два признака: 1) механизмы перестройки кристаллической решетки, осуществляемые переходом атомов через межфазную границу; 2) диффузионные процессы, обуславливающие перераспределение компонентов между фазами. В соответствии с первым признаком перестройка кристаллической решетки осуществляется либо нормальным, либо сдвиговым механизмами. Согласно второму признаку фазовое превращение сопровождается перераспределением компонентов вследствие развития диффузионных процессов или без перераспределения компонентов из-за отсутствия диффузионных процессов.

С учетом указанных признаков фазовые превращения в твердом состоянии в зависимости от характера перехода атомов через межфазную границу и степени развития диффузионных процессов могут быть разделены на четыре класса: массивные, мартенситные, когерентные (видманштеттовы) и нормальные согласно схеме, приведенной на рис. 1.79.

Массивные превращения осуществляются нормальными переходами атомов через межфазную границу без перераспределения компонентов между фазами. Мартенситные превращения, в результате которых образующаяся фаза имеет тот же состав, что и исходная, реализуются сдвиговым механизмом перестройки кристаллической решетки. Когерентные (видманштеттовы) превращения происходят в результате сдвигового механизма перестройкой кристаллической решетки при наличии диффузионного перераспределения компонентов между фазами. Превращения, при которых перестройка кристаллической решетки происходит по нормальному механизму с перераспределением компо-

нентов, называются нормальными. Выделяют также группу структурных превращений, обусловленных фазовыми переходами, однако не ведущих к существенному изменению фазового состава сплава. К таким превращениям относятся процессы гомогенизации, сфероидизации, коалесценции и др.

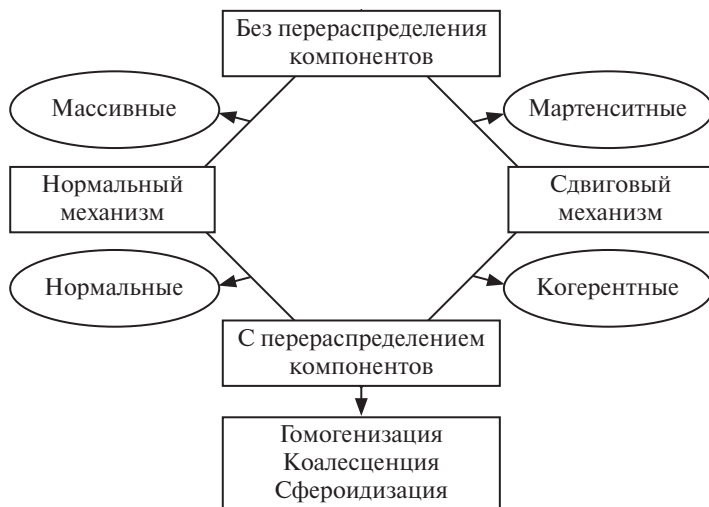


Рис. 1.79. Схема классификации фазовых превращений в твердом состоянии

В основу классификации можно положить и другой принцип, например сравнение состава и структуры фаз до и после фазового превращения. Для гомогенной системы схема такой классификации приведена на рис. 1.80.

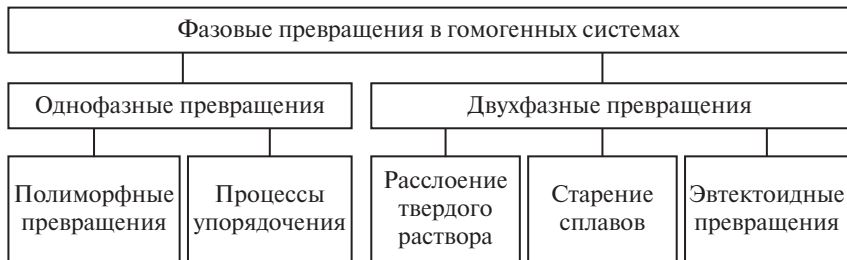


Рис. 1.80. Схема классификации фазовых превращений в гомогенных системах

Согласно приведенной схеме, полиморфные и процессы упорядочения протекают без изменения химического состава. Фазовые превращения, вызывающие изменения химического состава исходной фазы, приводят к формированию многофазной системы. Например, при двухфазных превращениях система после их завершения состоит из двух фаз, и при этом различают расслоение и старение твердого раствора, а также эвтектоидное превращение. При расслоении распад твердого раствора сопровождается образованием двух новых фаз с той же структурой, но нового химического состава. Такое превращение может происходить без формирования зародышей и известно, как спинадальный распад, протекающий по схеме $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$. При старении одна фаза имеет структуру, совпадающую с исходной структурой, а другая — отличную. Схема его распада $\beta_n \rightarrow \beta + \alpha$. Эвтектоидное превращение характеризуется образованием двух новых фаз, отличающихся от исходной по кристаллографической структуре и химическому составу. Превращение такого типа записывается в виде $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$.

Существуют и другие схемы классификации фазовых превращений в твердом состоянии. Каждая из существующих классификаций обладает как определенными преимуществами, так и недостатками.

2.2. ЗАРОЖДЕНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ

2.2.1. Механизмы распада пересыщенных твердых растворов

Пересыщенный твердый раствор находится в неравновесном состоянии, и со временем из него происходит выделение новых фаз. Они, как правило, отличаются от матрицы химическим составом, а также могут отличаться и кристаллической структурой. Различают два механизма распада пересыщенных растворов: 1) спинадальный распад; 2) механизм образования и роста зародышей новой фазы. Термодинамическое обоснование возможности реализации того или другого типа распада пересыщенного твердого раствора рассмотрено ниже на примере бинарного сплава.

Пусть бинарная система $A-B$, диаграмма состояния которой приведена на рис. 1.81, a , образует непрерывный ряд твердых растворов при высоких температурах и имеет ограниченную растворимость в низкотемпературной области. На диаграмме состояния линия MKN является границей взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии.

Зависимость свободной энергии F α -фазы от состава для данной системы при температуре T_1 представлена на рис. 1.81, б. Она имеет W -образный вид и характеризуется наличием перегибов. Значения составов и температур, для которых $d^2F/dc^2 = 0$, нанесенные на диаграмму состояния, образуют так называемую химическую спиноподаль RKV .

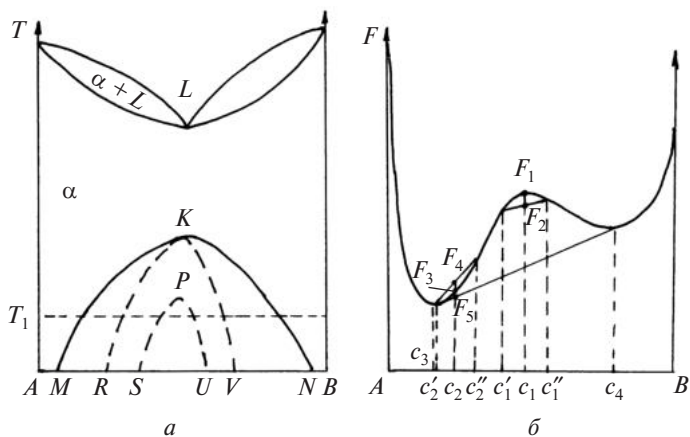


Рис. 1.81. Диаграмма состояния бинарной системы $A-B$ (а) и зависимость свободной энергии α -фазы от состава при температуре T_1 (б)

Пересыщенный твердый раствор состава c_1 при температуре T_1 находится в неустойчивом состоянии. Любая флуктуация состава (например, c'_1 и c''_1) вызывает уменьшение свободной энергии системы, так как $F_2 > F_1$. В этом случае при протекании фазового превращения отсутствует термодинамический барьер. Данное превращение известно как спиноподальный распад и обладает той особенностью, что связано с небольшими флуктуациями по составу и происходит одновременно по всему объему исходной фазы. При заданной температуре спиноподальный распад возможен в той области составов, где выполняется соотношение $d^2F/dc^2 < 0$.

Распад пересыщенного твердого раствора происходит по-другому, если состав сплавов находится в интервале, в котором выполняется неравенство $d^2F/dc^2 > 0$. Например, в сплаве состава c_2 возникшие небольшие флуктуации состава (c'_1 и c''_1) вызывают повышение энергии системы, так как $F_4 > F_3$, а следовательно, они не могут вызвать распад пересыщенного твердого раствора. И только в результате появления больших флуктуаций состава (например, возникновение областей

состава c_3 и c_4) происходит уменьшение свободной энергии ($F_5 < F_3$). В этом случае фазовое превращение сопровождается вначале повышением, а затем снижением свободной энергии, т. е. существует термодинамический барьер для образования участков новой фазы. Таким образом, чтобы распад пересыщенного твердого раствора состава c_2 начался и самопроизвольно протекал, необходимы зародыши новой фазы. Поэтому такой распад пересыщенного твердого раствора называется распадом по механизму образования и роста зародышей.

Процессы распада пересыщенных твердых растворов связаны с перераспределением компонентов за счет диффузионных процессов, характеризующихся коэффициентом диффузии D . Знак коэффициента диффузии D совпадает со знаком величины d^2F/dc^2 . Поэтому спинодальный распад связан с восходящей диффузией ($D < 0$), а механизм образования и роста зародышей обусловлен нормальной диффузией ($D > 0$).

2.2.2. Спинодальный распад

Пересыщенный твердый раствор, находящийся под спинодалью на диаграмме состояния, может испытывать спинодальный распад. Из исходного раствора α образуются два твердых раствора α_1 и α_2 с той же кристаллической решеткой, но с разным химическим составом. Но области двух растворов с разной концентрацией компонентов отличаются плотностью, что вызывает упругие деформации решетки. Появляющаяся упругая энергия вносит положительный вклад в изменение свободной энергии, что не принималось во внимание ранее при термодинамическом рассмотрении спинодального распада. Поэтому появление упругих деформаций приводит к тому, что спинодальный распад начинается при более низких температурах, соответствующих так называемой «когерентной» спинодали SPU на диаграмме состояния (см. рис. 1.81, *a*). При этом величина переохлаждения пересыщенного твердого раствора, необходимая для протекания его распада, может достигать нескольких десятков или даже сотен градусов.

При спинодальном распаде пересыщенного твердого раствора часто образуется модулированная структура (рис. 1.82) с периодическим изменением концентрации c вдоль направления x :

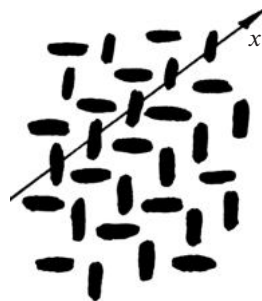


Рис. 1.82. Формирование модулированной структуры при спинодальном распаде

$$c = c_0 + A \cos(\beta x), \quad (1.72)$$

где c_0 — средняя концентрация; $\frac{2\pi}{\beta} = \lambda$ — длина волны изменения концентрации.

Длина волны λ превышает некоторое критическое значение $\lambda_{кр}$, определяемое составом, температурой раствора, временем распада.

В качестве схемы образования модулированной структуры можно принять, что в твердом растворе в результате флуктуации образуется область с повышенной концентрацией легирующего растворенного элемента, окруженная зоной с пониженной его концентрацией (рис. 1.83). Предпочтительное взаимное притяжение атомов одного сорта приводит в следующие моменты к еще большему повышению концентрации растворенного элемента. Атомы, расположенные по внешнему краю обедненной зоны, также испытывают взаимное притяжение и способствуют образованию новой обогащенной области. Концентрация растворенного элемента в зоне, прилегающей к обогащенным областям, понижается. Таким образом, образование модулированной структуры при спиnodальном распаде происходит благодаря восходящей диффузии атомов.

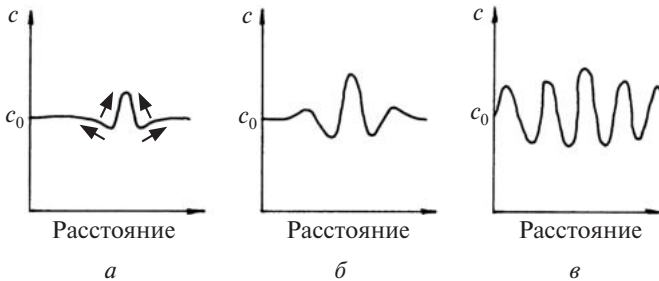


Рис. 1.83. Схема распределения легирующего элемента в твердом растворе на разных стадиях спиnodального распада: $a - t_1$; $б - t_2$; $в - t_3$; $t_1 < t_2 < t_3$

При наличии сильной анизотропии упругих свойств сплав оказывается наиболее неустойчивым к таким флуктуациям состава по определенным кристаллографическим направлениям (например, вдоль направления $\langle 100 \rangle$ для кубических структур), для которых модуль упругости является минимальными.

На начальном этапе спиnodального распада кристаллические решетки фаз плавно переходят друг в друга, межфазные границы явля-

ются когерентными и размытыми. С течением времени распада идет рост амплитуды концентраций и увеличение концентрационной волны. В результате модулированная структура грубеет, теряется когерентность и размытость в межфазных границах.

Как термодинамика, так и механизм спинодального распада обуславливают его гомогенность. При распаде не наблюдается преимущественного расположения выделений той или другой фазы на структурных дефектах (например, границах зерен, дислокациях). Распад идет спонтанно во всем объеме пересыщенного твердого раствора.

Образование высокодисперсной структуры при спинодальном распаде предопределяет его важность для практических целей. Наиболее подробно изучен спинодальный распад систем Cu–Ni–Fe и Cu–Ni–Co, на основе которых разработаны постоянные магниты. Так, в тройной диаграмме состояния системы Cu–Ni–Fe имеется область составов (например, 20 % Ni, 20 % Fe и 60 % Cu), которые являются однофазными при высоких температурах и двухфазными в низкотемпературной области. При этом одна фаза обогащена медью, а другая – никелем и железом. Сплавы подвергают закалке с температур, при которых все его компоненты находятся в однофазном растворе (выше 800 °С), а затем проводят изотермический отжиг при 650 °С. Распад исходной α -фазы происходит в несколько стадий: сначала обнаруживается модулированная структура, затем две тетрагональные фазы и наконец две гексагональные фазы. В результате такой обработки коэрцитивная сила сплава превышает 3000 А/м.

Однако следует помнить, что модулированная структура не всегда возникает при спинодальном распаде. Например, в сплаве Zn – 22 % Al не происходит формирование модулированной структуры при распаде твердого раствора по спинодальному механизму.

2.2.3. Механизм образования и роста зародышей

Образование зародышей новой фазы может быть гомогенным и гетерогенным. При гомогенном зарождении зародыши новой фазы возникают случайным образом в разных местах исходной фазы. Гетерогенное зарождение связано с образованием зародышей новой фазы преимущественно на определенных местах, таких как внешняя поверхность, границы зерен и субзерен, межфазные границы, дислокации, дефекты упаковки и др.

В основе гомогенного и гетерогенного зарождения лежит флуктуационная теория образования зародышей новой фазы, которая вначале была развита для процессов конденсации и кристаллизации. Возника-

ющие флуктуации энергии и состава обусловлены хаотичностью теплового движения; их возникновение в разных участках исходной фазы носит случайный характер.

В обычных условиях, как правило, наблюдается гетерогенное зарождение, при котором зародыши новой фазы формируются преимущественно в определенных местах исходной фазы. Указанные места характеризуются повышенным значением свободной энергии. Вследствие этого размер критического зародыша, а также свободная энергия активации образования критического зародыша при гетерогенном зарождении будут меньше, чем при гомогенном.

Одной из причин, обуславливающих предпочтительное образование зародышей новой фазы на границах зерен, дислокациях и других дефектах, является возникновение сегрегаций растворенных компонентов. Поэтому если новая фаза отличается от исходной повышенным содержанием легирующего компонента, то для возникновения зародышей новой фазы на данных местах необходим меньший уровень флуктуаций по составу.

Кроме того, диффузия растворенных элементов по дефектам (дислокациям, границам зерен, поверхностям) определяется меньшей энергией активации, чем в объеме. Ускоренная диффузия вдоль дефектов способствует диффузионному росту зародышей новой фазы. Особенно это имеет значение при низких температурах, когда диффузия в объеме зерна исходной фазы протекает медленно.

Но следует помнить, что число атомов, которые могут стать центрами зародышей новой фазы, при гетерогенном механизме зарождения значительно меньше, чем при гомогенном. Поэтому изменение скорости зародышеобразования при переходе от гомогенного механизма к гетерогенному определяется не только уменьшением свободных энергий активаций образования критического зародыша и перехода атомов через межфазную границу, но и уменьшением числа мест в единице объема исходной фазы, которые могут стать центрами зародышей новой фазы. Поэтому реализация того или другого механизма зарождения новой фазы будет определяться конкуренцией вышеуказанных двух факторов.

2.2.4. Гомогенный механизм зарождения новой фазы

Гомогенное зарождение новой фазы носит случайный характер, наблюдается в разных местах исходной фазы и не связано с существованием неоднородностей в исходной структуре. Главной движущей силой фазового превращения является разность свободных энергий системы в ее начальном и конечном состояниях.

Рассмотрим фазовое превращение в однокомпонентной системе, например полиморфное превращение металла. На рис. 1.84 приведены зависимости свободных энергий α - и β -фаз от температуры.

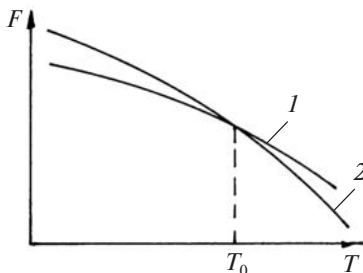


Рис. 1.84. Зависимости свободных энергий α - (1) и β -фазы (2) от температуры

При охлаждении ниже температуры T_0 высокотемпературная β -фаза становится нестабильной и должна превращаться в стабильную α -фазу. Появление зародыша α -фазы приводит к образованию межфазной границы, а также из-за различия плотностей фаз вызывает упругие внутренние деформации вокруг и внутри новой фазы.

Образование зародыша α -фазы из n атомов соответствует изменению свободной энергии ΔF , учитывающему уменьшение объемной энергии, а также появление поверхностной энергии и энергии упругой деформации:

$$\Delta F = n(f_\alpha - f_\beta) + \eta n^{2/3} \gamma + n \Delta f_d, \quad (1.73)$$

где f_α, f_β – свободная энергия, приходящаяся на один атом в α - и β -фазах. Второй член $\eta n^{2/3} \gamma$ учитывает поверхностную энергию, γ – удельная поверхностная энергия, η – геометрический фактор формы зародыша (для шарообразного зародыша $\eta^3 = 36\pi v_\alpha^2$, v_α – атомный объем). Член $n \Delta f_d$ характеризует энергию упругих деформаций, где Δf_d – энергия упругих деформаций в расчете на один атом.

Уравнение (1.73), переписанное в виде

$$\Delta F = -n(f_\beta - f_\alpha - \Delta f_d) + \eta n^{2/3} \gamma, \quad (1.74)$$

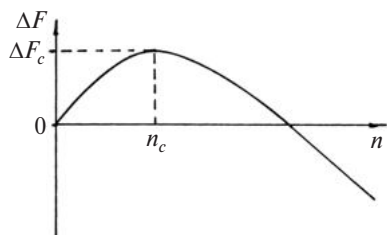


Рис. 1.85. Зависимость изменения свободной энергии при образовании зародыша новой фазы от числа атомов в нем

указывает на то, что фазовое превращение будет протекать, если движущая сила фазового превращения $\Delta f' = f_\beta - f_\alpha - \Delta f_d > 0$.

Зависимость $\Delta F(n)$, представленная на рис. 1.85, имеет максимум, положение которого определяется

из условия $\left. \frac{d(\Delta F)}{dn} \right|_{n_c} = 0$. Расчет пока-

зывает, что число атомов в зародыше n_c ,

при котором изменение свободной энергии принимает максимальное значение:

$$n_c = \left(\frac{2}{3} \frac{\eta\gamma}{\Delta f'} \right)^3. \quad (1.75)$$

Изменение свободной энергии ΔF_c , соответствующее образованию зародыша из n_c атомов:

$$\Delta F_c = \frac{4}{27} \frac{\eta^3 \gamma^3}{(\Delta f')^2}. \quad (1.76)$$

Для шарообразного зародыша, геометрический фактор которого $\eta^3 = 36\pi v_\alpha^2$, величины n_c и ΔF_c имеют следующие значения:

$$n_c = \frac{32\pi v_\alpha^2 \gamma^3}{3(\Delta f')^3} \text{ и } \Delta F_c = \frac{16\pi v_\alpha^2 \gamma^3}{3(\Delta f')^2}. \quad (1.77)$$

Зародыш размера $n < n_c$ термодинамически неустойчив, и он рассасывается. Зародыши размера $n > n_c$ проявляют тенденцию роста, так как их рост сопровождается уменьшением свободной энергии. Следовательно, центрами зарождения новой фазы являются только зародыши, способные к самопроизвольному росту и имеющие размеры не меньше некоторой критической величины n_c .

Величина ΔF_c представляет энергию активации процесса образования критического зародыша, вызванную появлением межфазной поверхности и упругих деформаций. Следовательно, хотя свободная энергия новой фазы меньше, чем у исходной, переход от одной фазы к другой при механизме образования и роста зародыша проходит через промежуточное состояние с повышенным значением свободной энергии.

С увеличением степени переохлаждения ($T_0 - T$) критический размер зародыша и энергия его образования уменьшаются. При незначительных упругих деформациях

$$n_c \sim (T_0 - T)^{-3}, \quad \Delta F_c \sim (T_0 - T)^{-2}. \quad (1.78)$$

Энергия образования критического зародыша выражается через его поверхностную энергию $(\Delta F_s)_c$:

$$\Delta F_c = \frac{1}{3} (\Delta F_s)_c. \quad (1.79)$$

Таким образом, энергия образования критического зародыша равна одной трети его поверхностной энергии; остальные две трети поверхностной энергии и энергия упругих деформаций компенсируются объемной свободной энергией.

Энергия, требуемая для образования критического зародыша, появляется вследствие флуктуаций в группе атомов β -фазы. Такие флуктуации обусловлены хаотичностью теплового движения атомов. Таким образом, критический зародыш новой фазы образуется, если возникает флуктуация в группе атомов не меньше критического размера исходной фазы с уровнем энергии не ниже ΔF_c .

2.2.5. Скорость зародышеобразования

Вероятность образования зародышей критического размера вследствие флуктуаций свободной энергии пропорциональна величине $N_v \exp(-\Delta F_c/kT)$, где N_v — число атомов в единице объема. Критический зародыш новой фазы становится центром только тогда, когда он присоединяет себе новые атомы из исходной фазы. Вероятность присоединения атомов к зародышу пропорциональна множителю $\nu \exp(-\varepsilon_m/kT)$, где ν — характеристическая частота колебаний атомов, ε_m — энергия активации перехода атомов через границу раздела фаз. В случае когерентной границы ε_m практически равна энергии активации процесса самодиффузии, а в случае некогерентной она может соответствовать гораздо более низкой энергии активации диффузии вдоль межфазных границ.

В первом приближении выражение для скорости образования зародышей I_v новой фазы можно записать в виде

$$I_v = N_v \nu \exp(-\varepsilon_m/kT) \exp(-\Delta F_c/kT). \quad (1.80)$$

Более строгие теории показывают, что предэкспоненциальный множитель зависит от энергии образования критического зародыша и температуры. Но точная величина этого множителя и не играет существенной роли, так как из-за сильной зависимости ΔF_c от переохлаждения решающая роль принадлежит экспоненте $\exp(-\Delta F_c/kT)$.

Можно оценить значение скорости зародышеобразования при небольшом переохлаждении. Пусть $N_v = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $\varepsilon_m = 2 \text{ эВ}$, тогда при $T = 1000 \text{ К}$

$$I_v = 10^{36} \exp(-\Delta F_c/kT) \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}. \quad (1.81)$$

Нижним пределом наблюдаемой в нормальных условиях скорости зародышеобразования можно считать величину порядка $10^6 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$

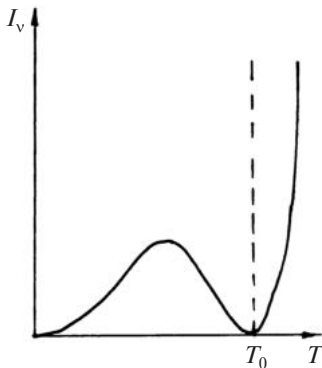


Рис. 1.86. Зависимость скорости зародышеобразования от температуры

(один зародыш образуется за 1 с в объеме 1 см^3). Этому значению I_v соответствует свободная энергия образования критического зародыша $\Delta F_c = 69 kT \approx 6,2 \text{ эВ}$ при 1000 К .

При рассмотрении температурной зависимости I_v необходимо учитывать обе экспоненты. Если превращение протекает при охлаждении, то за счет множителя $\exp(-\Delta F_c/kT)$ величина I_v быстро растет, но затем при дальнейшем охлаждении за счет множителя $\exp(-\Delta \epsilon_m/kT)$ начинает уменьшаться (замедляется процесс диффузии), так как ϵ_m практически не зависит от температуры (рис. 1.86).

Если фазовое превращение происходит при нагреве, то с увеличением температуры растут обе экспоненты и I_v резко увеличивается. По этой причине при фазовых превращениях в твердом состоянии достигаемая степень перегрева значительно меньше степени переохлаждения.

2.2.6. Роль поверхностной энергии и энергии упругих деформаций в образовании зародышей новой фазы

Размер критического зародыша $n_c - \gamma_c/(\Delta f')^3$ и энергия активации образования критического зародыша $\Delta F_c - \gamma^3(\Delta f')^2$ зависят от поверхностной энергии γ и энергии упругих деформаций, дающей вклад в движущую силу фазового превращения. Но энергия упругих деформаций и поверхностная энергия определяют и форму зародышей новой фазы.

Если считать, что имеющий форму эллипсоида вращения зародыш новой α -фазы является некогерентным и энергия упругих деформаций сосредоточена только в матрице, то величина свободной энергии упругих деформаций на один атом α -фазы

$$\Delta f_d(y/R) = \Delta f_d E(y/R), \quad (1.82)$$

где Δf_d — свободная энергия упругих деформаций на один атом α -фазы, имеющей сферическую поверхность; $E(y/R)$ — множитель, зависящий от соотношения полуосей эллипсоида y , R и R . На рис. 1.87 представлена зависимость множителя $E(y/R)$ от величины отношения полуосей

эллипсоида. При $y/R \rightarrow \infty$ $E(y/R) \rightarrow 3/4$, для сферы $y/R = 1$ $E(y/R) = 1$, при $y/R \ll 1$ $E(y/R) \approx \frac{3\pi}{4} \frac{y}{R}$.

Таким образом, благодаря упругой деформации зародыш новой фазы должен по форме приближаться к плоской пластине или игле.

Увеличение степени отклонения формы зародыша от сферической поверхности ведет к увеличению площади поверхности, а следовательно, поверхностной энергии. Поэтому наиболее благоприятной формой зародыша является та, которая обуславливает минимальное значение энергии активации образования критического зародыша. При малых упругих деформациях и большой поверхностной энергии выделения второй фазы имеют форму, близкую к сферической. Если упругие деформации значительны, а величина поверхностной энергии мала, то выделения имеют дискообразную форму.

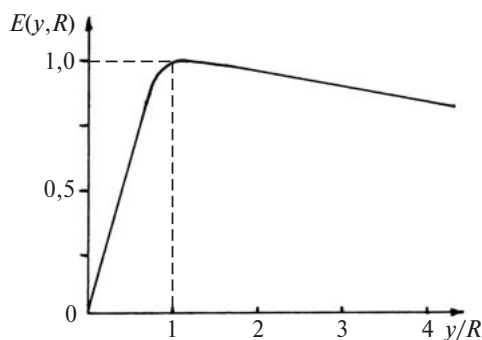


Рис. 1.87. Зависимость множителя $E(y/R)$ от величины отношения полуосей эллипсоида y/R

Форма поверхности полностью и частично когерентных выделений также зависит от соотношения упругой и поверхностной энергии. При малых деформациях форма выделений стремится к сферической, а при больших – к дискообразной или даже к иглообразной.

2.2.7. Зарождение новой фазы на поверхности

Ускорение процесса зарождения новой фазы на структурных дефектах (поверхности, границах зерен, дислокациях и др.) обусловлено наличием поверхности и упругих деформаций, вызывающих уменьшение энергии активации образования критического зародыша и его размеров.

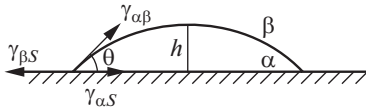


Рис. 1.88. Образование зародыша новой фазы на поверхности

Рассмотрим зарождение новой фазы на поверхности. Исходная β -фаза находится в контакте с твердой поверхностью S . Определим энергию образования критического зародыша α -фазы, который находится в контакте с данной поверхностью. Пусть удельная поверхностная энергия $\gamma_{\alpha\beta}$ границы α - и β -фаз изотропна, тогда зародыш α -фазы будет ограничен участком сферической поверхности радиуса r и участком поверхности S (рис. 1.88).

Изменение свободной энергии при образовании зародыша на поверхности

$$\Delta F^S = \frac{\eta_\alpha r^3}{v_\alpha} (f_\alpha - f_\beta) + r^2 \{ \eta_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} + \eta_{\alpha S} (\gamma_{\alpha S} - \gamma_{\beta S}) \}, \quad (1.83)$$

где $\eta_\alpha r^3$ — объем зародыша; v_α — объем на один атом; $\eta_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} r^2$ — поверхностная энергия на границе α - и β -фаз; $\eta_{\alpha S} (\gamma_{\alpha S} - \gamma_{\beta S}) r^2$ — изменение свободной энергии на S поверхности; $\gamma_{\alpha S}$, $\gamma_{\beta S}$ — удельные поверхностные энергии границ α - и β -фаз с поверхностью S ; η_α , $\eta_{\alpha S}$, $\eta_{\alpha\beta}$ — геометрические факторы зародыша. Предполагается, что энергия упругих деформаций равна нулю.

Энергия образования критического зародыша размера r_c и его размер находится из условия $(\partial(\Delta F^S)/\partial r)_{r_c} = 0$ и равны соответственно

$$r_c = \frac{2 \{ \eta_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} + \eta_{\alpha S} (\gamma_{\alpha S} - \gamma_{\beta S}) \} v_\alpha}{3 \eta_\alpha (f_\beta - f_\alpha)}; \quad (1.84)$$

$$\Delta F_c^S = \frac{4 \{ \eta_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} + \eta_{\alpha S} (\gamma_{\alpha S} - \gamma_{\beta S}) \}^3 v_\alpha^2}{27 \eta_\alpha^2 (f_\beta - f_\alpha)^2}. \quad (1.85)$$

Из условия равновесия на линии контакта трех поверхностей следует

$$\gamma_{\beta S} = \gamma_{\alpha S} + \gamma_{\alpha\beta} \cos \theta, \quad (1.86)$$

где θ — контактный угол, изменяющийся в пределах $[0, 2\pi]$. Поэтому

$$\gamma_{\alpha S} - \gamma_{\beta S} = -\gamma_{\alpha\beta} \cos \theta. \quad (1.87)$$

Выражения (1.84, 1.85) содержат геометрические факторы η_α , $\eta_{\alpha\beta}$ и $\eta_{\alpha s}$, величины которых определяются геометрией зародыша. Так как зародыш ограничен частью сферы радиуса r , то

$$\eta_\alpha = \frac{\pi}{3}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta), \quad \eta_{\alpha\beta} = 2\pi(1 - \cos\theta) \quad \text{и} \quad \eta_{\alpha s} = \pi\sin^2\theta. \quad (1.88)$$

С учетом (1.85, 1.87, 1.88) выражение для свободной энергии активации образования критического зародыша имеет вид

$$\Delta F_c^S = \frac{4\pi \gamma_{\alpha\beta}^3 v_\alpha^2 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{3 (f_\beta - f_\alpha)^2}. \quad (1.89)$$

При гомогенном механизме зарождения новой фазы (в отсутствие упругих деформаций)

$$\Delta F_c = \frac{16\pi}{3} \frac{v_\alpha^2 \gamma_{\alpha\beta}^3}{(f_\beta - f_\alpha)^2}. \quad (1.90)$$

Из сравнения (1.89) и (1.90) следует, что

$$\Delta F_c^S / \Delta F_c = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}. \quad (1.91)$$

Из выражения (1.91) видно, что свободная энергия активации образования критического зародыша на поверхности зависит от θ и не превосходит ΔF_c . Зависимость $\Delta F_c^S(\theta) / \Delta F_c$ представлена на рис. 1.89.

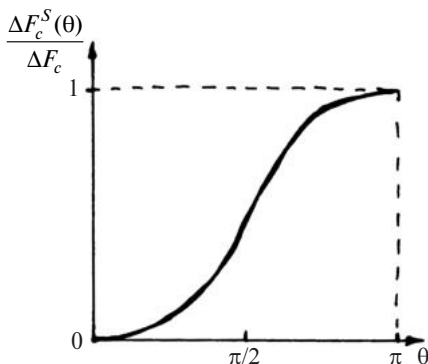


Рис. 1.89. Зависимость энергии активации образования критического зародыша на поверхности от контактного угла

Скорость зародышеобразования на поверхности S в условиях метастабильности β -фазы

$$I_V^S = N_S v \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_c^S}{kT}\right), \quad (1.92)$$

где ε_m — энергия активации миграции атомов через межфазную границу. В отличие от гомогенного зарождения I_V^S пропорциональна числу атомов N_S на поверхности, отнесенных к единице объема. Температурная зависимость скорости зародышеобразования на поверхности аналогична ей же по гомогенному механизму.

2.2.8. Образование зародышей новой фазы на границах зерен

Образование зародышей α -фазы в β -фазе на межзеренных границах связано с уменьшением их площади, что и приводит к понижению свободной энергии активации образования критического зародыша и его размера.

Зародыши новой фазы могут образовываться на различных участках зеренных границ: гранях (стык двух зерен), ребрах (стык трех зерен) и вершинах (стык четырех зерен) (рис. 1.90).

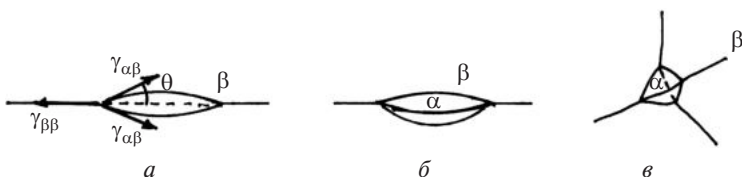


Рис. 1.90. Образование зародышей новой фазы на границах зерен: a — на грани; b — на ребре; v — в вершине

В случае плоской границы двух зерен зародыш имеет форму двояковогнутой сферической линзы (рис. 1.90). Условие равновесия на линии контакта поверхностей имеет вид

$$\gamma_{\beta\beta} = 2\gamma_{\alpha\beta} \cos\theta, \quad (1.93)$$

где $\gamma_{\beta\beta}$ — удельная поверхностная энергия межзеренных границ.

Геометрические факторы имеют следующие значения:

$$\eta_\alpha = \frac{2\pi}{3}(2 - 3\cos\theta), \quad \eta_{\alpha\beta} = 4\pi(1 - \cos\theta), \quad \eta_{\beta\beta} = \pi\sin^2\theta. \quad (1.94)$$

С учетом приведенных выше соотношений расчет показывает, что выражение для свободной энергии активации образования критического зародыша на плоской границе двух зерен имеет вид

$$\Delta F_c^B = \frac{8\pi \gamma_{\alpha\beta}^3 v_\alpha^2 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{3 (f_\beta - f_\alpha)^2}. \quad (1.95)$$

Таким образом, ΔF_c^B отличается от ΔF_c и зависит от контактного угла θ . При этом

$$\Delta F_c^B / \Delta F_c = \frac{1}{2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) = \varphi_B(\theta). \quad (1.96)$$

Зародыш, образовавшийся в стыке трех зерен, т. е. на ребре, имеет форму, ограниченную тремя сферическими поверхностями. В этом случае свободная энергия активации образования критического зародыша ΔF_c^E также отличается от ΔF_c и зависит от контактного угла θ . Отношение данных величин также является функцией контактного угла

$$\Delta F_c^E / \Delta F_c = \varphi_E(\theta). \quad (1.97)$$

Свободная энергия активации образования критического зародыша в вершине зерна ΔF_c^C , где встречаются четыре зерна, зависит также от q и связана с ΔF_c :

$$\Delta F_c^C / \Delta F_c = \varphi_C(\theta). \quad (1.98)$$

Графики зависимостей $\varphi_B(\theta)$, $\varphi_E(\theta)$ и $\varphi_C(\theta)$ приведены на рис. 1.91. При любом θ , не равном $\pi/2$, всегда выполняется соотношение $\Delta F_c^C < \Delta F_c^E < \Delta F_c^B < \Delta F_c$. Кроме того, ΔF_c^C , ΔF_c^E и ΔF_c^B обращаются в нуль при $\cos\theta$, равных $\sqrt{2}/3$, $\sqrt{3}/2$ и 1 соответственно.

При последовательном переходе от гомогенного зарождения на гранях к зарождению на ребрах и в вершинах зерен уменьшается плотность мест для зарождения новой фазы, которая в первом приближении пропорциональна $\left(\frac{\delta}{L}\right)$, $\left(\frac{\delta}{L}\right)^2$ и $\left(\frac{\delta}{L}\right)^3$ соответственно, где δ – толщина межзеренной границы; L – средний размер зерна.

Приближенные выражения для скорости образования зародышей можно представить в виде:

а) на гранях зерна

$$I_v^B = 10^{36} \left(\frac{\delta}{L}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_c^B}{kT}\right) \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}; \quad (1.99)$$

б) на ребрах зерен

$$I_v^E = 10^{36} \left(\frac{\delta}{L} \right)^2 \exp \left(- \frac{\Delta F_c^E}{kT} \right) \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}; \quad (1.100)$$

в) на вершинах зерен

$$I_v^c = 10^{36} \left(\frac{\delta}{L} \right)^3 \exp \left(- \frac{\Delta F_c^c}{kT} \right) \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (1.101)$$

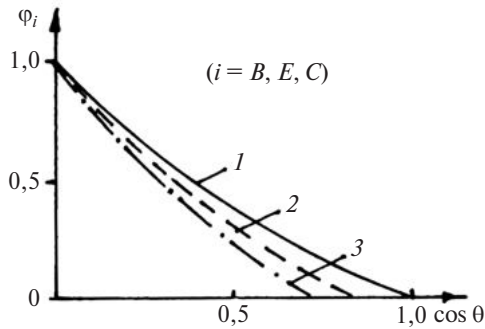


Рис. 1.91. Зависимость функций:
1 — $\varphi_B(\theta)$; 2 — $\varphi_E(\theta)$; 3 — $\varphi_C(\theta)$

Если предположить, что $\delta = 5 \cdot 10^{-8}$ см, $L = 5 \cdot 10^{-2}$ см, то $\left(\frac{\delta}{L} \right) = 10^{-6}$, тогда

$$\begin{aligned} I_v^B &= 10^{30} \exp \left(- \frac{\Delta F_c^B}{kT} \right) \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}, \\ I_v^E &= 10^{24} \exp \left(- \frac{\Delta F_c^E}{kT} \right) \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}, \\ I_v^c &= 10^{18} \exp \left(- \frac{\Delta F_c^c}{kT} \right) \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned} \quad (1.102)$$

Минимальному значению скорости зародышеобразования, равному $10^6 \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, соответствует значение свободной энергии активации образования критического зародыша: на гранях $\Delta F_c^B = 55kT$, на ребрах $\Delta F_c^E = 41kT$ и на вершинах зерен $\Delta F_c^c = 28kT$.

Используя приближенные выражения для скоростей образования зародышей, можно найти условия, при которых наибольший вклад в суммарную скорость зарождения дает тот или иной процесс. С этой

целью удобно ввести параметры $W = \frac{kT}{\Delta F_c} \ln\left(\frac{L}{\delta}\right)$ и $\kappa = \frac{\gamma_{\beta\beta}}{\gamma_{\alpha\beta}} = 2 \cos\theta$.

Тогда в плоскости координат W и κ (рис. 1.92) можно выделить области, в которых преобладает один из возможных механизмов зародышеобразования. Каждая точка на этой плоскости соответствует некоторой скорости образования зародышей, которая определяется как движущей силой $\Delta f'$, так и поверхностной энергией. Линии 1, 2 и 3 позволяют делать вывод о том, какой из механизмов дает наибольший вклад в скорость зародышеобразования.

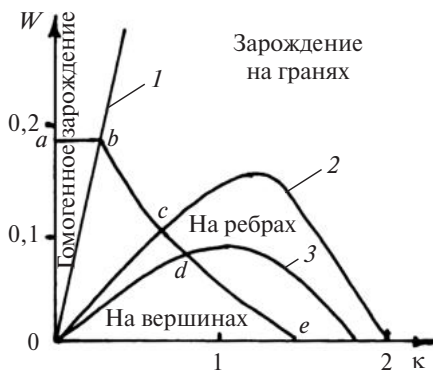


Рис. 1.92. Условия, при которых различные участки вносят наибольший вклад в начальную скорость зародышеобразования новой фазы

На плоскости (W , κ) минимальному значению скорости $I_v^{\min} = 10^6 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, наблюдаемому экспериментально, соответствует линия $abcde$. Точки, расположенные выше этой кривой, соответствуют измеряемым скоростям зародышеобразования.

2.2.9. Зарождение новой фазы на дислокациях и дефектах упаковки

Местами преимущественного зарождения новой фазы могут быть также дислокации, дефекты упаковки. Наличие полей упругих деформаций вокруг дислокаций приводит к уменьшению энергии активации

образования критического зародыша на них ΔF_c^D . Скорость зарождения на дислокациях I_v^D определяется ΔF_c^D и числом N_D атомов на дислокационных линиях в расчете на единицу объема. Можно считать, что в первом приближении

$$I_v^D = N_D v \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_c^D}{kT}\right), \quad (1.103)$$

где ε_m — свободная энергия активации перехода атомов через межфазную границу.

Наличие дефектов упаковки также приводит к изменению структуры кристаллической решетки вблизи дефекта. Так, если в ГЦК-структуре плоскости (111) чередуются в порядке $ABCABC\dots$, то при наличии дефекта упаковки вычитания наблюдается следующее расположение этих же плоскостей — $ABABC\dots$, т. е. наблюдается прослойка гексагональной плотноупакованной структуры. Поэтому если новая фаза имеет структуру, как и область вблизи дефекта упаковки, то она может рассматриваться как зародыш.

Кроме того, образование сегрегаций легирующих элементов на дислокациях и дефектах упаковки способствует зарождению новой фазы, если она отличается от исходной более высоким значением концентрации легирующего элемента.

2.2.10. Образование переходных фаз

При фазовом превращении из исходной фазы часто происходит выделение метастабильных переходных фаз, отличающихся от стабильной или кристаллической структурой, или составом, или и тем, и другим.

Например, в системе $A-B$, диаграмма состояний которой приведена на рис. 1.93, могут существовать, кроме стабильных α - и β -фаз, еще нестабильные β' - и β'' -фазы. β -фаза отличается от β' -фазы кристаллической решеткой, а от β'' -фазы — кристаллической решеткой и химическим составом. На рисунке также представлены зависимости свободных энергий указанных фаз от состава при температуре T_1 .

Значение свободной энергии сплава состава c_0 зависит от стабильности выделений новых фаз. Из рисунка следует, что наибольшим значением свободной энергии $F(\alpha + \beta'')$ характеризуется смесь, содержащая метастабильную β'' -фазу, а наименьшим $F(\alpha + \beta)$ — стабильную β -фазу, т. е. $F(\alpha + \beta'') > F(\alpha + \beta') > F(\alpha + \beta)$, где $F(\alpha + \beta')$ — свободная энергия смеси α - и β' -фаз.

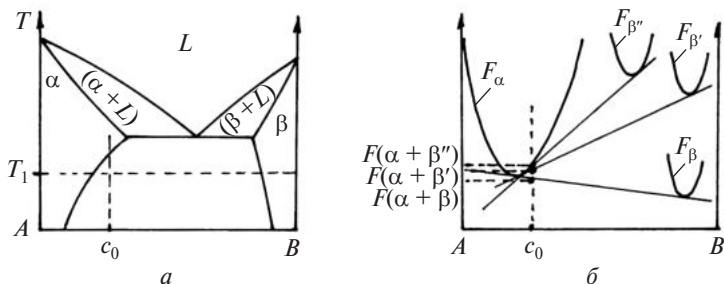


Рис. 1.93. Диаграмма состояний бинарной системы $A-B$ (а) и зависимость свободной энергии от состава для различных фаз при температуре T_1 (б)

При образовании выделений второй фазы также необходимо учитывать изменение поверхностной энергии. Для переходных фаз характерно почти полное соответствие их кристаллических решеток с решеткой исходной фазы. Поэтому межфазные границы переходных и исходных фаз являются когерентными или полукogerентными и характеризуются низкими значениями поверхностной энергии.

Свободная энергия активации образования критического зародыша определяется конкурирующими факторами: движущей силой и поверхностной энергией. Поэтому в рассматриваемом сплаве будет происходить образование зародышей той фазы, для которой необходима наименьшая свободная энергия активации. Таким образом, последовательность выделения фаз регулируется не достигаемым уровнем свободной энергии, а величиной энергетического барьера образования критического зародыша.

Появлению переходной фазы может способствовать и концентрационный фактор, когда стабильная фаза резко отличается от исходной по химическому составу. В этом случае для зарождения переходной фазы необходимы меньшие флуктуации по химическому составу.

2.3. РОСТ НОВОЙ ФАЗЫ

2.3.1. Механизмы роста новой фазы

Различают два механизма роста новой фазы, благодаря которым некогерентная граница кристалла может перемещаться в направлении, перпендикулярном самой себе, – непрерывный и ступенчатый. В первом из них атомы способны пересекать поверхность раздела фаз

и присоединяться к новой фазе одновременно во всех точках поверхности раздела. Во втором случае поверхность раздела содержит ступеньки атомного масштаба и атомы из одной фазы в другую переходят только на этих ступеньках. Следовательно, поверхность раздела перемещается за счет бокового движения ступенек.

Реализация непрерывного или ступенчатого механизмов роста новой фазы зависит от величины движущей силы фазового превращения и от структуры межфазной границы. При высоких значениях движущей силы фазового превращения и большой размытости границ раздела фаз наблюдается непрерывный механизм роста новой фазы. Если межфазная граница резкая, а движущая сила фазового превращения небольшая, то рост новой фазы осуществляется ступенчатым механизмом.

Рост новой фазы связан с подводом и отводом компонентов от выделения новой фазы, а также с переходом атомов через межфазную границу. Скорость роста новой фазы определяется наиболее медленным фактором.

2.3.2. Рост новой фазы, контролируемый атомными процессами на межфазной границе

Пусть рост новой α -фазы происходит за счет исходной метастабильной β -фазы непрерывным механизмом, контролируемым процессами в непосредственной близости к межфазной границе. Предполагается, что при этом изменение объема пренебрежимо мало, а также не наблюдается изменения химического состава фаз.

Зависимость свободной энергии атома вблизи межфазной границы представлена на рис. 1.94. Энергия активации ε_m перехода атома из β -фазы в α -фазу превосходит энергию активации обратного перехода на величину движущей силы $\Delta f = f_\beta - f_\alpha$ фазового превращения.

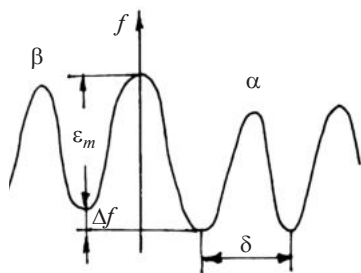


Рис. 1.94. Зависимость свободной энергии атома вблизи межфазной границы

В предположении, что атомы колеблются с одинаковой частотой ν в обеих фазах, выражения для частоты переходов атомов из β -фазы в α -фазу и обратно могут быть записаны в виде

$\nu \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right)$ и $\nu \exp\left(-\frac{\varepsilon_m + \Delta f}{kT}\right)$ соответственно.

Если расстояние, проходимое атомами при пересечении границы раздела, равно δ , то скорость движения Y межфазной границы

$$Y = \delta v \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) - \delta v \exp\left(-\frac{\varepsilon_m + \Delta f}{kT}\right). \quad (1.104)$$

При малых значениях движущей силы ($\Delta f \ll kT$)

$$Y = \left(\frac{\delta v}{k}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \frac{\Delta f}{T}. \quad (1.105)$$

Таким образом, скорость роста пропорциональна разности свободных энергий на один атом. Полученное выражение справедливо для плоской межфазной границы.

Кривизна поверхности межфазной границы влияет на скорость роста новой фазы. При перемещении сферического участка поверхности с площадью s и радиусом кривизны r вдоль своей нормали на расстояние dr (рис. 1.95) изменение свободной энергии

$$dF = -\frac{sdr\Delta f}{v_\alpha} + \gamma ds. \quad (1.106)$$

Но $ds = \frac{2sdr}{r}$. Тогда

$$dF = -sdr \left[\left(\frac{\Delta f}{v_\alpha}\right) - \frac{2\gamma}{r} \right]. \quad (1.107)$$

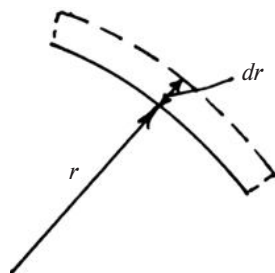


Рис. 1.95. К учету кривизны межфазной поверхности на рост выделения новой фазы

Скорость необратимого изменения энтропии $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{необр}}$, отнесенная к единице площади ($s = 1$), для рассматриваемого процесса

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{необр}} = -\frac{dG}{Tdt} \approx -\frac{dF}{Tdt} = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta f}{v_\alpha} - \frac{2\gamma}{r}\right) Y, \quad (1.108)$$

где $Y = \frac{dr}{dt}$ – скорость перемещения межфазной границы.

Согласно термодинамике необратимых процессов Онзагера выражение для $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{необр}}$ можно рассматривать как произведение силы

$\frac{1}{T} \left(\frac{\Delta f}{v_\alpha} - \frac{2\gamma}{r} \right)$ и соответствующего потока Y , между которыми существует соотношение

$$Y = \frac{C}{T} \left(\frac{\Delta f}{v_\alpha} - \frac{2\gamma}{r} \right), \quad (1.109)$$

где c – коэффициент, определяемый структурой системы. Из полученного выражения следует, что кривизна поверхности влияет на рост новой фазы при малых r .

2.3.3. Рост новой фазы, контролируемый диффузией

Рост новой фазы, отличающейся химическим составом от исходной метастабильной фазы, связан с диффузионным перераспределением компонентов. Пусть в α -фазе состава c_m образуется сферическая частица β -фазы состава c_β (рис. 1.96). Ее радиус равен R .

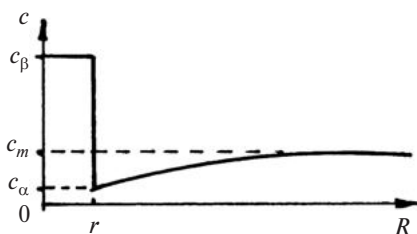


Рис. 1.96. Распределение концентрации растворенного элемента при росте новой фазы, контролируемом диффузией

Так как скорость роста частиц контролируется диффузией, то в непосредственной близости от поверхности раздела фаз концентрация растворенного элемента в исходной фазе близка к равновесной c_α .

Диффузионный поток через поверхность раздела фаз за время dt равен

$$4\pi R^2 D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R dt. \quad (1.110)$$

С другой стороны, если поверхность раздела за данное время перемещается на расстояние dr , то для этого необходимо избыточное число атомов растворенного компонента:

$$4\pi R^2 (c_\beta - c_\alpha) dr. \quad (1.111)$$

На основании баланса вещества

$$4\pi R^2 D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R dt = 4\pi R^2 (c_\beta - c_\alpha) dr. \quad (1.112)$$

Отсюда выражение для скорости роста

$$Y = \frac{dr}{dt} = \frac{D}{c_\beta - c_\alpha} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R. \quad (1.113)$$

Таким образом, скорость роста новой фазы зависит от коэффициента диффузии, градиента концентрации и разности концентраций растворенного элемента в исходной и новой фазах.

По мере роста частицы диффузионное перераспределение компонентов захватывает все более отдаленные области, что ведет к уменьшению $\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R$ и скорости роста. Учет зависимости $Y(t)$ при решении второго уравнения Фика показал, что изменение размера частицы со временем происходит по закону

$$R(t) = a(Dt)^{1/2}, \quad (1.114)$$

где a — величина, зависящая от величин c_α , c_m , c_β .

2.3.4. Рост двухфазных пластинчатых систем

При так называемых прерывистых превращениях наблюдается образование колоний или ячеек (рис. 1.97), состоящих из двух фаз, выделения одной из них имеют вид вытянутых пластин.

Для прерывистых превращений характерно, что средний состав колоний совпадает с составом непрерывной матрицы. Состав исходной фазы остается практически однородным, кроме окрестности границы вблизи колоний. На границе в узкой зоне (рис. 1.98) происходит резкое изменение концентрации — от исходной c_γ в матрице

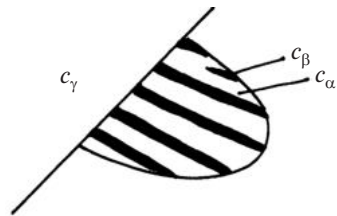


Рис. 1.97. Схема микроструктуры, образующейся при прерывистом превращении

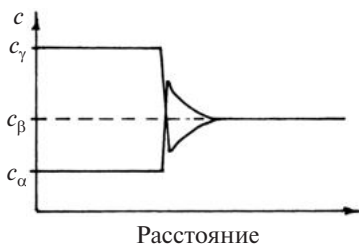


Рис. 1.98. Распределение концентрации растворенного элемента при прерывистом превращении

до концентраций c_α и c_β в новых образовавшихся фазах колонии. Поэтому превращение и называется прерывистым.

В одной колонии все кристаллы одной фазы примерно параллельны и имеют одну и ту же кристаллографическую ориентацию. Толщина пластин в зависимости от условий фазового превращения достигает нескольких десятых долей микрона. Колонии зарождаются на границах зерен, некогерентных двойников и субзерен и растут

в одну сторону от границы. Граница колонии и исходной фазы некогерентная и имеет форму, близкую к сферической. Межфазная граница между пластинками некогерентная.

К прерывистым превращениям относят эвтектоидное превращение и ячеистый распад. При эвтектоидном превращении, связанном с полиморфным превращением основного компонента, исходная γ -фаза распадается на две другие α - и β -фазы, т. е. превращение происходит по схеме $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$. Новые фазы отличаются от исходной кристаллической решеткой и химическим составом. Пример эвтектоидного превращения — распад переохлажденного аустенита на цементит и феррит. При ячеистом распаде пересыщенный твердый раствор выделяет новую β -фазу, и реакцию такого распада можно записать в виде схемы $\alpha_n \rightarrow \alpha + \beta$. Пластинки α -фазы имеют ту же кристаллическую структуру, что и исходная фаза, но другую ориентировку и состав. Ячеистый распад наблюдается, например, в сплавах Al—Zn, Pb—Sn, сплавах кобальта.

Процесс роста ячеек сложен и определяется многими факторами. Например, объемной диффузией и диффузией по границам ячеек, распределением компонентов, температурой, составом образующих фаз и т. д. При росте колонии объем исходной фазы, граничащей с одной фазой колонии, обеднен растворимым элементом, а граничащей с другой фазой — обогащен им. Вдоль фронта колонии в исходной фазе создаются градиенты концентрации растворенного элемента. Диффузия по объему исходной фазы или по границе переносит атомы вдоль фронта колонии.

Пути диффузии зависят от расстояния между пластинами в колонии. Уменьшение путей диффузии приводит к более равновесному распределению компонентов в фазах колонии, что обеспечивает значи-

тельное уменьшение свободной химической энергии. Но уменьшение расстояния между пластинами приводит к увеличению числа пластин, а следовательно, к возрастанию поверхностной энергии. Из-за конкуренции вышеуказанных факторов устанавливается такое расстояние между пластинами, при котором наблюдается максимальная скорость движения фронта ячейки.

2.3.5. Растворение выделений второй фазы

Если сплав состава c_0 (рис. 1.99), состоящий при температуре T_0 из α -фазы состава c_m и выделений β -фазы состава c_β , нагреть до температуры T_1 , находящейся выше линии предельной растворимости, то будет происходить растворение кристаллов β -фазы в α -фазе. Во время растворения выделений β -фазы концентрация растворенного компонента в дальних областях α -фазы увеличивается, а на участках, непосредственно примыкающих к выделению, уменьшается. Вид концентрационных кривых при растворении избыточной фазы в различные моменты времени t_0 , t_1 и t_2 ($t_0 < t_1 < t_2$) представлен на рисунке, где значения c_m и c_α определяются приведенной диаграммой состояний.

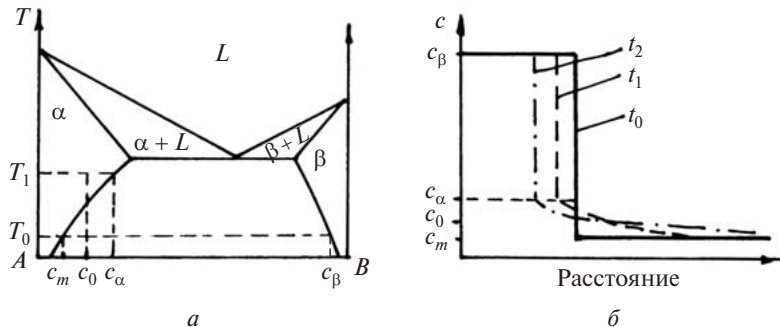


Рис. 1.99. Диаграмма состояний бинарной системы (а) и распределение концентрации элемента В при растворении частиц β -фазы (б)

В большинстве случаев процессы растворения контролируются диффузионными процессами. Процесс растворения частиц зависит от их размеров и формы. Мелкие выделения растворяются быстрее крупных. Выделения с плоской межфазной границей растворяются медленнее частиц со сферической поверхностью раздела.

2.4. КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

2.4.1. Кинетическая кривая

Кинетика фазовых превращений в твердом состоянии определяется скоростью зарождения центров превращения I_v и их скоростью роста U . Кинетика фазового превращения при определенном переохлаждении (или перегреве) изображается кинетической кривой $\xi(t)$, которая по-

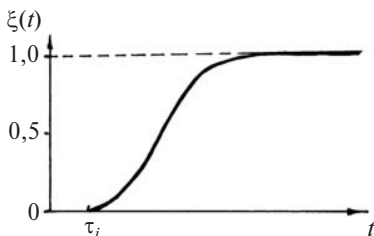


Рис. 1.100. Кинетическая кривая фазового превращения

казывает зависимость доли объема исходной фазы, испытавшей фазовое превращение, от времени t (рис. 1.100).

В начальный период, называемый инкубационным τ_i , превращение не наблюдается. До момента времени τ_i количество образовавшихся кристаллов новой фазы настолько мало, что превращение не фиксируется обычными методами исследования.

Низкая скорость фазового превращения в начальный момент объясняется небольшим числом образовавшихся центров новой фазы и малой площадью межфазной поверхности. В последующие моменты увеличение числа центров новой фазы и площади поверхности межфазной границы обуславливает увеличение объемной скорости фазового превращения. Последующее замедление процесса объясняется соприкосновением растущих кристаллов новой фазы, что приводит к уменьшению площади поверхности фронта фазового превращения. Максимальная скорость превращения наступает при $\xi \approx 0,5$.

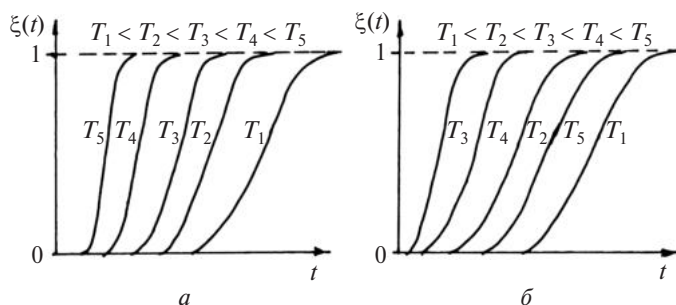


Рис. 1.101. Кинетические кривые фазового превращения, протекающего при перегреве (а) и переохлаждении (б)

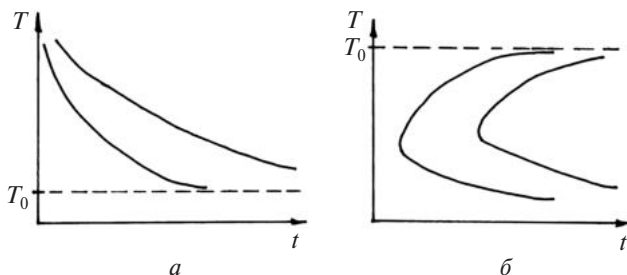


Рис. 1.102. Диаграммы изотермического превращения при перегреве (а) и переохлаждении (б)

Кинетические кривые фазового превращения при различных степенях переохлаждения и перегрева представлены на рис. 1.101. Если с увеличением степени перегрева кривые $\xi(t)$ постепенно приближаются к оси ординат, то при увеличении степени переохлаждения сначала они приближаются к оси 0ξ , а затем удаляются от нее. Такое расположение кривых $\xi(t)$ объясняется тем, что в первом случае с увеличением степени перегрева диффузионная подвижность атомов возрастает, а во втором случае при увеличении степени переохлаждения уменьшается. На рис. 1.102 приведены диаграммы изотермического превращения при перегреве и переохлаждении.

2.4.2. Формальное описание кинетики фазовых превращений

Пусть фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ характеризуется скоростью зародышеобразования I_v и скоростью роста новой фазы Y . Если к моменту времени τ непревращенный объем равен V_β , то за интервал времени $(\tau, \tau + d\tau)$ образуется $I_v V_\beta d\tau$ зародышей новой фазы. На начальной стадии превращения, когда $V_\alpha \ll V_\beta \approx V$, зародыши находятся далеко друг от друга и взаимодействие между соседними областями пренебрежимо мало. Тогда превращенный объем, образующийся за счет роста областей, зародившихся в интервале времени $(\tau, \tau + d\tau)$, к моменту времени t

$$dV(\tau, t) = \frac{4\pi}{3} V I_v Y^3 (t - \tau)^3 d\tau. \quad (1.115)$$

А весь объем новой фазы к моменту времени t

$$V_\alpha = \frac{4\pi}{3} V \int_0^t I_v Y^3 (t - \tau)^3 d\tau. \quad (1.116)$$

Если считать, что $I_v = \text{const}$ и $Y = \text{const}$, то

$$\xi(t) = \frac{V_\alpha}{V} = \frac{\pi}{3} I_v Y^3 t^4, \quad (1.117)$$

т. е. скорость фазовых превращений быстро растет со временем. Полученное уравнение описывает начальный этап фазового превращения.

Более точное описание кинетики фазового превращения требует учета столкновений растущих областей новой фазы. Две сталкивающиеся области образуют общую границу, на которой рост прекращается, хотя в остальных направлениях он продолжается. Подобная задача вначале была решена советским ученым А. Н. Колмогоровым для процессов кристаллизации с помощью теории вероятностей, а затем Джонсоном и Мейлом, а также Авраами для фазовых превращений в твердом состоянии.

Под продолженным объемом понимается

$$V_{cl} = \frac{4\pi}{3} Y^3 V \int_0^t I_v (t - \tau)^3 d\tau, \quad (1.118)$$

и он превышает реальный объем V_α по следующим причинам:

1) в продолженный объем входят зародыши α -фазы, которые могли бы зародиться в некоторых частях системы, если бы эти части еще не превратились в α -фазу;

2) все области α -фазы рассматриваются без учета существования друг друга. В результате некоторые объемы α -фазы учитываются несколько раз.

Пусть к моменту времени t доля непревращенного объема равна $1 - \frac{V_\alpha}{V}$. В течение последующего времени dt продолженный объем α -фазы увеличивается на dV_{cl} , а реальный — на dV_α . Тогда часть продолженного объема $\left(1 - \frac{V_\alpha}{V}\right) dV_{cl}$ лежит в объеме, не превращенном к моменту t , и будет совпадать с dV_α :

$$dV_\alpha = \left(1 - \frac{V_\alpha}{V}\right) dV_{cl}. \quad (1.119)$$

После интегрирования выражения для V_{cl} имеет вид

$$V_{cl} = -V \ln \left(1 - \frac{V_\alpha}{V}\right). \quad (1.120)$$

Приравнивая два выражения для продолженного объема, имеем

$$\xi(t) = \frac{V_\alpha}{V} = 1 - \exp \left[-\frac{4\pi}{3} Y^3 V \int_0^t I_v(t-\tau) d\tau \right]. \quad (1.121)$$

Если $I_v = \text{const}$, то

$$\xi(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{\pi Y^3 I_v t^4}{3} \right\}. \quad (1.122)$$

В другом предельном случае, когда все имеющиеся зародыши исчезают в первоначальный момент,

$$\xi(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} N_v Y^3 t^3 \right\}, \quad (1.123)$$

где N_v – число зародышей в единице объема.

Промежуточные случаи описываются уравнением

$$\xi(t) = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1.124)$$

где $3 < n < 4$. Последнее уравнение используется при анализе экспериментальных данных. В последнее время оно называется уравнением Авраами – Колмогорова.

2.4.3. Кинетика фазового превращения в пересыщенных твердых растворах

При описании кинетики фазового превращения в пересыщенном твердом растворе, когда скорость роста частиц новой фазы лимитируется диффузией, необходимо учитывать параболическую зависимость размера частиц от времени.

Описание кинетики распада пересыщенного твердого раствора характеризуется величиной $\xi(t)$, равной $\frac{V_\beta(t)}{V_\beta}$, т. е.

$$\xi(t) = \frac{V_\beta(t)}{V_\beta}, \quad (1.125)$$

где V_β – равновесный объем β -фазы; $V_\beta(t)$ – объем β -фазы, занимаемый к моменту времени t .

Объем твердого раствора V и объем V_β связаны соотношением

$$\frac{V}{V_\beta} = \frac{c_\beta - c_\alpha}{c_m - c_\alpha}, \quad (1.126)$$

где c_m , c_α и c_β – концентрации компонента в исходной фазе и равновесных фазах (α - и β -фазах соответственно).

С учетом (1.126) доля превращенного объема β -фазы может быть записана в виде

$$\xi(t) = \frac{V_\beta(t)}{V} \frac{c_\beta - c_\alpha}{c_m - c_\alpha}. \quad (1.27)$$

Если в системе имеется N зародышей в единице объема, которые начинают расти одновременно, то без учета их столкновений объемная доля второй фазы к моменту времени t

$$\xi(t) = \frac{4\pi}{3} a^3 N \frac{c_\beta - c_\alpha}{c_m - c_\alpha} D^{3/2} t^{3/2}. \quad (1.128)$$

При росте частиц второй фазы необходимо учитывать столкновения (перекрывтия) объемов, в которые поступают атомы растворенного компонента. Кинетика распада пересыщенного твердого раствора может быть приближенно описана уравнением Авраами – Колмогорова

$$\xi(t) = 1 - \exp(-kt^n). \quad (1.129)$$

Величина показателя n в экспоненциальной зависимости кинетики фазового превращения определяется механизмом распада пересыщенного твердого раствора. Так, при постоянной скорости зарождения $n = 2,5$ если скорость зарождения возрастает или убывает, то $n > 2,5$ или $n < 2,5$ соответственно. При нулевой скорости зарождения (зародыши выделяющейся фазы начинают расти одновременно) $n = 1,5$. На величину показателя n влияют форма растущих частиц, дефекты кристаллической решетки.

2.5. ДИСПЕРСНЫЕ СТРУКТУРЫ

2.5.1. Уравнение Гиббса – Томсона

Наличие дисперсных выделений второй фазы определяет многие механические и физические свойства материалов. Системы, содержащие дисперсные выделения, характеризуются повышенным значением

свободной энергии благодаря наличию межфазных границ. Для некоторых сплавов свободная энергия границ выделений может составлять более 1 % по отношению к изменению свободной энергии при данном фазовом превращении.

Повышенное значение свободной энергии дисперсных частиц приводит к изменению предела растворимости, что можно проиллюстрировать с помощью графика зависимости свободной энергии от состава (рис. 1.103). Кривая зависимости свободной энергии $F_\beta(r)$ дисперсной β -фазы лежит выше кривой зависимости F_β для крупнодисперсных частиц.

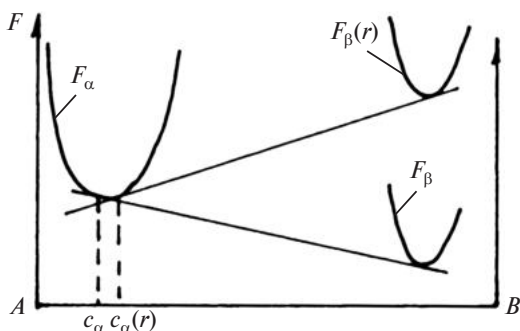


Рис. 1.103. Зависимость свободной энергии от состава α -фазы и β -фазы, выделения которой являются крупными и мелкими

Приведенные касательные к кривым свободной энергии показывают, что $c_\alpha < c_\alpha(r)$, т. е. уменьшение размеров дисперсных выделений приводит к увеличению предела растворимости легирующего компонента в матрице.

Изменение равновесной растворимости зависит от поверхностной энергии межфазной границы γ , размера выделений, температуры. Когда α -фаза и β -фаза представляют собой почти чистые элементы, то при наличии сферических дисперсных выделений радиуса r

$$c_\alpha(r) = c_\alpha(\infty) \left(1 + \frac{2\gamma v_\alpha}{kTr} \right), \quad (1.130)$$

где $c_\alpha(\infty)$ — растворимость второго компонента в матрице при наличии выделений с плоской межфазной границей; v_α — атомный объем.

2.5.2. Коалесценция

При одном и том же объеме выделений второй фазы с увеличением размера площадь межфазной границы уменьшается, что приводит к уменьшению поверхностной энергии системы. Процесс укрупнения дисперсных выделений второй фазы, диспергированных в твердой матрице, называется коалесценцией. Движущей силой коалесценции является уменьшение свободной энергии системы.

Коалесценция обусловлена процессами диффузии компонентов системы и переходом атомов через межфазную границу. В большинстве случаев процесс укрупнения выделений второй фазы контролируется диффузией атомов.

Если коалесценция контролируется диффузией, то концентрация растворенного элемента в матрице вблизи каждой частицы второй фазы будет соответствовать его равновесной растворимости, определяемой уравнением (1.130). Таким образом, концентрация растворенного элемента в объеме матрицы, находящейся в равновесии с мелкими выделениями, будет больше, чем с крупными выделениями. Распределение растворенного элемента в матрице вблизи выделений второй фазы показано на рис. 1.104.

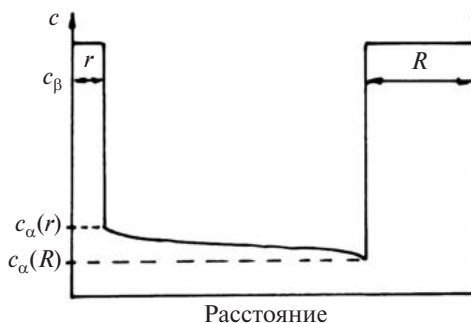


Рис. 1.104. Распределение растворенного элемента в матрице вблизи мелких и крупных выделений второй фазы

Градиент концентрации растворенного элемента вызовет диффузионный поток растворенных атомов от выделений с малым радиусом к выделениям с большим радиусом. Сохранение равновесных концентраций растворенного элемента в областях матрицы, прилегающих к дисперсным выделениям второй фазы, происходит за счет растворения мелких и роста крупных частиц.

Скорость роста или растворения частиц второй фазы зависит от их размера. На рис. 1.105 представлен график скорости $\frac{dr}{dt}$ в зависимости от их радиуса для случая, когда процесс коалесценции контролируется объемной диффузией. Из него следует: 1) частицы радиусом меньше среднего радиуса \bar{r} растворяются, так как $\frac{dr}{dt} < 0$; 2) частицы, радиус которых больше \bar{r} , растут ($\frac{dr}{dt} > 0$); 3) максимальная скорость роста наблюдается для частиц, радиус которых в два раза больше среднего радиуса. Установлено, что по мере развития коалесценции скорость роста всех частиц уменьшается. Расчеты показали, что средний радиус дисперсных частиц изменяется со временем по закону $\bar{r}^3 \sim t$.

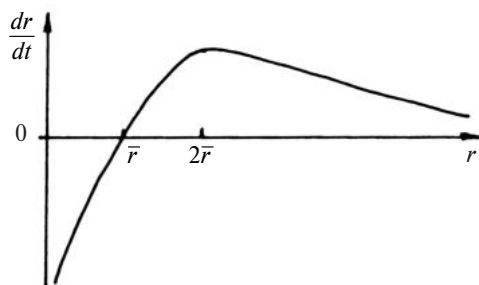


Рис. 1.105. Скорость роста частиц в зависимости от их радиуса

Если дисперсные выделения второй фазы находятся на межзеренных границах, то их коалесценция при условии доминирования зернограницной диффузии подчиняется закону $\bar{r}^4 \sim t$.

В условиях, когда коалесценция определяется переходом атомов через межфазную границу, изменение среднего радиуса частиц со временем происходит по закону $\bar{r}^2 \sim t$.

Некоторые металлические системы, содержащие дисперсные выделения, не склонны к коалесценции даже в течение длительных выдержек при высоких температурах. Например, в сплаве железа, содержащем от 5 до 9 % Al, образуется упорядоченное расположение когерентных дисперсных частиц Fe_3Al , размер которых меньше 200 Å. Наблюдается как бы коллоидное равновесие дисперсных частиц, причины такого состояния не выяснены.

2.5.3. Сфероидизация

Поверхностная энергия межфазных границ уменьшается при переходе неравноосной формы (в виде пластин, игл) выделений второй фазы в более равноосную, например сферическую. Самопроизвольное превращение неравноосных кристаллов в более равноосные называется сфероидизацией.

Пусть исходная α -фаза содержит неравноосные выделения β -фазы. Согласно формуле (1.130) равновесная концентрация растворенного

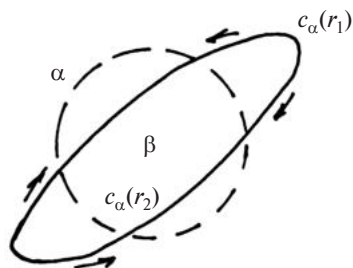


Рис. 1.106. Сфероидизация выделений β -фазы

элемента в объемах матрицы, прилегающих к межфазной границе, возрастает с уменьшением радиуса кривизны, т. е. $c_\alpha(r_1) > c_\alpha(r_2)$ при $r_1 < r_2$ (рис. 1.106). Из-за градиента концентрации растворенного атома в матрице возникают диффузионные потоки компонентов.

Объем матрицы, прилегающей к межфазной границе с малым радиусом кривизны, обедняется растворенным элементом. Сохранение равновесной концентрации растворенного атома в матрице происходит за счет растворения прилегающего объема выделения второй фазы. Соответственно, объемы матрицы, находящиеся около более плоской межфазной границы, пересыщены растворенным элементом, что приводит к выделению второй фазы. В результате диффузионных процессов и переходов атомов через межфазную границу при растворении и росте выделений β -фазы происходит сфероидизация частиц. С увеличением температуры сфероидизация ускоряется.

Выделения второй фазы могут приобретать равноосную форму и путем деления пластин или игл на несколько частиц. Важная роль при делении принадлежит дефектам кристаллической решетки (границам зерен, субзерен, скоплениям дислокаций) матрицы и второй фазы.

2.5.4. Гомогенизация

При средних скоростях охлаждения в процессе кристаллизации вследствие подавления диффузии в твердой фазе возникает химическая неоднородность внутри зерен твердого раствора, а в системах эвтектического и перитектического типа, кроме того, могут образовываться избыточные неравновесные фазы. Данное явление называется ден-

дритной ликвацией, а образующаяся структура — дендритной. Схема дендритной структуры и распределение легирующего элемента в кристаллите приведены на рис. 1.107.

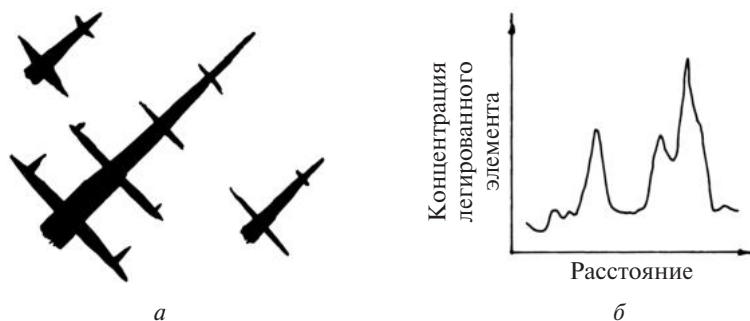


Рис. 1.107. Схема дендритной структуры (а) и распределение легирующего элемента (б) в кристаллите при наличии дендритной структуры

Для устранения последствий дендритной ликвации сплав подвергается гомогенизации (или гомогенизационному отжигу). В однофазных сплавах основным процессом при гомогенизации является выравнивание химического состава внутри зерен твердого раствора. Гомогенизация сплавов, содержащих избыточную неравновесную фазу, состоит как в выравнивании химического состава внутри зерен твердого раствора, так и растворении избыточных неравновесных фаз.

В основе гомогенизации лежит диффузия химических элементов. Так как коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры, то интенсивность протекания гомогенизации возрастает с повышением температуры. Выравнивание химического состава приводит к уменьшению градиента концентрации химических элементов, что обуславливает замедление гомогенизации, т. е. гомогенизация идет наиболее интенсивно в начальный период отжига.

Гомогенизацию проводят при высоких температурах порядка $0,90-0,95 T_m$ (T_m — абсолютная температура плавления), но ниже точки солидуса сплава. Продолжительность выдержек при гомогенизации находится в пределах от нескольких часов до нескольких десятков часов и зависит от температуры, химического состава и микроструктуры сплава. Уменьшение размера частиц избыточной фазы и дендритной ячейки основной фазы приводит к уменьшению времени гомогенизации.

2.5.5. Гетерогенизация

Гетерогенизация – создание структуры, состоящей из различных по физическим свойствам или химическому составу частей (областей, фаз). Гетерогенная структура может формироваться в процессе кристаллизации, при термической обработке, а также при синтезе материалов, например методами порошковой металлургии.

При литье или закалке может образовываться однофазный многокомпонентный сплав, представляющий пересыщенный твердый раствор. Такая система находится в термически неустойчивом состоянии, и из нее будет происходить выделение стабильных фаз с различным химическим составом, т. е. наблюдается гетерогенизация. Формирующаяся гетерогенная структура определяется не только химическим составом, температурой, но и дефектами кристаллического строения (границами зерен, двойниками, линиями сдвигов), вблизи которых происходит зарождение новых фаз.

2.6. УПОРЯДОЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

2.6.1. Упорядочение в сплавах системы Cu–Au

Впервые явление упорядочения твердых растворов обнаружено при исследовании сплавов системы Cu–Au группой русских исследователей во главе с Н. С. Курнаковым. В дальнейшем это явление было обнаружено и в сплавах других систем.

Диаграмма состояния системы Cu–Au приведена на рис. 1.108. Из нее видно, что при высоких температурах образуется непрерывный ряд твердых растворов. Исследование механических и физических

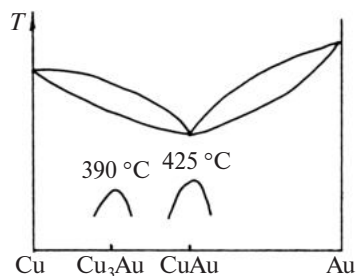


Рис. 1.108. Диаграмма состояния системы Cu–Au

свойств сплавов системы Cu–Au при более низких температурах указывало на существование в них превращений. Например, на рис. 1.109 приведены зависимости удельного электросопротивления закаленных и отожженных сплавов от состава. Зависимость удельного электросопротивления для закаленных сплавов характеризуется одним максимумом, что характерно для непрерывного ряда твердых растворов. Аналогичная зависимость для отожженных

сплавов характеризуется резкими минимумами, наблюдаемыми для сплавов Cu_3Au и CuAu . По-разному ведут себя температурные зависимости $\rho(T)$ закаленного и отожженного сплава Cu_3Au при нагреве. Удельное электросопротивление закаленного сплава линейно зависит от температуры, а отожженного сплава растет значительно быстрее. При температуре $T_K = 390^\circ\text{C}$ их величины совпадают.

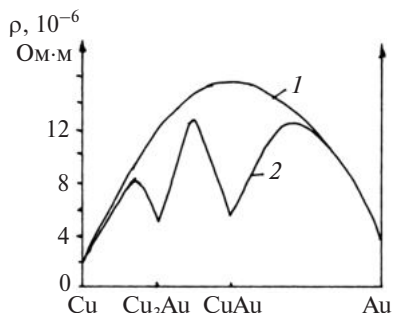


Рис. 1.109. Удельное электросопротивление сплавов $\text{Cu}-\text{Au}$ в закаленном (1) и отожженном (2) состояниях

Исследования сплавов системы $\text{Cu}-\text{Au}$ методами физико-химического анализа позволило установить, что в них ниже линии солидус происходят фазовые превращения, температура начала которых на диаграмме состояния отмечается куполообразными линиями (см. рис. 1.108). Температура начала фазовых превращений (температура Курнакова T_K) для сплавов Cu_3Au и CuAu составила 390 и 425°C соответственно. Для данных сплавов фазовое превращение сопровождается тепловым эффектом, т. е. относится к фазовым превращениям 1-го рода. По этой причине наблюдается резкое возрастание молярной теплоемкости c сплава Cu_3Au вблизи области температуры Курнакова. При этом $C(T)$ терпит разрыв (рис. 1.110) при T_K .

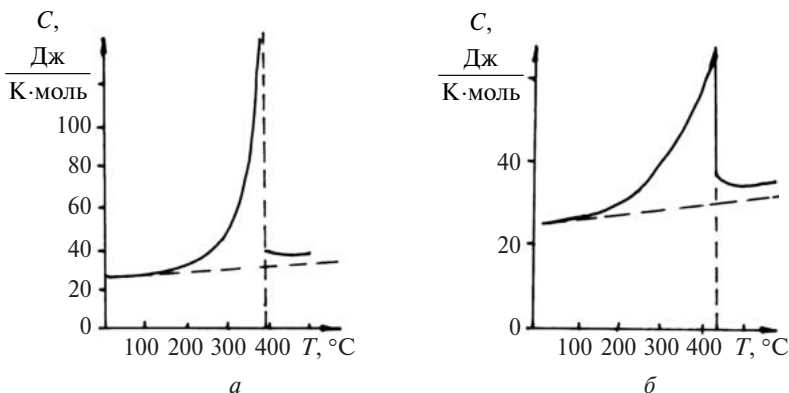


Рис. 1.110. Температурные зависимости молярных теплоемкостей сплавов Cu_3Au (а) и β -латуни (б)

Кривая температурной зависимости молярной теплоемкости β -латуни (CuZn) приведена также на рис. 1.110. Она имеет характерную λ -форму. При T_K наблюдается скачок теплоемкости. В данном сплаве фазовое превращение не сопровождается тепловым эффектом и относится к фазовым превращениям 2-го рода. Природа наблюдаемых превращений была выяснена с помощью рентгеноструктурного анализа. Рентгенограмма отожженных сплавов по сравнению с рентгенограммой закаленных сплавов того же химического состава содержала дополнительные дифракционные линии. Дополнительные линии указывают на кратное увеличение некоторых порядков трансляции кристаллической решетки, что может быть объяснено формированием упорядоченного расположения атомов различных компонентов в кристаллической решетке.

2.6.2. Упорядоченные структуры

В бинарном разупорядоченном твердом растворе атомы обоих компонентов располагаются случайным образом в узлах кристаллической решетки. В упорядоченном твердом растворе атомы одного компонента занимают одну систему узлов, образующих также периодическую структуру. Атомы другого компонента располагаются в другой системе узлов.

Например, атомы твердого раствора АВ, находящегося в разупорядоченном состоянии, располагаются в узлах объемно-центрированной кубической структуры хаотично, т. е. атомы обоих компонентов занимают вершины и центр элементарной ячейки случайным образом. При упорядоченном состоянии атомы одного компонента, например А, располагаются в вершинах элементарной ячейки, а атомы компонента В находятся в ее центре. В результате атомы А, так же как и атомы В, занимают узлы простых кубических решеток. В этом случае говорят, что образуется кубический тип сверхструктуры В2. Такой тип сверхструктуры наблюдается в сплавах CuZn, CuPd, AgCd и др.

В твердом растворе A_3B , атомы которого при разупорядоченном состоянии занимают узлы ОЦК-решетки, при упорядочении образуется сверхструктура DO_3 . Ее элементарная ячейка образована из восьми элементарных ячеек ОЦК-решетки и содержит 16 атомов. Центры элементарных ячеек ОЦК-решетки заняты равным количеством атомов каждого компонента, причем каждая из совокупностей образует тетраэдрическую группу узлов. Вершины элементарных ячеек ОЦК-решетки заняты атомами А (рис. 1.111). Сверхструктура DO_3 реализуется при упорядочении твердых растворов Cu_3Al , Mg_3Al , Mg_3Li и др.

На основе ГЦК-решетки твердых растворов образуются также сверхструктуры, которые обозначаются $L1_0$ и $L1_2$. Сверхструктура типа $L1_0$ реализуется в твердых растворах АВ (рис. 1.111). Она состоит из чередующихся слоев атомов А и В, параллельных плоскостям (001). Притяжение между атомами А и В, образующих слои, приводит к тому, что межплоскостное расстояние c плоскостей (001) меньше, чем межплоскостное расстояние a плоскостей (100) и (010). Поэтому сверхструктура $L1_0$ оказывается тетрагональной, а не кубической. Каждый атом имеет четыре ближайших соседа такого же сорта и восемь ближайших соседей другого сорта, которые находятся в двух прилежащих слоях (001). Сверхструктура $L1_0$ наблюдается в упорядоченных твердых растворах AuCu, CoPt, MnNi, FePd и др.

Сверхструктура $L1_2$ образуется в твердых растворах A_3B , которые в разупорядоченном состоянии имеют ГЦК-решетку. Атомы компонента В занимают вершины, а атомы компонента А – центры граней элементарной ячейки при появлении упорядоченного состояния (рис. 1.111). В сверхструктуре каждый атом В имеет в качестве 12 ближайших соседей атомы А. Сверхструктура $L1_2$ формируется при упорядочении твердых растворов: Cu_3Au , Au_3Cu , Pt_3Ce , Ni_3Mn и др.

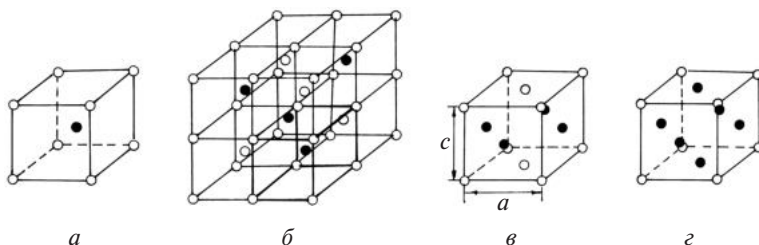


Рис. 1.111. Структура упорядоченных твердых растворов:
 a – АВ(B2); b – A_3B (DO₃); v – АВ(L1₀); z – A_3B (L1₂)

Твердые растворы Ag_3In , Mn_3Ge , Mg_3Cd и другие при упорядочении образуют сверхструктуру DO₁₉, которая имеет гексагональную плотноупакованную решетку.

2.6.3. Описание дальнего порядка

Между двумя предельными состояниями твердых растворов, а именно упорядоченными и разупорядоченными, существует неограниченное число промежуточных состояний. Пусть в твердом растворе состава АВ узлы кристаллической решетки, предназначенные для

атомов А и В в случае упорядоченного состояния, обозначены α и β соответственно. В частично упорядоченном твердом растворе часть α -узлов занято атомами А, а часть — атомами В. Доля атомов А, находящихся в α -узлах, равна p , а в β -узлах — $1 - p$. При полном порядке $p = 1$, а в полностью неупорядоченном состоянии $p = 0,5$.

Для описания степени дальнего порядка удобно пользоваться параметром s , определяемым через p следующим образом:

$$s = 2p - 1. \quad (1.131)$$

Для полностью разупорядоченного состояния твердого раствора $s = 0$ при наличии полного порядка $s = 1$. В остальных случаях степень дальнего порядка находится в пределах $0 < s < 1$.

Степень дальнего порядка в твердом растворе зависит от температуры. Для нахождения его величины необходимо исходить из условия минимума свободной энергии $F = U - TS$. Для этого нужно рассмотреть зависимость внутренней энергии U и энтропии S от степени дальнего порядка s .

Для кристаллов состава АВ, как показал расчет, степень дальнего порядка и температура связаны соотношением

$$\frac{1}{s} \ln \frac{1+s}{1-s} = 2 \frac{T_K}{T}. \quad (1.132)$$

С помощью последнего уравнения можно рассчитать отношение $\frac{T}{T_K}$ при различных значениях s , изменяющихся в пределах от 0 до 1. График зависимости s от $\frac{T}{T_K}$ представлен на рис. 1.112. Например, при

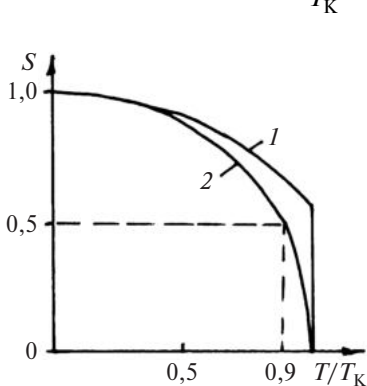


Рис. 1.112. График зависимости $s(T/T_K)$ для бинарных твердых растворов АВ (1) и A_3B (2)

$\frac{T}{T_K} = 0,9$ $s = 0,5$, т. е. в своих узлах находится 75 % всех атомов. Зависимость $s(T)$ для твердых растворов АВ монотонно уменьшается до нуля. Переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное в твердом растворе АВ является фазовым превращением 2-го рода.

В твердых растворах A_3B переход от разупорядоченного состояния в упорядоченное является фазовым превращением 1-го рода, т. е. сопровождается тепловым эффектом. В этом случае степень дальнего порядка при температуре T_K меняется скачком (рис. 1.112).

2.6.4. Ближний порядок

Упорядочение твердых растворов характеризуется, кроме дальнего порядка, и ближним порядком. Ближний порядок твердого раствора определяется только непосредственным окружением атомов одного компонента атомами другого компонента. Если в твердом растворе АВ атом окружен атомами другого компонента и их доля равна q , то степень ближнего порядка

$$\sigma = 2q - 1. \quad (1.133)$$

Ближний порядок характеризует только непосредственное окружение атома и не связан с расположением атомов в различных типах узлов кристаллической решетки. Он наблюдается в любых твердых растворах и при любой концентрации компонентов. В его основе лежит стремление к образованию связей между атомами различных компонентов.

Соотношение между ближним и дальним порядком неоднозначное. На рис. 1.113 с помощью двумерной модели для бинарного твердого раствора представлены различные ситуации для дальнего и ближнего порядка. В первом случае $s = 1$ и $\sigma = 1$, а во втором случае $s = 0$, $\sigma = 0,7$.

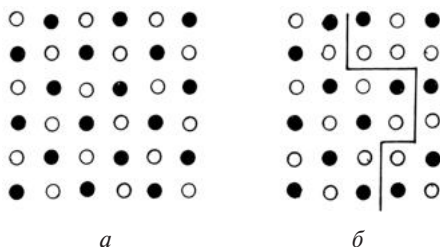


Рис. 1.113. К соотношению ближнего и дальнего порядка:

$$s = 1, \sigma = 1 \text{ (a)}; s = 0, \sigma = 0,7 \text{ (б)}$$

Из последнего случая следует, что, хотя сплав имеет высокую степень ближнего порядка, тем не менее в нем дальний порядок отсутствует. Весь кристалл может состоять из полностью упорядоченных областей, которые не когерентны друг с другом (как в случае, приведенном на рис. 1.113, б). Эти области (или домены) называются антифазными. Границы между антифазными областями проходят через пары одинаковых атомов.

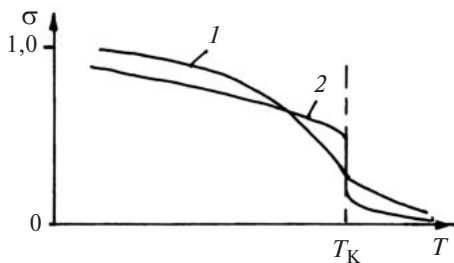


Рис. 1.114. Зависимость степени ближнего порядка от температуры для твердых растворов АВ (1) и А₃В (2)

Из построенной теории упорядочения следует, что степень ближнего порядка σ постепенно убывает с температурой, но никогда не достигает значения, равного нулю. Для ближнего порядка не существует критической температуры, подобной температуре Курнакова T_K для дальнего порядка. Зависимости σ от температуры для твердых растворов АВ и А₃В приведены на рис. 1.114. Наиболее сильные изменения степени ближнего порядка происходят в области температуры T_K , при которой исчезает дальний порядок.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ МЕТАЛЛА

3.1. ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

3.1.1. Механизмы пластической деформации

Пластическая деформация кристаллов вызвана необратимыми смещениями атомов, которые условно можно подразделить на три группы: сдвиговые, диффузионные и пограничные. К сдвиговой группе относятся скольжение и двойникование, осуществляемые скольжением полных и двойникующих дислокаций соответственно. При скольжении дислокаций происходят закономерные смещения целых групп атомов вдоль определенных кристаллографических плоскостей и направлений. При диффузионных механизмах пластической деформации изменение формы тел, подвергнутых напряжению, происходит в результате диффузионных процессов, осуществляемых хаотическими перемещениями атомов. Пограничные механизмы деформации связаны с перемещением зерен и блоков, а также их поворотов относительно друг друга.

Пластическая деформация металлов обычно обусловлена одновременным действием нескольких механизмов. Но в зависимости от условий деформирования преобладает один из механизмов пластической деформации. При обычных условиях деформация металлов осуществляется скольжением, позволяющим достигать наибольших ее скоростей и величин. Понижение температуры или повышение скорости деформирования способствуют возрастанию роли двойникования в пластической деформации металла. Диффузионный и пограничный механизмы пластической деформации имеют практическое значение при процессах деформирования, характеризующихся малыми скоростями и протекающих при повышенных температурах.

В связи с тем, что протекание пластической деформации металлов в значительной мере зависит и от их температуры, различают холодную, теплую и горячую деформации. Холодная деформация металла происходит при температурах не выше $0,3T_m$. Теплая деформация осуществляется в интервале $(0,3...0,6)T_m$, а горячая – при нагреве металла выше $0,6T_m$.

3.1.2. Пластическая деформация скольжением

Деформация скольжением осуществляется благодаря движению полных краевых и винтовых дислокаций по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям, как правило, наиболее плотноупакованным.

В металлах с ГЦК-структурой скольжение возможно в четырех плоскостях: (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ и $(\bar{1}\bar{1}1)$. В каждой плоскости скольжение может осуществляться в трех различных направлениях. Например, в плоскости (111) направлениями скольжения являются $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}01]$ и $[01\bar{1}]$. Совокупность из плоскости и направления скольжений называется системой скольжения. Общее число возможных систем скольжения равно двенадцати. Векторы Бюргера краевых дислокаций, скользящих в данных системах скольжения, равны $a/2\langle 110 \rangle$.

В металлах с ОЦК-структурой направление скольжения совпадает с направлениями типа $\langle 111 \rangle$. Плоскостями скольжения являются плоскости $\{110\}$. Но в некоторых металлах возможно скольжение и в плоскостях $\{112\}$ и $\{123\}$. Векторы Бюргера краевых дислокаций, благодаря которым осуществляется скольжение в указанных плоскостях, равны $a/2\langle 111 \rangle$.

Основной плоскостью скольжения в металлах, имеющих ГПУ-структуру, является плоскость базиса (0001) . Направления скольжения совпадают с кристаллографическими направлениями $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Но возможно, например в титане, скольжение по пирамидальным $\{1\bar{1}00\}$ и призматическим $\{10\bar{1}1\}$ плоскостям.

3.1.3. Линии и полосы скольжения

При прохождении одной полной дислокации через кристалл одна его часть сдвигается относительно другой на величину, равную вектору Бюргера данной дислокации. Многократное прохождение дислокаций по плоскости скольжения ведет к образованию выступов на поверхности (рис. 1.115). Пересечение плоскостей скольжения с внешней поверхностью кристалла вызывает образование полос скольжения. Между ними располагаются недеформированные области кристалла.

Полосы скольжения состоят из линий скольжения. Величина сдвига в полосе скольжения может достигать величины $100 \div 2000 \text{ \AA}$. Полосы скольжения расположены достаточно однородно с интервалом порядка $10^4 \div 10^5 \text{ \AA}$. Толщина полосы скольжения достигает $10^3 \div 10^5 \text{ \AA}$. Расстояние между линиями в полосе скольжения составляет $100 \div 200 \text{ \AA}$.

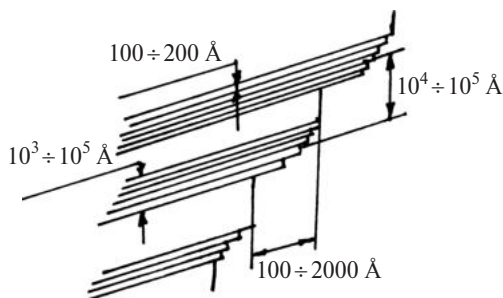


Рис. 1.115. Схема образования полос и линий скольжения

Наблюдение полос и линий скольжения является экспериментальным подтверждением кристаллографической природы процесса пластической деформации.

3.1.4. Механическое двойникование

Пластическая деформация двойникованием наблюдается в тех случаях, когда скольжение по тем или иным причинам затруднено. Наиболее часто двойникование происходит при низких температурах и высоких скоростях деформирования, особенно в металлах с ГПУ- и ОЦК-решетками. При двойниковании происходит сдвиг одной части кристалла относительно другой в определенной плоскости и направлении благодаря двойнивающим дислокациям. Область кристалла, претерпевшая двойникование, является зеркальным отражением в плоскости двойникования K_1 по отношению к нижележащей части кристалла (рис. 1.116). Светлыми кружками обозначены первоначальные положения атомов, а темными — новые положения атомов после двойникования.

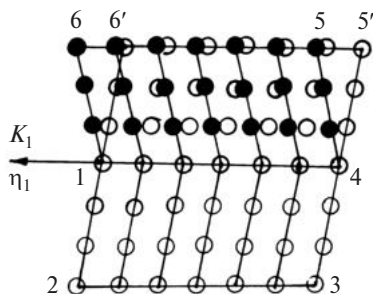


Рис. 1.116. Перестройка решетки при двойниковании: 12345'6' — исходный кристалл; 1456 — двойник; ○ — исходное положение атомов; ● — положение атомов после двойникования

Двойники имеют форму плоскопараллельных пластин или тонких линз. Размеры двойниковых прослоек зависят от материала и условий деформации: толщина может меняться

от десятков ангстрем до миллиметра, а длина может достигать размеров образца.

Механическое двойникование идет при напряжениях намного меньших, чем теоретическая прочность кристаллов. Но вместе с тем для начала двойникования нужны более высокие напряжения, чем для скольжения. Напряжение начала двойникования зависит от наличия концентраторов напряжения (локальных напряжений) в исходном материале. Скорость двойникования составляет значительную часть скорости звука. Причиной быстрого распространения двойников является большая разница в напряжениях их образования и роста.

При двойниковании наблюдается только конечное расположение двойника. На рис. 1.117 показано, что формирование двойниковой прослойки может быть представлено как последовательное смещение слоев параллельно плоскости двойникования на долю вектора трансляции. Пусть все атомы кристаллической решетки, расположенные выше плоскости aa' , смещаются на вектор, меньше вектора трансляций. Затем такое претерпевают все атомы, расположенные выше плоскости bb' , затем выше плоскости cc' и т. д. В результате таких последовательных смещений на вектор, величина которого меньше вектора трансляций, и формируется двойник.

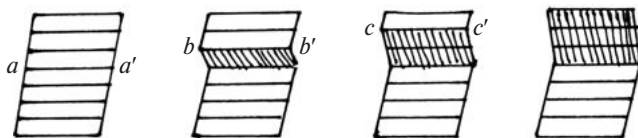


Рис. 1.117. Схема формирования двойника

В настоящее время разработаны дислокационные модели двойникования для всех кристаллических структур. Наиболее популярным является полюсный механизм двойникования, действие которого рассмотрено на рис. 1.118. Дислокационные линии OA , OB и OC выходят из одной точки O ; их суммарный вектор Бюргерса равен нулю. Плоскость (1) является плоскостью двойникования, в которой лежит вектор Бюргерса двойнивающей дислокации OC . Двойнивающая дислокация вращается вокруг центра O и за один оборот смещает все атомы, лежащие выше плоскости (1), на величину,

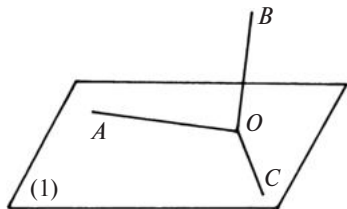


Рис. 1.118. Полюсный механизм двойникования

дислокационные линии OA , OB и OC выходят из одной точки O ; их суммарный вектор Бюргерса равен нулю. Плоскость (1) является плоскостью двойникования, в которой лежит вектор Бюргерса двойнивающей дислокации OC . Двойнивающая дислокация вращается вокруг центра O и за один оборот смещает все атомы, лежащие выше плоскости (1), на величину,

равную своему вектору Бюргерса. Если дислокация *ОВ* имеет винтовую компоненту вектора Бюргерса, перпендикулярную к плоскости двойникования и равную расстоянию между ее атомными слоями, то вращающаяся двойнивающая дислокация за один оборот переходит в следующий слой. Повторяющееся вращение двойнивающей дислокации и приводит к росту двойника.

3.1.5. Пластическая деформация поликристаллов

Пластическая деформация в поликристаллах во многом протекает иначе, чем в монокристаллах. Наличие границ зерен, а также различной ориентировки отдельных зерен приводит к сложному перераспределению действующих напряжений в отдельных зернах даже при самых простых схемах деформирования.

Металлографические исследования деформированных поликристаллов показали, что даже при малых деформациях ($\epsilon = 1 \div 5 \%$) скольжения происходит по нескольким системам в каждом зерне.

Границы зерен являются препятствием для распространения линий скольжения. Дислокации, движущиеся вдоль такой линии скольжения, скапливаются вблизи границы зерна, создавая напряжения. Величина напряжений может оказаться достаточной, чтобы вызвать скольжение в соседнем зерне, но в другом направлении. При незначительной разориентации систем скольжения соседних зерен (не более 2°) линия скольжения может проходить через межзеренную границу. Границы зерен являются препятствием для распространяющихся двойников. Уменьшение размера зерен оказывает более сильное влияние на двойникование, чем на скольжение, поэтому измельчением зерна можно подавить двойникование в металле.

В области повышенных температур границы зерен являются скорее ослабленной зоной, чем упрочненной (в противоположность роли границ при низкотемпературной деформации). Поэтому при температурах, превышающих $\sim 0,5T_m$, имеет место зернограницное скольжение. Вклад зернограницного скольжения в общую величину деформации растет с увеличением температуры деформирования.

3.1.6. Дислокационная структура деформированного металла

Наиболее существенным изменением внутреннего строения металлов при деформации является увеличение плотности дислокаций. Если у хорошо отожженного поликристаллического металла плотность дис-

локаций равна $10^6 \div 10^8 \text{ см}^{-2}$, то после сильной деформации она может достигать значений $10^{11} \div 10^{12} \text{ см}^{-2}$. В зависимости от степени деформации ε плотность дислокаций N_D имеет вид

$$N_D = A\varepsilon^n, \quad (1.134)$$

где $n = 1 \div 2$, а коэффициент A зависит от структуры металла, условий деформирования.

В процессе деформации происходит не только увеличение плотности дислокаций, но и изменение в их распределении. В ходе пластической деформации происходит взаимодействие дислокаций, расположенных в различных плоскостях скольжения. Дислокации, образующие скопления у препятствий, вступают во взаимодействие с другими дислокациями и дефектами, формируя дислокационные скопления различной конфигурации. Большое значение в формировании дислокационной структуры имеют процессы поперечного скольжения и переползания дислокаций, а также множественное скольжение.

Если в начале деформации образуются скопления дислокаций, то в дальнейшем во многих металлах и сплавах начинает формироваться ячеистая структура. Сплетения дислокаций связываются между собой, образуя размытые объемные границы областей, внутри которых плотность дислокаций относительно мала (рис. 1.119). Эти области называются ячейками. Наиболее часто границы ячеек расположены вдоль действующих плоскостей скольжения. Размеры ячеек порядка одного или нескольких микронов, а толщина их границ составляет десятые доли микрона. С повышением степени деформации размеры ячеек уменьшаются, а ячеистая структура становится более четко выраженной: границы ячеек становятся более узкими и плотными. Четко оформленные ячейки с плоскими границами называются субзернами, а структура — субзеренной.

Средняя плотность дислокаций при увеличении степени деформации возрастает за счет повышения их плотности на границах. Плотность дислокаций в объеме ячейки на порядок меньше, чем на ее границах.

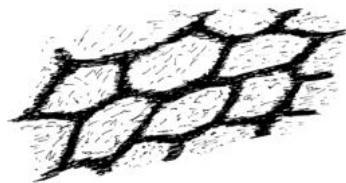


Рис. 1.119. Схема ячеистой дислокационной структуры

Избыток дислокаций одного знака в субзеренных границах приводит к разориентировке субзерен на углы, находящиеся в интервале от нескольких секунд до нескольких градусов.

Процесс формирования ячеистой структуры сложен и зависит от многих параметров: температуры деформации, размера зерен, энергии дефектов упаковки

ки и др. Так, при понижении температуры деформации дислокации распределяются более равномерно. У металлов и сплавов с низкой энергией дефектов упаковки ячеистая структура может и не сформироваться.

3.1.7. Формирование текстуры в металлах при пластической деформации

При пластической деформации поликристаллов наблюдается непрерывное изменение ориентации зерен, определяемое числом действующих систем скольжения. В результате в металле может возникнуть преимущественная ориентировка зерен, или текстура. Причиной формирования текстуры является кристаллографическая направленность скольжения в каждом зерне. Характер текстуры, возникающей при деформации, определяется видом и условиями деформирования и природой металла (типом кристаллической решетки, энергией дефектов упаковки, предварительной обработкой, химическим составом). Наиболее четкая текстура формируется при больших степенях деформации – 70–90 %.

Текстуры удобно изображать с помощью стереографических проекций. Центр стереографической проекции связывается с характерным направлением исследуемого образца, например, с осью проволоки или нормалью к плоскости прокатки (ПП). На стереографической проекции указываются другие характерные направления, как направления прокатки (НП) или нормаль к направлениям НП и ПП (ПН).

Затем строят стереографические проекции нормалей какой-нибудь плоскости (или направления) всех зерен. Полученная фигура на стереографической плоскости называется полюсной фигурой.

В качестве плоскостей или направлений для построения полюсной фигуры берут плоскости или направления с небольшими индексами, например $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$. Полюсная фигура плоскости $\{111\}$ алюминия, прокатанного на 95,5 %, показана на рис. 1.120. На полюсной фигуре закрашены участки стереографической плоскости, на которые попали проекции $\{111\}$ от большого числа зерен. На заштрихованных участках полюсной фигуры плотность проекций данной плоскости меньше, чем на закрашенных. Светлые участки стереографической проекции указывают на то, что зерен с такой ориентировкой очень мало или совсем не наблюдается.

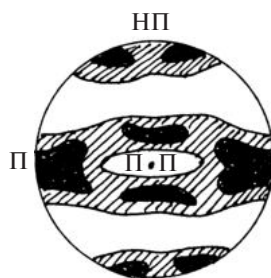


Рис. 1.120. Полюсная фигура плоскости $\{111\}$ алюминия, прокатанного на 95,5 %

3.1.8. Образование точечных дефектов при пластической деформации

Движущиеся дислокации пересекаются, что ведет к образованию ступенек на их дислокационных линиях.

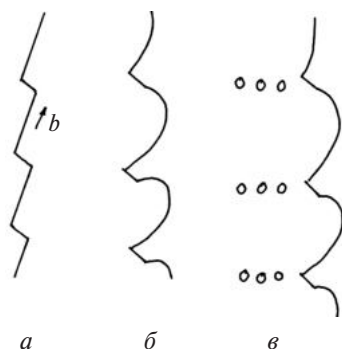


Рис. 1.121. Движение винтовой дислокации со ступеньками:

a – исходное положение дислокаций; *б* – выгибание дислокации между ступеньками в плоскости скольжения; *в* – движение дислокации с образованием точечных дефектов

Обычно на винтовой дислокации образуется множество ступенек (рис. 1.121, *a*). Ступеньки исполняют роль закрепляющих центров на дислокации. Под действием приложенного напряжения дислокация выгибается между ступеньками и перемещается в плоскости скольжения (рис. 1.121, *б*). При достаточно большой величине приложенного напряжения ступенька будет двигаться неконсервативно, образуя за собой след из точечных дефектов (рис. 1.121, *в*), например вакансий.

Образование вакансий может происходить и при взаимодействии положительной и отрицательной краевых дислокаций, находящихся в смежных плоскостях. При расположении таких дислокаций друг против друга их полуплоскости оказываются разделенными рядом вакансий.

3.1.9. Механизмы упрочнения металлов

Основным требованием, предъявляемым к большинству изделий из металла, является достаточная их прочность. Прочность – способность материалов сопротивляться пластической деформации и разрушению под действием внешних нагрузок. К параметрам, характеризующим прочность, относятся пределы текучести, прочности и упругости и др. Повышение прочности металла, приводящее к увеличению его сопротивления пластическому деформированию, называется упрочнением. Так как пластическая деформация связана с движением дислокаций, то упрочнение вызывается теми факторами, которые обуславливают повышение сопротивления движению дислокаций. К основным факторам, определяющим упрочнение металлов, относятся образование

твердого раствора, наличие зеренной структуры, увеличение плотности дислокаций, выделение частиц второй фазы и др.

Упрочнение металлов, как правило, обусловлено действием нескольких факторов. Например, при фазовом превращении упрочнение может быть вызвано изменением концентрации легирующих элементов в твердом растворе, образованием частиц второй фазы, изменением плотности дислокаций.

3.1.10. Твердорастворное упрочнение

Увеличение прочности металлов при легировании, образующем твердые растворы замещения или внедрения, называется твердорастворным. Оно может быть обусловлено: 1) блокировкой дислокаций атмосферами из примесных и легирующих элементов; 2) повышением сил трения твердого раствора за счет растворенных атомов чужеродных элементов в матрице. По своей природе взаимодействие между дислокациями и растворенными атомами может быть упругим, электрическим и химическим.

Блокирование примесными и легирующими атомами дислокаций (образование атмосферы Коттрелла) представляет их сегрегацию в поле упругих напряжений дефекта.

Концентрация атомов в атмосфере определяется соотношением

$$c = c_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (1.135)$$

где c_0 — средняя концентрация чужеродных атомов; E — энергия их связи с дислокацией.

Если атмосфера Коттрелла насыщена, т. е. $c = 1$, то из вышеприведенного соотношения можно определить температуру ее насыщения

$$T_n = -\frac{E}{k \ln c_0}. \quad (1.136)$$

Выше температуры T_n атмосфера рассасывается. Так как энергия связи дислокации с атомами внедрения намного больше, чем с атомами замещения, то атмосферы Коттрелла из атомов замещения менее устойчивы, чем из атомов внедрения. Например, атмосферы из атомов азота и углерода в сталях устойчивы до температур около 400 °С. В то же время атомы замещения не могут образовывать устойчивые при комнатной температуре атмосферы Коттрелла.

Образование атмосфер из внедренных атомов приводит к увеличению необходимого напряжения для начала скольжения, т. е. вызывает

упрочнение металла. Эффект упрочнения при легировании больше в растворах внедрения, чем в растворах замещения, что, как отмечалось выше, обусловлено более сильным взаимодействием дислокаций с атомами внедрения, чем с атомами замещения.

3.1.11. Кривые «напряжение – деформация». Деформационное упрочнение

Кривые «напряжение – деформация» монокристаллов металлов с ГЦК-структурой имеют четко выраженные стадии (рис. 1.122). Для получения такой кривой образец должен быть ориентирован таким образом, чтобы напряжение сдвига по одной из систем скольжения было больше, чем по другим.

Первая стадия, или стадия легкого скольжения, представляет собой участок с малой скоростью упрочнения. Деформация металла на первой стадии обусловлена движением дислокации в одной системе скольжения. Движущиеся дислокации пересекаются с дислокациями «леса», которые распределены хаотично и могут пересекать плоскости скольжения. Образующиеся ступеньки на движущихся дислокациях препятствуют движению последних. На первой стадии наблюдается увеличение плотности дислокаций. Происходит изменение в их распределении. Были обнаружены скопления дислокаций и субграниц на первичных плоскостях скольжения. Наблюдается некоторое увеличение плотности дислокаций на плоскости поперечного скольжения. В конце первой стадии начинает проявляться скольжение по другим системам скольжения.

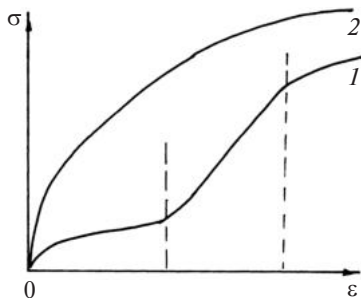


Рис. 1.122. Кривые «напряжение – деформация» для монокристалла (1) и поликристалла (2) металла с ГЦК-структурой

Упрочнение на второй стадии на порядок выше упрочнения на первой стадии. Скольжение по вторичным системам, начавшееся в конце первой стадии, активно возрастает на второй стадии. Скольжение по вторичным системам приводит к образованию дислокационных барьеров в виде сидячих дислокаций.

Вблизи барьеров происходит образование дислокационных скоплений. Затем формируется пространственная дислокационная сетка, имеющая сложное строение.

Упрочнение на третьей стадии меньше, чем на второй, и уменьшается с уве-

личением степени деформации. Считается, что деформации достигают напряжения, достаточного для осуществления поперечного скольжения винтовых дислокаций. Винтовая дислокация, встречая на своем пути препятствия, способна переходить в другую плоскость скольжения и перемещаться в ней. Процесс движения винтовой дислокации попеременно в различных плоскостях скольжения называется поперечным скольжением. С развитием поперечного скольжения скорость упрочнения уменьшается, так как перемещение винтовых дислокаций в плоскости поперечного скольжения способствует релаксации высоких полей напряжения, образованных скоплениями дислокаций.

Для поликристаллов кривая «напряжение – деформация» имеет параболический вид (см. рис. 1.122). Упрочнение поликристалла происходит подобно упрочнению монокристаллов на третьей стадии.

Таким образом, деформационное упрочнение, связанное с непрерывным повышением плотности дислокаций и их перераспределением, называемое еще и дислокационным, обусловлено следующими факторами: а) взаимодействием движущихся дислокаций с полями напряжений, возникающих вокруг дислокационных скоплений; б) остановкой движущихся дислокаций устойчивыми группами дислокаций (границами зерен, субзеренными границами, неподвижными дислокационными барьерами); в) образованием ступенек на движущихся дислокациях.

Зависимость предела текучести от плотности дислокаций N_D передается выражением

$$\sigma_m = \sigma_0 + K_1 N_D^{1/2}, \quad (1.137)$$

где σ_0 – напряжение течения, обусловленное действием других механизмов упрочнения; K_1 – постоянная, зависящая от модуля сдвига и вектора Бюргерса дислокаций.

3.1.12. Зернограничное упрочнение

Границы зерен при $T < 0,5T_m$ являются препятствием для движения дислокаций, поэтому они вносят свой вклад в упрочнение металла. С измельчением зеренной структуры возрастает площадь межзеренных границ, что приводит к повышению упрочнения. Экспериментально установлено, что зависимость предела текучести от размера зерен d подчиняется уравнению Холла – Петча

$$\sigma_m = \sigma_i + K_2 d^{-1/2}, \quad (1.138)$$

где σ_i , K_2 – постоянные величины, характеризующие металл.

3.1.13. Упрочнение частицами второй фазы

Образование выделений второй фазы в твердом растворе создает дополнительные препятствия для движения дислокаций, вследствие чего повышается напряжение течения, т. е. происходит упрочнение металла. Упрочнение частицами второй фазы зависит от их размера, числа, распределения, структуры межфазной границы и свойств второй фазы. Движущиеся дислокации, встречая на своем пути частицы второй фазы, взаимодействуют с их полями упругих напряжений, а также преодолевают их путем обхода или прохождением.

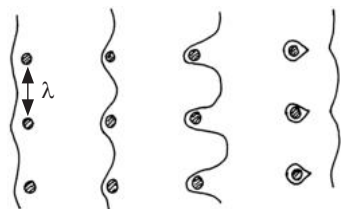


Рис. 1.123. Обход дислокацией частиц второй фазы

Если частицы второй фазы крупные, то движущиеся дислокации обходят их. Проталкивание дислокаций между двумя частицами приводит к искривлению дислокационной линии и увеличению ее длины (рис. 1.123). Чтобы дислокация сколь-

зила дальше, необходимо увеличить напряжение на величину σ_g , равную натяжению дислокационной линии. Напряжение проталкивания такой дислокации обратно пропорционально расстоянию между частицами λ :

$$\sigma_g \sim \frac{bG}{\lambda}, \quad (1.139)$$

где b – вектор Бюргерса дислокации; G – модуль сдвига матрицы.

Обход частиц второй фазы возможен также и путем поперечного скольжения винтовых дислокаций и переползания краевых дислокаций. Обход частиц движущимися дислокациями сопровождается образованием дислокационных петель вблизи них. Данный механизм упрочнения подтвержден экспериментальными исследованиями с помощью электронной микроскопии. При небольших размерах когерентных частиц второй фазы движущиеся дислокации могут проходить через них.

3.1.14. Неоднородность пластической деформации

Пластическая деформация в объеме поликристаллов протекает неоднородно. Различают три вида неоднородности пластической деформации: макроскопическую, микроскопическую, субмикроскопическую.

Макроскопическая (или зональная) неоднородность пластической деформации поликристалла является результатом ее неоднородного протекания в различных объемах деформируемого изделия. Например,

одной из причин, вызывающих макроскопическую неоднородность деформации, является наличие контактного трения между деформируемым телом и пуассоном, передающим усилие.

Микроскопическая неоднородность пластической деформации наблюдается в объеме группы зерен и состоит в том, что отдельные зерна группы деформируются неодинаково. Это вызвано различной ориентировкой зерен, неоднородным распределением легирующих элементов и выделением второй фазы, сложным распределением напряжений. При повышении напряжения пластическая деформация в некоторых зернах начинается раньше, чем в других.

Субмикроскопическая неоднородность наблюдается внутри одного зерна и обусловлена кристаллическим строением и анизотропией свойств кристалла. При деформации скольжение происходит по определенным плоскостям. Хотя по мере увеличения степени деформации число плоскостей, участвующих в скольжении, увеличивается, но тем не менее их число не превышает одного процента даже при значительной степени деформации. Большая часть зерна в виде субзерен, расположенных между полосами скольжения, остается практически недеформированной. Существенное влияние на неоднородность пластической деформации оказывают границы зерен, служащие препятствием движению дислокаций. Образование скоплений дислокаций вблизи границ зерен способствует развитию скольжения по вторичным системам и поперечному скольжению, что усиливает неоднородность деформации внутри зерен.

Неоднородность пластической деформации приводит к возникновению остаточных напряжений I, II и III рода, способных вызывать зарождение микро- и макротрещин, снижение запаса пластичности материала, упрочнение и повышение деформации в местах локализации деформации. Все это приводит к ухудшению деформируемости материала при обработке давлением.

3.1.15. Запасенная энергия холодной деформации

При пластической деформации энергия, необходимая для деформирования материала, частично превращается в тепло, а также накапливается в металле и называется запасенной энергией. Величина запасенной энергии при средних степенях деформации составляет примерно 10–20 % от энергии, затраченной на деформирование. В расчете на один атом величина запасенной энергии находится в пределах $0,25 \div 2,5 \cdot 10^{-3}$ эВ/атом. Экспериментальные исследования показали,

что основной вклад в запасенную энергию дают несовершенства кристаллической решетки, причем около 90 % приходится на дислокации.

На величину запасенной энергии влияют такие факторы, как тип и степень деформации, температура деформирования, химический состав материала. Так, по мере увеличения затраченной энергии на деформирование доля запасенной энергии монотонно уменьшается. При малых степенях деформации почти вся поглощенная энергия расходуется на создание дислокаций. С повышением степени деформации (а следовательно, с увеличением затраченной работы) образование дефектов кристаллической решетки продолжается, но вместе с тем происходит и процесс их исчезновения. С увеличением температуры деформирования величина запасенной энергии уменьшается, так как перестройка кристаллической решетки облегчена. Добавки легирующих элементов и примеси вызывают увеличение запасенной энергии в процессе деформации, так как они задерживают процесс исчезновения образующихся дефектов, т. е. способствуют их накоплению в деформированном металле.

3.2. ОТЖИГ ДЕФОРМИРОВАННОГО МЕТАЛЛА

3.2.1. Классификация процессов, протекающих при нагреве деформированных металлов

При нагреве деформированный металл переходит в более стабильное состояние благодаря процессам, связанным с миграцией точечных дефектов, скольжением и переползанием дислокаций, формированием и миграцией мало- и высокоугловых границ. Термическая обработка, направленная на уменьшение или на уничтожение нарушений кристаллической решетки, вызванных деформацией, называется отжигом.

Процессы, происходящие при нагреве деформированного металла, делятся на возврат и рекристаллизацию. Многообразие механизмов, благодаря которым осуществляется процесс возврата, вызвало необходимость в его делении на отдых и полигонизацию. Отдых включает процессы восстановления деформированного металла, связанные с миграцией точечных дефектов. При отдыхе не наблюдается изменение микроструктуры и кристаллографической ориентации отдельных областей кристалла. Полигонизация включает процессы образования и миграции малоугловых границ, связанных с поперечным скольжением и переползанием дислокаций. Процесс рекристаллизации связан с формированием и миграцией высокоугловых границ. При рекристал-

лизации происходит изменение кристаллографической ориентации зерен металла. Рекристаллизация подразделяется на первичную (или рекристаллизацию обработки), собирательную и вторичную.

3.2.2. Отдых

Процессы при отдыхе требуют малой энергии активации и проходят при сравнительно низких температурах, начиная с $\sim 0,2T_m$. Отдых связан с перераспределением точечных дефектов, уменьшением их концентрации, избыточной против равновесной при данной температуре, аннигиляцией междоузельных атомов на дислокациях и при встрече с вакансиями, миграцией вакансий к дислокациям и границам зерен и аннигиляцией на них.

Атомы примесей и легирующих элементов благодаря их взаимодействию с дефектами затрудняют движение последних.

На стадии отдыха изменения дислокационной структуры незначительны и локальны. Так, дислокационные диполи большой длины распадаются на небольшие дислокационные петли. Возможно протекание простого и поперечного скольжения и переползания дислокаций на небольшие расстояния. Примеси и легирующие элементы затрудняют процессы перестройки дислокационной структуры при отдыхе.

Из-за сложного и неоднородного по объему состояния деформированного металла скорость протекания возврата трудно описать простым выражением. Обычно для описания кинетики возврата используется свойство материала, чувствительное к его структуре, например удельное электросопротивление, дифференциальная термоЭДС.

Считается, что в процессе отдыха скорость изменения $\frac{d(\Delta X)}{dt}$ пропорциональна ΔX :

$$\frac{d(\Delta X)}{dt} = -\alpha \Delta X, \quad (1.140)$$

где α – коэффициент пропорциональности; $\Delta X = X - X_0$, X , X_0 – величина свойства частично прошедшего и заверщенного отдыха.

Решение уравнения (1.140) позволяет определить $\Delta X(t)$:

$$\Delta X(t) = \Delta X_0 e^{-\alpha t}, \quad (1.141)$$

где $\Delta X_0 = X_d - X_0$, X_d – величина свойства перед отдыхом.

Согласно уравнению (1.141) $\Delta X(t)$ уменьшается по экспоненциальному закону с течением времени. Коэффициент α зависит от температуры и механизма возврата, а также от его энергии активации ϵ .

3.2.3. Полигонизация

Снижение величины запасенной энергии кристалла может быть достигнуто уменьшением плотности дислокаций и их перераспределением. Процесс полигонизации состоит в перераспределении дислокаций, приводящем к формированию областей кристалла, свободных от дислокаций и отделенных друг от друга малоугловыми дислокационными границами. Области, свободные от дислокаций, называются полигонами или субзернами. Соседние полигоны разориентированы на малые углы. Движущей силой полигонизации является уменьшение энергии упругой деформации.

Наиболее наглядно полигонизация проявляется в монокристалле, деформированном изгибом и содержащем избыток краевых дислокаций одного знака (рис. 1.124). При нагреве такого кристалла вследствие упругого взаимодействия дислокации одного знака образуют границы в виде стенок, перпендикулярных плоскости скольжения.

Процесс полигонизации имеет место не только после нагрева деформированного материала, но и в процессе самой пластической деформации, а также при полиморфном превращении. В настоящее время различают несколько механизмов полигонизации, которые определяются распределением дислокаций, возникающих в процессе пластической деформации.

Если деформация кристалла мала и происходит скольжением по одной системе, то дислокации скапливаются в плоскостях действующей системы скольжения. При нагреве они выстраиваются в дислокационные стенки, перпендикулярные плоскостям скольжения. Кристалл превращается в совокупность субзерен (блоков), взаимно разориентированных на малые углы (см. рис. 1.124).

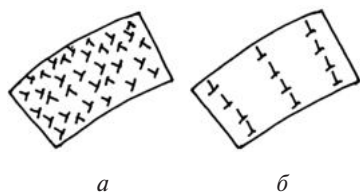


Рис. 1.124. Дислокационная схема полигонизации: *a* – распределение краевых дислокаций в изогнутом кристалле; *б* – образование дислокационных стенок при полигонизации

Иначе происходит полигонизация металлов, у которых после деформации сформировалась ячеистая структура (см. рис. 1.119). Стенки ячеек благодаря полям дальнедействующих напряжений термически нестабильны. При отжиге в границах ячеек начинается перестройка дислокаций; наблюдается частичная аннигиляция между собой и с дислокациями, выходящими из объема ячеек. Границы ячеек становятся более узкими и четкими, а плотность дислокаций в полигонах уменьшается.

Угол разориентировки соседних субзерен в процессе отжига достигает нескольких градусов.

Полигонизация может наблюдаться в процессе деформации, если скольжение происходит по одной системе. Образование скоплений дислокаций в одной из плоскостей скольжения приводит к тому, что движущиеся дислокации в соседних плоскостях могут задерживаться над одной из закрепленных дислокаций или между ними. После снятия внешнего напряжения дислокации попадают в положение стабильного равновесия, располагаясь по вертикали над ближайшей дислокацией.

Образование дислокационных стенок в кристалле в процессе деформации может приводить к появлению областей, разориентированных на большой угол. Такие области называются полосами сброса или полосами деформации.

Процесс полигонизации связан с переходом дислокаций из одной плоскости в другую. Поэтому скорость протекания полигонизации определяется термически активированным процессом переползания дислокаций, который в свою очередь связан с образованием и миграцией вакансий и наличием ступенек на дислокационных линиях. Энергия миграции переползания дислокаций u_n в условиях равновесной концентрации вакансий равна сумме энергий активации образования u_{fv} и миграции u_{mv} вакансий и образования ступенек u_j , т. е. $u_n = u_{fv} + u_{mv} + u_j$. Если дислокация содержит много ступенек, то $u_n = u_{fv} + u_{mv}$. При наличии в деформированном металле большого количества вакансий на дислокациях $u_n = u_{mv}$, полигонизация протекает в этом случае быстро и полно.

Субзерна, образовавшиеся при полигонизации, с увеличением времени и повышением температуры отжига укрупняются. Экспериментально наблюдалось два механизма укрупнения: миграции субграниц и коалесценции субзерен.

На рис. 1.125 изображен Y-подобный стык трех субзерен с границами P_1 , P_2 и P_3 . Малоугловые границы P_2 и P_3 в результате скольжения и переползания дислокаций сливаются в одну, продолжая границу P_1 . Субзерна, ограниченные малоугловыми границами P_1P_2 и P_1P_3 , растут.

Увеличение размера субзерен при коалесценции состоит в исчезновении некоторых границ субзерен и слиянии соседних субзерен, приобретающих однородную ориентировку. Исчезновение субграниц связано с уходом дислокаций в другие субграницы, окружающие эти субзерна. Схема коалесценции субзерен представлена на рис. 1.126.

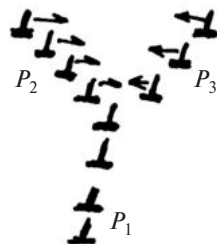


Рис. 1.125. Схема мигрирующего Y-подобного стыка трех малоугловых границ

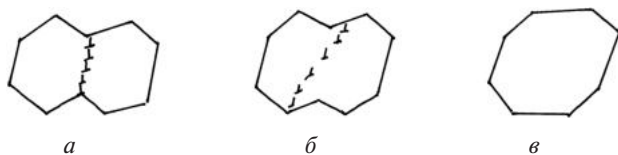


Рис. 1.126. Схема коалесценции субзерен:
a – исходное состояние; *б* – уход дислокации из субграницы;
в – окончательная форма субзерна

Образовавшаяся при нагреве деформированного металла полигонизованная структура представляет собой достаточно устойчивое образование. Одной из причин стабильности полигонизованной структуры является то, что искажения, вызываемые дислокациями, распространяются не на весь кристалл, а локализуются вблизи ядер дислокаций на границах субзерен.

Устойчивость полигонизованной структуры возрастает благодаря взаимодействию границ субзерен с примесными атомами, а также с частицами второй фазы. Образование устойчивой полигонизованной структуры приводит к значительному повышению температуры рекристаллизации. При образовании стабильной полигонизованной структуры изменяются механические свойства: возрастают сопротивление ползучести, длительная прочность.

3.2.4. Первичная рекристаллизация

Процесс образования и роста новых зерен с неискаженной кристаллической решеткой, окруженных высокоугловыми границами, за счет

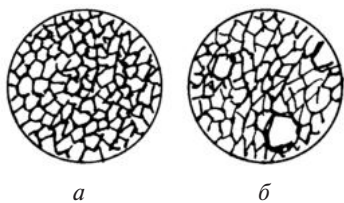


Рис. 1.127. Первичная рекристаллизация:
a – исходное состояние деформированного металла;
б – появление новых зерен после нагрева деформированного металла

исходных деформированных зерен той же фазы называется первичной рекристаллизацией или рекристаллизацией обработки. Зерна, возникающие при первичной рекристаллизации, имеют равноосную форму (рис. 1.127), а плотность дислокаций в них составляет $10^6 \div 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Рекристаллизованные зерна отделены высокоугловыми границами, способными к быстрой миграции. Термодинамическим стимулом первичной рекристаллизации является накопленная при пластической деформации

энергия. Уменьшение свободной энергии при рекристаллизации вследствие уменьшения плотности дислокаций и их перераспределения превышает ее возрастание за счет поверхностной энергии, появившейся межзеренной границы.

3.2.5. Зарождение центров рекристаллизации

Исследование процессов рекристаллизации показало, что новые зерна появляются преимущественно на границах деформированных зерен, двойников, в полосах сброса и около включений других фаз, где имеются неоднородности деформации. Для объяснения механизма зарождения центров рекристаллизации существует три принципиально различные модели: 1) классическая теория зарождения; 2) модель роста субзерен; 3) модель образования выступов. Главным в любой модели зарождения рекристаллизованных зерен является формирование окруженного высокоугловыми границами участка с высоким структурным совершенством.

Классическая теория зарождения новой фазы перенесена на случай образования центров рекристаллизации. В этой модели также вводится понятие критического размера зародыша рекристаллизованного объема и считается, что центры рекристаллизации возникают в результате флуктуации свободной энергии. Устойчивыми будут те центры рекристаллизации, размеры которых превосходят критический размер. Расчеты показывают, что вероятность возникновения центра рекристаллизации размера порядка 10^{-5} см ничтожно мала. Следовательно, запасенной энергии в деформированном металле недостаточно для возникновения центров рекристаллизации в результате флуктуаций энергии. В настоящее время эта теория не используется при анализе результатов рекристаллизации.

Модель роста субзерен состоит в том, что небольшая область с высокой плотностью дислокаций и высокой степенью неоднородности в их распределении (например, вблизи границ зерна) в результате перестройки дислокационной структуры превращается в небольшое свободное от искажений субзерно (рис. 1.128). Образовавшееся субзерно может расти. Захваченные новые области освобождаются от излишка дислокаций частично путем их взаимной аннигиляции. Часть дислокаций встраивается в субграницу, увеличивая разориентировку растущего субзерна, т. е. при росте субзерна будет происходить постепенный процесс превращения субграницы в высокоугловую межзеренную границу. Окончание этого процесса может рассматриваться как образование центра рекристаллизации.

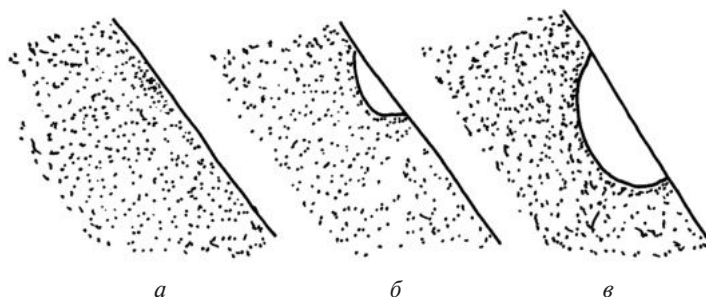


Рис. 1.128. Схема образования центра рекристаллизации при росте субзерна в различные моменты времени (а–в)

В модели образования выступов считается, что одно зерно отличается от другого более высокой плотностью дислокаций. Это приводит к образованию на границе зерен выступов, направленных в сторону более деформированного зерна (рис. 1.129). Участок, от которого происходит выгибание высокоугловой границы, начинается от достаточно крупного и совершенного субзерна. Выступ может образовываться и в результате коалесценции субзерен в одном из зерен вблизи межзеренной границы. Продвигающаяся граница субзерна приводит к уменьшению дислокаций как за счет их взаимной аннигиляции, так и благодаря их оседанию на самой границе. В результате перемещения границы происходит образование центра рекристаллизации.

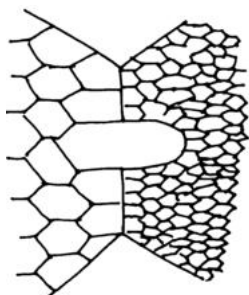


Рис. 1.129. Схема образования выступа на границе

Любая модель формирования центров рекристаллизации связана с перераспределением дислокационной структуры за счет диффузионных процессов. Поэтому процесс образования центров рекристаллизации является термически активированным, ускоряющимся с ростом температуры.

3.2.6. Миграция высокоугловых границ

Граница, разделяющая два зерна, движется благодаря разности свободных энергий атомов в этих зернах. Зависимость свободной энергии в расчете на один атом от расстояния вблизи границы

представлена на рис. 1.130. Величина Δf_r – разность свободных энергий в расчете на один атом в рекристаллизованном (1) и деформированном (2) зернах, а ε_m – свободная энергия активации перехода атома через границу. Если считать, что атомы колеблются с одинаковыми частотами ν в рекристаллизованном и деформированном зернах, то частоты переходов атомов от зерна 2 к зерну 1 и наоборот равны $\nu \exp(-\varepsilon_m/kT)$ и $\nu \exp(-(\varepsilon_m + \Delta f_r)/kT)$ соответственно. При каждом некомпенсированном переходе одного атома граница перемещается на расстояние a .

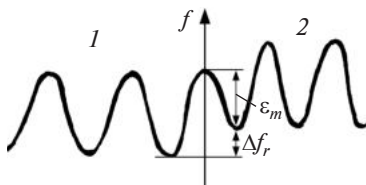


Рис. 1.130. Изменение свободной энергии атома вблизи границы рекристаллизованного (1) и деформированного (2) зерен

Следовательно, скорость, с которой передвигается граница зерен,

$$Y_r = a\nu \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta f_r}{kT}\right)\right]. \quad (1.142)$$

Обычно $\Delta f_r \ll kT$, поэтому

$$Y_r = a\nu \frac{\Delta f_r}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) = M \Delta f_r, \quad (1.143)$$

где M – подвижность границы.

Подвижность высокоугловых границ зависит от их типа и разориентировки зерен. Границы зерен, разделяющие зерна с разориентировкой менее $10-15^\circ$, обладают меньшей подвижностью, чем границы между зернами с разориентировками $25-50^\circ$. Эксперименты по рекристаллизации и росту зерен показали, что высокоугловые границы зерен некоторых особых ориентировок могут быть значительно подвижнее, чем другие «случайные» границы.

3.2.7. Кинетика первичной рекристаллизации

Зависимость доли объема зерен $\xi_r(t) = V_r(t)/V$, испытывавшего рекристаллизацию при некоторой температуре, представлена на рис. 1.131 (V – объем деформированного металла; $V_r(t)$ – объем рекристаллизованного металла к моменту времени t). Скорость первичной рекристаллизации нарастает от нуля до максимального значения, а затем снижается.

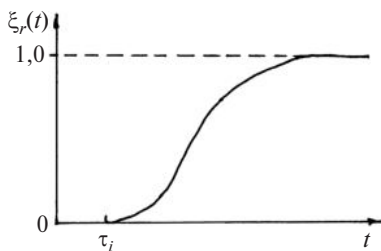


Рис. 1.131. Кинетическая кривая рекристаллизации деформированного металла

До некоторого времени τ_i , называемого инкубационным периодом, новые зерна не обнаруживаются. Увеличение степени деформации, температуры отжига, а также повышение чистоты металла вызывают уменьшение инкубационного периода.

Кинетика рекристаллизации может быть успешно описана на основе представлений о скорости зарождения центров кристаллизации I_r и скорости роста новых зерен Y_r . В предположении, что скорости зарождения центров рекристаллизации и роста рекристаллизованных зерен постоянны, а также при учете столкновений растущих зерен, выражение для доли рекристаллизованного объема имеет вид

$$\xi_r(t) = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4}\eta Y_r^3 I_r t^4\right), \quad (1.144)$$

где η — коэффициент, учитывающий форму зародышей рекристаллизации. Полученное соотношение справедливо для рекристаллизации, протекающей в объеме, геометрические размеры которого значительно больше размера зерна.

При рекристаллизации в тонкой пластине или проволоке, когда размеры зерен превосходят толщину или диаметр, зависимость будет описываться выражением

$$\xi_r(t) = 1 - \exp(-at^n), \quad (1.145)$$

где a — величина, зависящая от I_r , Y_r и геометрии рекристаллизованных зерен; $n = 3$ для тонких пластин; $n = 2$ для тонких проволок.

3.2.8. Температура рекристаллизации

Температура начала рекристаллизации T_r зависит от таких факторов, как химический состав, деформированное состояние материала и условия отжига.

Из кинетики рекристаллизации вытекает, что T_r уменьшается с увеличением времени отжига. Также с увеличением степени деформации наблюдается снижение T_r , так как увеличивается плотность дефектов

и величина запасенной энергии, т. е. возрастает термодинамический стимул рекристаллизации.

Наиболее сильно на температуру начала рекристаллизации влияет химический состав металла. А. А. Бочвар, обобщив большой экспериментальный материал, установил, что для чистых металлов температура начала рекристаллизации $T_r = (0,3...0,4)T_m$. Для однофазных твердых растворов за счет легирования отношение может быть увеличено до 0,6, а для гетерофазных сплавов при определенном размере и расположении частиц до 0,8, а иногда и до более высоких значений. Например, изменение чистоты алюминия от 99,7 % до 99,9992 % приводит к понижению T_r от 240 до 45 °С.

В случае малых концентраций легирующего элемента почти всегда наблюдается увеличение температуры начала рекристаллизации. Она зависит также от природы легирующих элементов. Наиболее эффективно влияют на T_r малорастворимые элементы. При больших концентрациях легирующего элемента возможно и уменьшение температуры рекристаллизации. Существующие экспериментальные данные позволяют предположить, что легирующие элементы главным образом влияют на процесс роста, а не на зарождение центров рекристаллизации. Атомы растворенного элемента накапливаются на границе, разделяющей новое рекристаллизованное зерно от деформированного металла. Возникшая атмосфера из примесных атомов должна увлекаться двигающейся границей, что приводит к снижению ее скорости перемещения. Так, легирование свинца до 0,0006 % приводит к уменьшению скорости миграции некоторых границ на четыре порядка при 300 °С.

3.2.9. Собирабельная рекристаллизация

После первичной рекристаллизации металл состоит из новых зерен с совершенной структурой, но имеющих неправильную форму, различные размеры, разное число граней и значительно отличающиеся углы разориентировки. Это приводит к неуравновешенности поверхностного натяжения на границах зерен, поэтому такая структура металла остается еще нестабильной.

Зеренную структуру рекристаллизованного металла удобно рассматривать с помощью двумерной модели (рис. 1.132). В стыке трех зерен силы поверхностного натяжения должны уравниваться. В случае однофазной системы поверхностное натяжение на всех высокоугловых границах можно считать одинаковым и условие равновесия имеет вид $\gamma = 2\gamma\cos\theta$, что возможно при $\theta = 60^\circ$. Таким образом, равновесной кон-

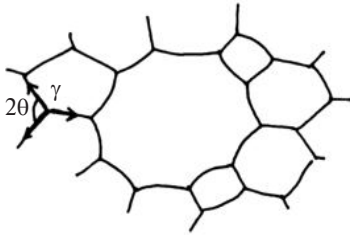


Рис. 1.132. Зеренная структура металла (двумерная модель)

фигурации соответствует встреча трех зерен с углами между границами в 120° , а стабильная структура состоит из шестиугольников с углами в 120° в каждой вершине.

Двумерная модель, соответствующая реальной структуре рекристаллизованного металла, состоит из многоугольников с разным числом сторон. Чтобы выполнялись условия равновесия сил поверхностного натяжения, границы зерен должны искривляться. Границы зерен с числом сторон менее шести выгнуты между тройным стыком наружу и вовнутрь, если число сторон больше шести.

Атомы, находящиеся по обе стороны от искривленной границы, характеризуются различной свободной энергией, что приводит к миграции межзеренной границы к центру ее кривизны и перемещению тройного стыка. Таким образом и происходит рост зерен с вогнутыми границами за счет зерен с выпуклыми границами. Процесс роста одних рекристаллизованных зерен за счет соседних рекристаллизованных зерен путем миграции высокоугловых границ называется собирательной рекристаллизацией.

Таким образом, обязательным условием развития собирательной рекристаллизации является неуравновешенность поверхностного натяжения границ зерен, а ее термодинамическим стимулом выступает уменьшение свободной энергии границ зерен.

Для определения среднего размера зерен от времени в процессе собирательной рекристаллизации будем считать, что скорость роста зерна $d\bar{D}/dt$ равна скорости перемещения вогнутой границы Y_n :

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = Y_n = M\Delta f_n, \quad (1.146)$$

где M – подвижность границы; Δf_n – движущая сила перемещения границы, равная разности свободных энергий атомов, находящихся по обе стороны границы.

Но

$$\Delta f_n = \frac{2\gamma v}{\eta \bar{D}}, \quad (1.147)$$

где v – атомный объем; η – геометрический фактор.

Таким образом,

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = \frac{2\gamma v M}{\eta \bar{D}} \quad (1.148)$$

и

$$\bar{D}^2(t) - \bar{D}^2(0) = \frac{4\gamma v M}{\eta} t, \quad (1.149)$$

где $\bar{D}(0)$ – начальный размер зерен.

Если $\bar{D}^2(t) > \bar{D}^2(0)$, то $\bar{D}(t) \sim t^{1/2}$. Но в большинстве экспериментальных работ наблюдается зависимость $\bar{D}(t) \sim t^n$, где значение показателя n значительно ниже расчетного, равного 0,5.

Отклонение n от теоретического значения объясняется влиянием примесей на миграцию границ зерен; у зонноочищенных металлов n приближается к 0,5.

По мере развития собирательной рекристаллизации ее движущаяся сила уменьшается, скорость роста понижается. Возрастает роль факторов, обуславливающих торможение миграции зерен. К ним относятся включения второй фазы, текстура, толщина изделий из металла.

При движении высокоугловой границы в матрице, содержащей частицы второй фазы диаметром d , на нее действует тормозящая сила, способная даже прекратить рост зерен. Устанавливается конечный размер зерен D_k , величина которого зависит от объемной доли второй фазы f :

$$D_k = \frac{\eta d}{f}, \quad (1.150)$$

где η – геометрический множитель, величина которого изменяется в пределах от 1 до 2.

3.2.10. Размер рекристаллизованного зерна в отожженном металле

Время отжига, как правило, превышает продолжительность первичной и собирательной рекристаллизации, поэтому все факторы, влияющие на их протекание, влияют и на размер зерна. К моменту окончания первичной рекристаллизации размер зерен определяется соотношением скоростей зарождения центров рекристаллизации и линейной скорости роста новых зерен. Чем больше скорость зарождения центров рекристаллизации и меньше их линейная скорость роста, тем меньше получаются зерна.

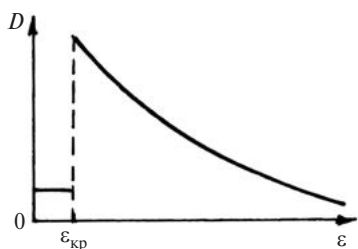


Рис. 1.133. Зависимость размера рекристаллизованного зерна в отожженном металле от степени деформации

Основными факторами, определяющими размер зерна после отжига деформированного металла, являются температура и время отжига, степень деформации, скорость нагрева, химический состав и структура металла до деформации. Повышение температуры и продолжительности отжига приводит к увеличению размера зерна. Наличие примесей и легирующих элементов вызывает образование их сегрегаций на границах зерен, что резко уменьшает скорость миграции высокоугловых гра-

ниц и приводит к более мелкому зерну после рекристаллизации.

Зависимость размера зерен после первичной рекристаллизации от степени деформации представлена на рис. 1.133. С повышением степени деформации возрастает плотность дислокаций. При этом скорость зарождения центров рекристаллизации растет быстрее, чем их линейная скорость роста. В результате с увеличением степени деформации наблюдается уменьшение размера рекристаллизованных зерен.

При сравнительно небольшой деформации $1 \div 15 \%$, которая называется критической $\varepsilon_{кр}$, при отжиге возрастают очень крупные зерна. При критической деформации сильно растет неоднородность деформации разных зерен. И из-за разности запасенной энергии соседних зерен при отжиге происходит быстрая миграция отдельных границ на расстояния, сравнимые с размером зерна. Другими словами, отдельные зерна растут за счет соседних. Величина критической деформации зависит от температуры отжига, температуры деформирования, состава сплава и исходной структуры. Повышение температуры отжига и чистоты металла приводит к понижению критической деформации.

3.2.11. Вторичная рекристаллизация

При отжиге часто наблюдается структура, состоящая из большого количества мелких зерен примерно одинакового размера и незначительного числа крупных зерен, достигающих иногда размеров в несколько сантиметров (рис. 1.134). Такой процесс называется вторичной рекристаллизацией, и он связан с неравномерным («аномальным») ростом отдельных зерен за счет окружающих.

Вторичная рекристаллизация начинается с определенной температуры, ниже которой протекает только очень медленная собирательная рекристаллизация. Размер зерен получается максимальным в начале вторичной рекристаллизации, а с повышением температуры средний размер зерен уменьшается из-за дальнейшего увеличения числа центров вторичной рекристаллизации меньшего размера. На рис. 1.135 показана зависимость размера зерен сплава Fe – 3 мас. % Si от температуры отжига после прокатки на 50 %.

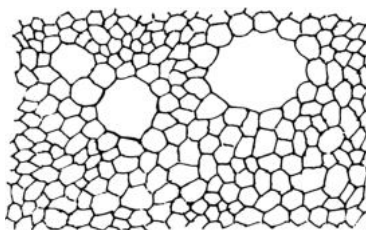


Рис. 1.134. Образование крупных зерен при вторичной рекристаллизации

Вторичная рекристаллизация связана со стабилизацией матрицы, т. е. с замедлением роста зерен, образовавшихся при первичной рекристаллизации. Стабилизация рекристаллизованной матрицы может быть обусловлена наличием дисперсных выделений второй фазы или сегрегаций примесей на границах зерен, а также образованием текстуры и толщиной изделия. Надежно установлено, что на стадии инкубационного периода зародышами вторичной рекристаллизации становятся крупные зерна, границы которых недостаточно стабилизированы, а следовательно, способны к быстрому росту по сравнению с остальными зернами при повышении температуры отжига.

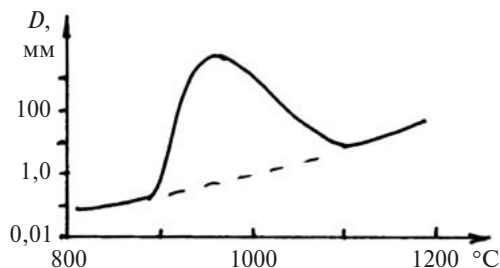


Рис. 1.135. Зависимость размера зерен сплава Fe – 3 мас. % Si от температуры отжига ($\epsilon = 50\%$)

Кинетика вторичной рекристаллизации похожа на кинетику первичной рекристаллизации. Зависимость доли объема $\xi_r(t) = V_r(t)/V$ (где V – исходный объем; $V_r(t)$ – объем, в котором вторичная рекристаллизация произошла), испытывавшего вторичную рекристаллизацию, от времени отжига описывается уравнением

$$\xi_r(t) = 1 - \exp(-at^n), \quad (1.151)$$

где t — время отжига; a и n — постоянные, определяемые из эксперимента.

3.2.12. Текстура первичной и собирательной рекристаллизации

Рекристаллизация деформированного металла часто приводит к формированию текстуры, которая может совпадать с текстурой деформации или отличаться от нее. Текстура рекристаллизованного материала зависит от многих факторов, в том числе и от схемы деформирования, степени и температуры деформации, температуры и продолжительности отжига, химического состава и др. Текстуры рекристаллизации часто кристаллографически связаны с исходными текстурами деформации. Например, в ГЦК-металлах решетка рекристаллизованных зерен относительно деформированных повернута вокруг общей оси, расположенной вдоль направления $\langle 111 \rangle$ на углы $30 \dots 40^\circ$. В ОЦК- и ГПУ-металлах также наблюдается взаимосвязь в расположении зерен до и после рекристаллизации.

Возникновение текстур рекристаллизации можно объяснить с помощью моделей ориентированного зарождения центров рекристаллизации или избирательного роста рекристаллизованных зерен.

Первая модель предполагает, что ориентировка зародышей не беспорядочна. Выбор ориентировки происходит уже на стадии формирования центров рекристаллизации. Субзерна с определенной ориентировкой получают более крупными и совершенными и становятся центрами рекристаллизации.

Модель ориентированного роста зародышей предполагает, что текстура рекристаллизации определяется исходной ориентировкой тех зародышей, скорость роста которых максимальна. Наибольшей подвижностью характеризуются высокоугловые границы с разориентировкой $25 \dots 40^\circ$. Поэтому в процессе отжига быстрее всех растут те центры рекристаллизации, которые отличаются ориентацией по отношению к исходным деформированным зернам на указанный интервал углов. Этой моделью объясняется связь текстур рекристаллизации и деформации.

Рост зерен при собирательной рекристаллизации часто вызывает изменение текстуры. При этом оно зависит от размера различно ориентированных зерен, подвижности и удельной поверхностной энергии

границ. Так, в поликристалле с четкой текстурой слабая составляющая ее компонента в ходе собирательной рекристаллизации еще больше ослабляется.

В поликристалле с рассеянной текстурой изменение ориентировок зерен зависит от их размера. Если размер зерен, обуславливающий слабую компоненту текстуры, больше размера более сильной компоненты текстуры, то при собирательной рекристаллизации усиливается слабая компонента текстуры. Но если соотношение размеров зерен обратное, то слабая компонента текстуры может и уменьшиться.

3.3. ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

3.3.1. Схема лазерного воздействия

Лазерное излучение, применяемое при обработке металлов, сфокусировано на малой площади (от долей миллиметра до нескольких миллиметров). Принципиально процесс осуществляется по трем схемам (рис. 1.136): импульсно-периодическое излучение, непрерывное излучение со сканированием, непрерывное излучение.

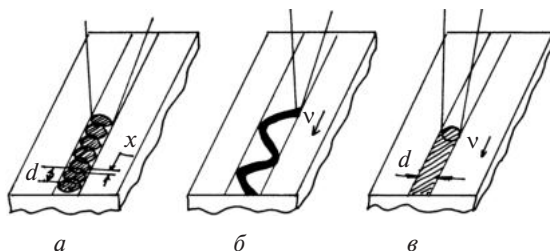


Рис. 1.136. Схема лазерного воздействия:
а – импульсно-периодическое излучение;
б – непрерывное излучение со сканированием;
в – непрерывное излучение

В первом случае используется импульсно-периодическое лазерное излучение, сфокусированное в пятно диаметром d . При этом каждый последующий импульс перекрывает предыдущее пятно нагрева, т. е. перекрытие x меньше диаметра пятна лазерного излучения d , $x < d$. Во второй схеме используется непрерывное излучение с высокой концентрацией лазерного излучения путем его фокусировки в пятно минимальных размеров. Процесс лазерного воздействия осуществляется

сканированием луча с одновременным линейным перемещением изделия в направлении обработки со скоростью v . В третьей схеме луч непрерывного лазерного излучения имеет большую мощность и обеспечивает достаточную плотность мощности при фокусировке в пятно значительных размеров. При лазерном воздействии происходит перемещение изделия в направлении обработки со скоростью v .

3.3.2. Классификация видов лазерной поверхностной обработки

Структурные и фазовые превращения в металлах, подвергнутых лазерному воздействию, стали основой для создания новых различных видов обработок поверхностных слоев. На рис. 1.137 представлена схема классификации видов лазерной поверхностной обработки (ЛПО), отличающихся результатом воздействия излучения на поверхностные слои, природой и характером протекающих в них процессов, условиями выполнения и т. д.



Рис. 1.137. Классификация процессов лазерной поверхностной обработки

Улучшение физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик металлов при различных видах ЛПО обусловлено изменением структуры, фазового и химического составов поверхностных слоев. Иногда с помощью ЛПО удается получить поверхностные слои с такими свойствами, структурой и химическим составом, которые невозможно или очень трудно получить с помощью традиционных ме-

тодов термической обработки. Используя лазерное излучение, можно выполнить такие виды локальной термической обработки, как, например, отжиг, закалка.

При лазерной поверхностной закалке из жидкого состояния (лазерное глазурирование) тонкие слои металла расплавляются и затем быстро затвердевают благодаря быстрому теплоотводу нижележащими холодными слоями металла. Так, расплавленные слои толщиной 2–25 мкм на поверхности никеля охлаждаются со скоростями порядка $10^6 \div 10^9$ К/с. С уменьшением толщины слоя скорость охлаждения возрастает. Изменение времени действия мощного лазерного излучения позволяет получить различную структуру в поверхностном слое металла: аморфное и микрокристаллическое состояния, пересыщенные твердые растворы, тонкие дендритные структуры и эвтектические смеси.

Лазерное оплавление используется для осуществления локальной сварки. Особенно это важно для случаев, когда для металлов или изделий из них сварка трудно выполнима традиционными способами. Лазерное оплавление успешно применяется при поверхностном легировании и при обработке покрытий. При обработке покрытий удается залечить дефекты типа пор и трещин, а также повысить прочность сцепления покрытия с основой.

Лазерная ударная обработка осуществляется импульсами очень малой длительности, но с высокой плотностью мощности излучения. В этом случае происходит взрывоподобное испарение материала и создание плазменного состояния у поверхности. Мгновенное расширение плазмы вызывает образование ударной волны, воздействующей на поверхностные слои обрабатываемого металла. Распространение ударной волны вглубь также приводит к образованию дефектов и изменению свойств металла в его объеме.

3.3.3. Лазерное поверхностное легирование

Лазерное поверхностное легирование в большинстве случаев используется при обработке изделий из железа и сталей. Для этой цели применяются порошки тугоплавких материалов (графита, вольфрама, молибдена, никеля и др.). Вначале на обрабатываемую поверхность наносится покрытие (например, гальваническим способом), или проводится накатка фольги, или осуществляется обмазка слоем пасты. Затем подготовленная поверхность металла подвергается лазерному воздействию, вызывающему расплавление поверхности изделия.

Важной особенностью лазерного поверхностного легирования является отсутствие постепенного уменьшения концентрации легирующих элементов при переходе от зоны оплавления к материалу основы. Изменение концентрации легирующих элементов происходит в узкой области. Вместе с тем в оплавленной зоне образуется достаточно однородное распределение компонентов. В ней удается получать сильно пересыщенные твердые растворы. Так, установлено, что концентрация молибдена, растворенного в α -железе при лазерной обработке, может достигь 36 мас. %, хотя максимальная равновесная растворимость не превышает 7 мас. %.

3.3.4. Аморфизация поверхности металлов

Лазерное оплавление поверхностных слоев металла — один из методов сверхбыстрой закалки из расплава. При этом важным достоинством данного метода является возможность формирования аморфных участков непосредственно на поверхности массивных изделий из металла. Например, при оплавлении лазерным излучением сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ на поверхности наряду с закристаллизованными участками образуются области толщиной 10 мкм с аморфной структурой.

Известно, что такие сплавы, как Fe–B, Fe–B–Si, Fe–P–Si, Fe–B–Si–C и Fe–Cr–Mo–W–B достаточно легко переходят в аморфное состояние. Но при лазерном оплавлении указанных сплавов не наблюдается формирование аморфной структуры. Это указывает на то, что для аморфизации сплавов при лазерном оплавлении необходимы более высокие скорости охлаждения, чем при других способах сверхбыстрой закалки из расплава. Последнее объясняется тем, что на оплавленной поверхности, полученной при лазерном воздействии, имеются готовые центры кристаллизации.

3.4. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

3.4.1. Влияние облучения на диффузию в металлах

Основной механизм диффузии в металлах является вакансионным. В связи с этим облучение, приводящее к образованию вакансий и межузельных атомов, способствует усилению диффузионных процессов. Экспериментально установлено, что радиационно-усиленная диффузия оказывает влияние на протекание фазовых превращений.

Коэффициент радиационно-усиленной диффузии D_{rad} можно представить в виде

$$D_{rad} = D_v c_v + D_i c_i, \quad (1.152)$$

где D_v , D_i — коэффициенты диффузии, обусловленные вакансионным и межузельным механизмами; c_v , c_i — концентрация вакансий и межузельных атомов.

Изменение концентрации дефектов определяется скоростью введения дефектов k_0 , плотности стоков c_s дефектов и температурой. При температурах вблизи абсолютного нуля все дефекты неподвижны и $D_{rad} = 0$. При более высоких температурах, когда подвижны только межузельные атомы, диффузия в начале процесса осуществляется за счет их движения и $D_{rad} \neq 0$. При еще более высоких температурах, когда подвижными становятся и вакансии, происходит увеличение D_{rad} .

Величина коэффициента радиационно-усиленной диффузии D_{rad} мала, хотя по порядку величины она может быть больше коэффициента диффузии, обусловленного термически равновесными вакансиями. Например, при 200 °С для меди с плотностью дислокаций $N_D = 10^{11} \text{ м}^{-2}$ и при скорости введения дефектов $k_0 = 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ коэффициент радиационно-усиленной диффузии — $D_{rad} = 6,5 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. А коэффициент диффузии, обусловленный термически равновесными вакансиями, равен $D_v = 6,2 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

3.4.2. Радиационно-стимулированная сегрегация

Радиационно-стимулированная сегрегация состоит в образовании радиационно-стимулированных выделений, перераспределении фаз, изменении фазового состава сплава. Она наблюдается при облучении сплавов нейтронами, электронами и ионами. Для объяснения радиационно-стимулированной сегрегации разработаны два механизма. Первый определяется образованием комплексов «точечный дефект — растворенный атом», которые способны диффундировать как единое целое. В основе второго механизма лежит обратный эффект Киркендалла, при котором диффузия вакансий или межузельных атомов к стокам точечных дефектов создает результирующие потоки растворенных атомов и атомов растворителя.

Действие обоих механизмов основано на связи результирующего потока атомов компонентов сплава с потоками дефектов, что приводит к диспропорции массопереноса, вызывающей сегрегацию. Значитель-

ные потоки дефектов при облучении возникают только тогда, когда вакансии и межузельные атомы подвижны. Иначе преобладает их комбинация и массоперенос на большие расстояния невелик.

Температурный интервал, в котором может происходить перераспределение компонентов на значительные расстояния при облучении и тем самым обуславливать радиационно-стимулированную сегрегацию, составляет $(0,3 \div 0,5)T_m$. Обнаружены следующие корреляции: а) для всех сплавов, кроме Ni–Ge и Al–Ge, подрамерные примеси обогащают области вблизи стоков; б) надрамерные примеси обедняют стоки.

3.4.3. Обратный эффект Киркендалла

Создание потоков дефектов в процессе облучения ведет к возникновению обратного эффекта Киркендалла, состоящего в появлении потока компонентов сплава. Это значит, что потоки точечных дефектов могут создавать градиенты концентраций компонентов в первоначально однородных сплавах. Обратный эффект Киркендалла может обеспечиваться вакансиями и межузельными атомами радиационного происхождения.

Например, в двойном сплаве $A-B$ при наличии градиента вакансий вблизи стока (рис. 1.138, *a*) возникает вакансионный поток J_v , что в свою очередь вызывает равный по величине поток атомов A и B $J_A^v + J_B^v$ в противоположном направлении. Потоки J_A^v и J_B^v переносят атомы A и B в количестве, пропорциональном их локальным концентрациям c_A и c_B и парциальным коэффициентам диффузии D_A^v и D_B^v . Поэтому если $D_A^v = D_B^v$, то состав сплава вблизи стока не изменяется. Но если $D_A^v \neq D_B^v$, то концентрация, создаваемая потоком быстро диффундирующего компонента в направлении от стока, будет больше его концентрации в необлученном сплаве. Поэтому обратный эффект Киркендалла, обусловленный вакансионным потоком всегда вызывает обеднение окрестности стока компонентом, имеющим большую скорость диффузии (рис. 1.138, *b*). Обратный эффект Киркендалла может вызываться и потоком межузельных атомов J_i . В этом случае поток межузельных атомов и связанные с ним потоки атомов J_A^i и J_B^i имеют одно направление (рис. 1.139, *a*). Поэтому любая разность парциальных коэффициентов диффузии по межузельному механизму будет вызывать преимущественный перенос более подвижных атомов в сторону стока, вызывая тем самым неоднородное распределение компонентов. На рис. 1.139, *b* приведено распределение компонентов вблизи стока в двойном сплаве $A-B$.

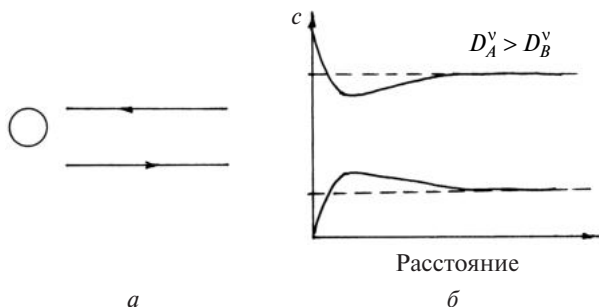


Рис. 1.138. Обратный эффект Киркендалла
вблизи стока дефектов (вакансий) в двойном сплаве $A-B$:
 a – схема потоков; b – распределение компонентов вблизи стока

При образовании потоков вакансий и межузельных атомов в процессе облучения распределение компонентов сплава определяется отношением парциальных коэффициентов диффузии по вакансионному D_A^v/D_B^v и межузельному D_A^i/D_B^i механизмами. Обоеднение области, прилегающей к стоку, компонентом A происходит тогда, когда $D_A^v/D_B^v > D_A^i/D_B^i$. И наоборот, обогащение окрестности стока атомами A происходит в случае $D_A^v/D_B^v < D_A^i/D_B^i$.

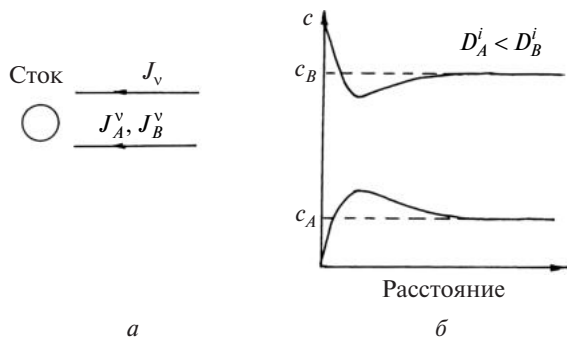


Рис. 1.139. Обратный эффект Киркендалла вблизи стока
дефектов (межузельных атомов) в двойном сплаве $A-B$:
 a – схема потоков; b – распределение
компонентов вблизи стока

Максимальное обогащение области вблизи стока компонентом A реализуется в случае, когда атомы компонента A диффундируют по междоузлиям, а атомы компонента B – только по вакансиям.

3.4.4. Радиационно-стимулированное выделение фаз

При облучении ненасыщенных твердых растворов установлено выделение новых фаз. После прекращения облучения и послерадиационного отжига при температурах ниже температуры облучения выделения фаз растворяются, т. е. выделения вызваны именно облучением, а не ускорены им.

В большинстве экспериментов наблюдаются небольшие выделения тех фаз, которые появились бы в слегка пересыщенных твердых растворах. Наблюдаются также метастабильные фазы, образующиеся обычно при старении пересыщенных твердых растворов. Но иногда образуются и непредсказуемые фазы.

В зависимости от компонентов сплава и от условий облучения могут наблюдаться следующие типы радиационно-стимулированных выделений: гомогенные и гетерогенные. Гомогенные выделения образуются в сплавах Al–Ag, Ni–Be, Cu–Be и др. Гетерогенные выделения подразделяются на две группы. В первой группе гетерогенные выделения связаны с существующими в сплаве микроструктурными несовершенствами (Ni–Si, Ni–Ge, Ni–Be, Pd–Mo, Pd–W). Гетерогенные выделения второй группы связаны с неоднородностью образования дефектов в различных областях. Например, выделение наблюдалось в областях неоднородного введения дефектов при бомбардировке сплава Ni–Si ионами H^+ .

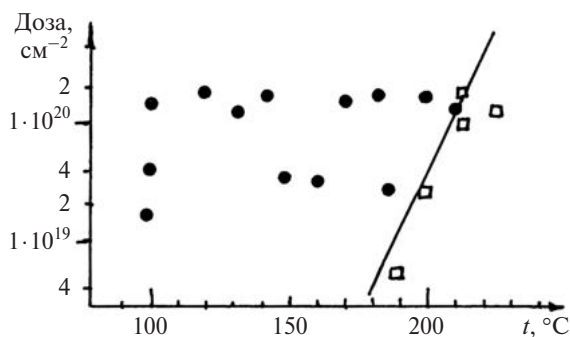


Рис. 1.140. Граница области радиационно-стимулированного выделения в сплаве Al – 1,9 ат. % Zn в зависимости от параметров облучения электронами: кружки (●) соответствуют области выделений; квадраты (□) – выделения не наблюдаются

Образование радиационно-стимулированных выделений наблюдается в широкой области потоков облучения. При этом для появления радиационно-стимулированных выделений фаз необходимо выполнение следующего условия: температура облучения должна быть ниже некоторого значения, зависящего от скорости введения дефектов и состава сплава. На рис. 1.140 приведена граница области радиационно-стимулированного выделения в сплаве Al – 1,9 ат. % Zn в зависимости от параметров облучения электронами с энергией 1 МэВ.

Однако существуют и сплавы, например, Al–Ge и Al–Mg, в которых явление радиационно стимулированного выделения фаз не наблюдается.

3.4.5. Морфология выделений второй фазы

Выделение второй фазы у стока может оказывать существенное влияние на его структуру и протекающие процессы. Так, структура исходного стока вакансий и межузельных атомов может измениться за счет появления межфазных границ, которые либо сами действуют как дополнительные стоки для точечных дефектов, либо служат путями быстрой их диффузии к исходным стокам. Множество возможных ситуаций у стока зависит от энергии и кинетики конкретных процессов, которые проявляются в таких условиях. Ниже рассмотрены некоторые простые случаи.

Для стоков в виде пор можно выделить две крайние ситуации, возможные при образовании выделений второй фазы, которые изображены на рис. 1.141. В первом случае избыточные растворенные атомы, захваченные потоком мигрирующих дефектов, выделяются в виде слоя обогатщенной этими атомами β -фазы на поверхности пор. Во втором случае избыточные растворенные атомы выделяются в виде равновесных частиц β -фазы, связанных с порой. Реализация той или другой конфигурации выделений фаз зависит от энергетических и кинетических соотношений процесса. С термодинамической точки зрения вторая конфигурация, представленная на рис. 1.141, более выгодна за счет более низкого значения энергии межфазной границы вакуум (в поре) – α -фаза по сравнению с энергией границы вакуум – β -фаза и относительно высокой энергии границы между фазами α и β . Но с точки зрения кинетики данная кон-

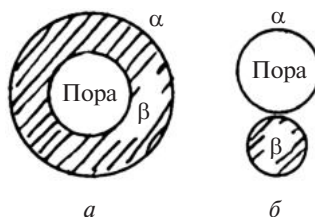


Рис. 1.141. Возможные случаи конфигурации выделений фазы вблизи стока:
a – вокруг поры;
б – около поры

фигурация требует, чтобы растворенные атомы обладали относительно высокой диффузионной подвижностью в окрестности стока, что позволяло бы им достаточно быстро мигрировать к частицам β -фазы. Необходимая подвижность атомов может обеспечиваться их быстрой диффузией вдоль поверхности пор и границы раздела между α - и β -фазами.

Возможно образование выделений β -фазы на дислокациях, как показано на рис. 1.142. Их конфигурация также зависит от термодинамических и кинетических параметров. Конфигурация типа *a* возможна в случае, если выделения: 1) полностью когерентны с матрицей; 2) по упругим свойствам «мягче» матрицы, но имеют тот же параметр решетки, так что дислокация располагается предположительно в центре выделения; 3) обладают достаточной подвижностью, так что они способны мигрировать в матрице совместно с переползающей дислокацией. Если выделения «тверже» матрицы и имеют меньший параметр решетки, то формируется конфигурация, приведенная на рис. 1.142, *б*. Если же выделения β -фазы только частично когерентны с матрицей, то образуется конфигурация, изображенная на рис. 1.142, *в*.

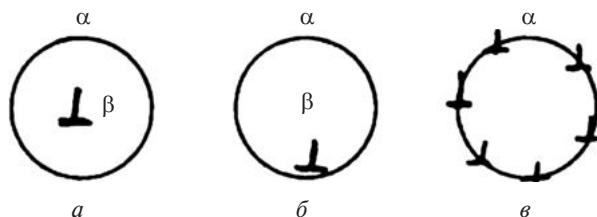


Рис. 1.142. Возможные конфигурации выделений фазы вблизи дислокаций (*a–в*)

Кроме того, важно отметить, что образование выделений второй фазы во многих случаях приводит к появлению заметных внутренних напряжений. Величина эффекта зависит от геометрии самих выделений, а также от соотношения между кристаллическими решетками соответствующих фаз.

3.4.6. Изменение морфологии выделений второй фазы при облучении

Многие механические и физические свойства, а также стабильность двухфазных материалов зависят от морфологии выделений второй фазы (распределение по размерам, форма, плотность, объемная доля). В про-

цессе облучения происходит изменение микроструктуры, что необходимо учитывать при эксплуатации материала.

На заключительной стадии распада пересыщенного твердого раствора происходит укрупнение выделений фазы (или огрубление, или коалесценция). Стадия огрубления структуры характеризуется относительной неизменностью концентрационного состава матрицы и, следовательно, постоянством объемной доли выделений второй фазы. При огрублении из маленьких выделений вырастают большие, а плотность выделений с увеличением времени старения уменьшается. Коалесценция выделений второй фазы требует переноса массы за счет диффузии, т. е. связана с существованием дефектов (вакансий, межузельных атомов). Облучение, вызывающее значительное увеличение концентрации вакансий, должно способствовать огрублению структуры, что и наблюдалось при исследовании сплавов Ni–Al и Ni–Si. На рис. 1.143 представлены дозовые зависимости куба средней длины ребра выделений γ' (Ni_3Si) в сплаве Ni – 12,7 ат. % Si, облученного при различных температурах.

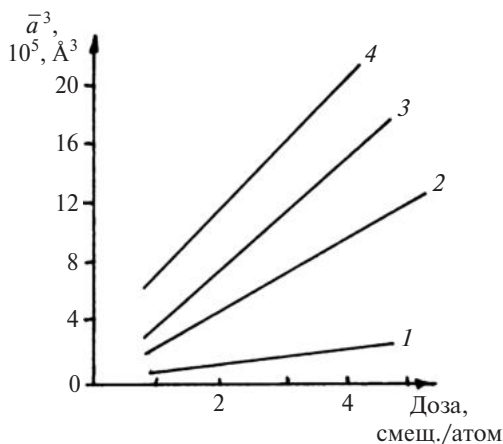


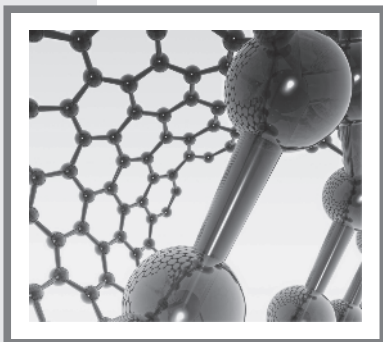
Рис. 1.143. Зависимость куба средней длины ребра фазы в сплаве Ni – 12,7 ат. % Si от дозы при различных температурах облучения: 1 – 450 °C; 2 – 500 °C; 3 – 550 °C; 4 – 600 °C

Во время облучения также протекают процессы перераспределения существующих выделений и зарождение новых. Перераспределение выделений наиболее заметно при низких дозах облучения. Оно проис-

ходит одновременно с усилением укрупнения выделений, приводящим к уменьшению плотности выделений с ростом дозы. Перераспределение включает в себя селективный распад выделений в некоторых областях при одновременном усиленном росте выделений в ближайших соседних областях.

Перезарождение выделений характеризуется увеличением плотности выделений с увеличением времени облучения. При этом новые выделения зарождаются и растут в тех областях, которые в начальной период облучения были свободны от выделений. Процесс перезарождения приводит к заполнению зон, ранее свободных от выделений. Этот процесс также сопровождается уменьшением размеров ранее образовавшихся выделений. Вскоре невозможно отличить вновь образованные выделения от существующих ранее, до начала процесса перезарождения. В результате перезарождения образуется более пространственно однородная микроструктура, в противоположность микроструктуре, развивающейся во время протекания процесса перераспределения выделений.

Раздел II



**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
НАНОМАТЕРИАЛЫ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ
ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Разработку новых материалов и технологий их получения и обработки в настоящее время общепризнанно относят к так называемым ключевым, или критическим, аспектам основы экономической мощи и обороноспособности государства. Начало XXI в. ознаменовалось революционным развитием нанотехнологий и наноматериалов. Они уже используются во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности (промышленность, оборона, информационная сфера, радиоэлектроника, энергетика, транспорт, биотехнология, медицина). Принято считать, что по аналогии с тем, как XIX в. называли веком пара, а XX в. — веком атома и компьютера, XXI в. будет веком нанотехнологий.

Такие перспективы требуют оперативного внедрения в образовательные программы дисциплин, необходимых для подготовки специалистов, способных эффективно и на современном уровне решать фундаментальные и прикладные задачи в области наноматериалов и нанотехнологий.

В настоящее время существуют два подхода к рассмотрению основных понятий наномира. Согласно первому подходу объекты наномира анализируются с учетом только их наноразмерных параметров, для которых устанавливаются условные границы возможных изменений. Согласно второму подходу объекты наномира характеризуются особыми свойствами, которые проявляются в силу присущих им наноразмеров.

Принято считать, что к объектам наномира относятся такие объекты, характерные размеры которых лежат в пределах от 1 до 100 нм. Такое размерное ограничение довольно условно. Главная особенность нанообъектов состоит в том, что в силу их малости в них проявляются особые свойства, которые во многих случаях могут проявляться и тогда, когда размеры нанообъектов превышают условно установленный предел в 100 нм.

К наноматериалам относятся такие материалы, которые характеризуются нанометровым масштабом размеров хотя бы в одном из трех измерений. При этом нанометровый масштаб размеров может относиться

как к образцу материала в целом, так и к его структурным элементам. Соответственно, в первом случае нанообъектами являются непосредственно образцы материалов, во втором – их структурные элементы.

К наиболее характерным особенностям наноматериалов можно отнести появление нетрадиционных видов симметрии структуры и особых видов сопряжения границ раздела фаз; ведущую роль процессов самоорганизации в структурообразовании, доминирующих над процессами искусственного упорядочения; высокую полевую активность и каталитическую избирательность поверхности наночастиц и их ансамблей; особый характер протекания процессов передачи энергии, заряда и конформационных изменений, отличающихся низким энергопотреблением, высокую скорость и наличие синергетических признаков.

К числу основных причин проявления вышеуказанных особенностей наноматериалов и наносистем относятся высокая удельная поверхность и связанная с ней высокая энергетическая активность наночастиц; повышенная роль размерных эффектов, которая проявляется как в индивидуальных наночастицах, так и в их ансамблях – из-за значительной площади границ раздела. Все это находит свое отражение в механизмах упорядочения наночастиц, свойствах наночастиц и их ансамблей, в закономерностях различных процессов.

В практической деятельности особо важную роль играют функциональные наноматериалы, т. е. такие наноматериалы, которые используются или пригодны к использованию для решения практических задач и, соответственно, обладают функциональными свойствами, определяющими области их практического применения.

НАНООБЪЕКТЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Наноматериалы имеют ряд структурных особенностей, обусловленных наличием параметров, которые могут относиться к структуре как в целом, так и к ее отдельным элементам. В свою очередь структурные особенности наноматериалов находят свое отражение в необычном проявлении их свойств. Поскольку наноматериалы лежат в основе создания наносистем, то свойства наносистем в значительной степени зависят от свойств наноматериалов.

Существуют различные виды наноматериалов, каждый из которых характеризуется присущей ему спецификой структуры и, как следствие, свойств. Особенности наноматериалов и создаваемых на их основе наносистем проявляются, прежде всего, в размерных эффектах, среди которых особое место занимают квантовые эффекты. Наноматериалы подразделяются по степени структурной сложности на наночастицы и наноструктурные материалы (рис. 2.1).

Наночастицы представляют собой наноразмерные комплексы определенным образом взаимосвязанных атомов или молекул.

К наночастицам относятся:

- нанокластеры, среди которых различают упорядоченные нанокластеры, характеризующиеся наличием определенного порядка в расположении атомов или молекул и сильными химическими связями, и неупорядоченные нанокластеры, характеризующиеся, соответственно, отсутствием порядка в расположении атомов или молекул и слабыми химическими связями;
- нанокристаллы (кристаллические наночастицы), характеризующиеся упорядоченным расположением атомов или молекул и сильными химическими связями — подобно массивным кристаллам (макрокристаллам);
- фуллерены, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде сфероподобного каркаса;
- нанотрубки, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде цилиндрического каркаса, закрытого с торцов каркасными куполами;
- супермолекулы, состоящие из «молекулы-хозяина» с пространственной структурой, в полости которого содержится «молекула-гость»;

- биомолекулы, представляющие собой сложные молекулы биологической природы, характеризующиеся полимерным строением (ДНК, белки);
- мицеллы, состоящие из молекул поверхностно-активных веществ, образующих сфероподобную структуру;
- липосомы, состоящие из молекул особых органических соединений – фосфолипидов, образующих сфероподобную структуру.

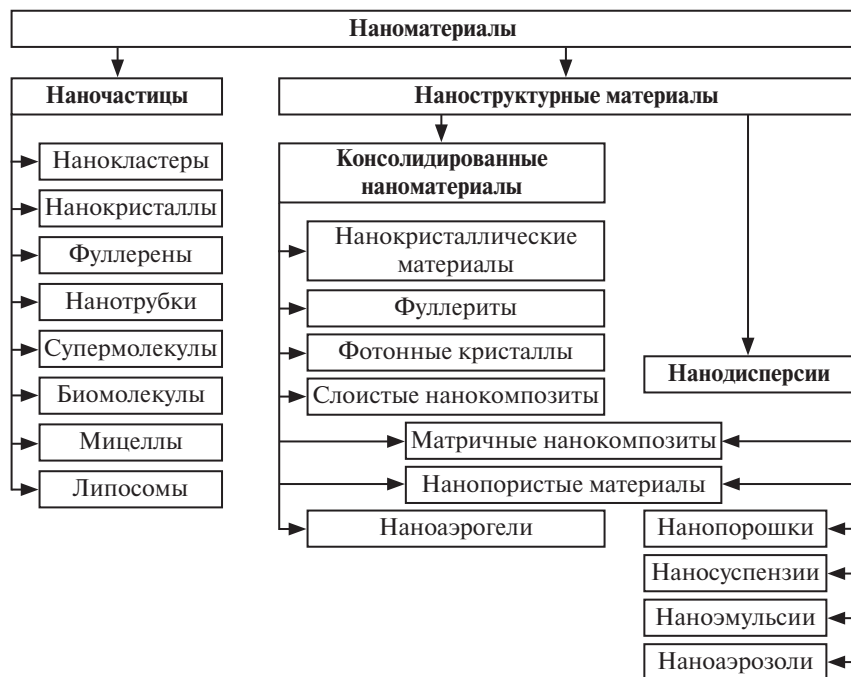


Рис. 2.1. Классификация наноматериалов по структурным признакам

Наноструктурные материалы представляют собой ансамбли наночастиц. В таких материалах наночастицы играют роль структурных элементов. Наноструктурные материалы подразделяются по характеру взаимосвязи наночастиц на консолидированные наноматериалы и нанодисперсии.

Консолидированные наноматериалы – это компактные твердофазные материалы, состоящие из наночастиц, которые имеют фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связаны непосредственно друг с другом.

К консолидированным наноматериалам относятся:

- нанокристаллические материалы, состоящие из нанокристаллов, которые обычно называют нанозернами, или нанокристаллитами;
- фуллериты, состоящие из фуллеренов;
- фотонные кристаллы, состоящие из пространственно-упорядоченных элементов, которые сравнимы по размеру в одном, двух или трех направлениях с полудлиной световой волны;
- слоистые нанокомпозиты (сверхрешетки), состоящие из слоев различных материалов наноразмерной толщины;
- матричные нанокомпозиты, состоящие из твердофазной основы – матрицы, в объеме которой распределены наночастицы (или нанопроволоки);
- нанопористые материалы, характеризующиеся наличием нанопор;
- наноаэрогели, содержащие прослойки наноразмерной толщины, разделяющие поры.

Нанодисперсии представляют собой дисперсные системы с наноразмерной дисперсной фазой.

К нанодисперсиям относятся указанные выше матричные нанокомпозиты и нанопористые материалы, а также:

- нанопорошки, состоящие из соприкасающихся друг с другом наночастиц;
- наносuspензии, состоящие из наночастиц, свободно распределенных в объеме жидкости;
- наноэмульсии, состоящие из наночапель жидкости, свободно распределенных в объеме другой жидкости;
- наноаэрозоли, состоящие из наночастиц или наночапель, свободно распределенных в объеме газообразной среды.

Особой разновидностью наноструктурных материалов являются биомолекулярные комплексы, которые, так же как и биомолекулы, имеют биологическую природу.

Довольно часто образцы различных наноструктурных материалов являются объемными (массивными), т. е. характеризуются микро- или макроразмерами, в то время как составляющие их структурные элементы являются наноразмерными.

В разных наноматериалах могут иметь место те или иные особенности проявления эффектов, связанных с малыми размерами составляющих их структур.

Так, в нанокристаллических и нанопористых материалах резко увеличивается удельная поверхность, т. е. доля атомов, находящихся в тонком (~ 1 нм) приповерхностном слое. Это приводит к повышению реакционной способности нанокристаллов, поскольку атомы, находящиеся на по-

верхности, имеют ненасыщенные связи в отличие от атомов в объеме, которые связаны с окружающими их атомами. Изменение соотношения атомов на поверхности и в объеме также может привести к атомной реконструкции, в частности, к изменению порядка расположения атомов, межатомных расстояний, периодов кристаллической решетки. Размерная зависимость поверхностной энергии нанокристаллов предопределяет соответствующую зависимость температуры плавления, которая для нанокристаллов становится меньше, чем для макрокристаллов. В целом в нанокристаллах наблюдается заметное изменение тепловых свойств, что связано с изменением характера тепловых колебаний атомов.

В ферромагнитных наночастицах при уменьшении размера ниже некоторого критического значения становится энергетически выгодным разбиение на домены. В результате наночастицы превращаются из полидоменных в однодоменные, приобретая при этом особые магнитные свойства, выражающиеся в суперпарамагнетизме.

Весьма необычными свойствами в силу специфики своей структуры характеризуются фуллерены и нанотрубки, а также молекулярные и биомолекулярные комплексы, функционирование которых подчиняется соответственно законам молекулярной химии и биологии.

Особенности структуры и свойств индивидуальных наночастиц накладывают определенный отпечаток на структуру и свойства образующих на их основе консолидированных наноматериалов и нанодисперсий. Типичным тому примером являются нанокристаллические материалы, которые характеризуются пониженной долей зерен и, соответственно, повышенной долей межзеренных границ в объеме материала. Одновременно в них происходит изменение структурных характеристик как зерен, так и межзеренных границ. В результате в нанокристаллических материалах существенно изменяются механические свойства. При определенных условиях эти материалы могут обладать сверхтвердостью или сверхпластичностью.

В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур (мерности наноматериалов), их также подразделяют на нуль-, одно-, дву- и трехмерные.

К нульмерным наноструктурам относят:

- свободные кластеры;
- стабилизированные кластеры, квантовые точки;
- кластеры в матрице;
- наночастицы в нанореакторах;
- наночастицы в оболочке;
- самоорганизованные наноструктуры;
- неупорядоченные наночастицы в матрице.

Одномерными принято называть наноструктуры, размер которых в одном направлении значительно превосходит размеры в двух других, причем последние находятся в нано-диапазоне. В зависимости от соотношения геометрических размеров в различных направлениях можно выделить следующие типы одномерных наночастиц:

- $L_c \gg L_a \approx L_b$: размер в одном из направлений значительно (более чем на порядок) превосходит размеры в двух других, а частицу можно условно считать цилиндрической с высотой, значительно превосходящей ее диаметр. Такого рода частицы называют нитевидными наночастицами или нанонитями. К нитевидным наноструктурам нередко относят и вискеры – нитевидные кристаллы с толщиной от 30 нм и соотношением длины к толщине более 1000;

- $L_c > L_a \approx L_b$: длина наночастицы превышает диаметр не более чем на один порядок, частицы схожи с цилиндрами, незначительно вытянутыми вдоль оси. В литературе такие объекты называют наностержнями;

- $L_c \gg L_a > L_b$: в случае, когда различием в длинах вдоль осей, перпендикулярных оси c , пренебречь нельзя, вводят термин наноленты;

- нанотрубки – тубулярные наносистемы, которые представляют собой полые цилиндрические образования с крайне малой (до одного атомного слоя) толщиной стенок.

К двумерным наноструктурам традиционно относят:

- тонкие пленки толщиной до сотен нанометров;
- двумерные массивы объектов, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне – пленки Ленгмюра – Блуджетт, самособирающиеся слои, нанопластины.

К классу трехмерных наноструктур следует относить:

- нанокompозиты;
- трехмерные массивы нанообъектов.

При этом сами композиты могут включать нуль-, одно- и двумерные объекты, т. е. представлять собой массивы квантовых точек (или квантовых ям), нитей, многослойные пленки или слоистые соединения, а также различные комбинации этих типов наноструктур.

4.2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

К настоящему времени разработано большое количество методов и способов получения наноматериалов. Это, с одной стороны, обусловлено разнообразием состава и свойств наноматериалов, а с другой –

позволяет расширять ассортимент данного класса веществ, создавать новые, уникальные образцы.

Существуют два пути формирования наноструктур. Первый из них — снизу вверх — это собирание отдельных атомов в более крупные образования. Данный механизм реализуется в процессах, связанных с зарождением и ростом новой фазы. Примером служат методы испарения-конденсации, химического осаждения, окислительно-восстановительные процессы.

Второй механизм, называемый сверху вниз, — это разрушение крупных частиц и зерен на более мелкие структурные составляющие. Он имеет место при разрушении уже существующей структуры на более мелкие элементы и реализуется в процессах механического измельчения, интенсивной пластической деформации, методе высокодозных облучений.

Наиболее объективной в настоящее время является классификация методов, основанная на природе основного процесса, в результате которого происходит синтез наноматериалов. При таком подходе методы получения наноматериалов можно разделить на механические, физические, химические и биологические.

В основе механических методов получения наноматериалов лежит воздействие больших деформирующих нагрузок: давления, изгиба, вибрации, трения, кавитационных процессов и т. п. К таким методам относятся механическое измельчение, методы интенсивной пластической деформации, методы механических воздействий различных сред. Биологические методы получения наноматериалов основаны на использовании биохимических процессов, происходящих в белковых телах. Физические методы получения основываются на физических превращениях: испарении, конденсации, возгонке, закалке, термоциклировании и т. п. К химическим относятся методы, основным диспергирующим этапом которых является собственно химическая реакция: электролиз, восстановление, термическое разложение.

В этой книге более пристальное внимание уделим методам физического и химического диспергирования.

4.2.1. Физические методы получения наноматериалов

Группа физических методов получения наноматериалов включает методы распыления, процессы испарения-конденсации, вакуум-сублимационную технологию, методы превращений в твердом состоянии.

Получение наноматериалов распылением расплавов. Одним из наиболее распространенных является метод распыления струи расплава

жидкостью или газом. Суть метода заключается в том, что тонкая струя жидкости подается в камеру, где разбивается на мелкие капли потоком сжатого инертного газа или другой жидкости. Принципиальные схемы осуществления этого процесса приведены на рис. 2.2. В качестве рабочих газов используются аргон или азот; в качестве разбивающих жидкостей – вода, спирты, ацетон, ацетальдегид.

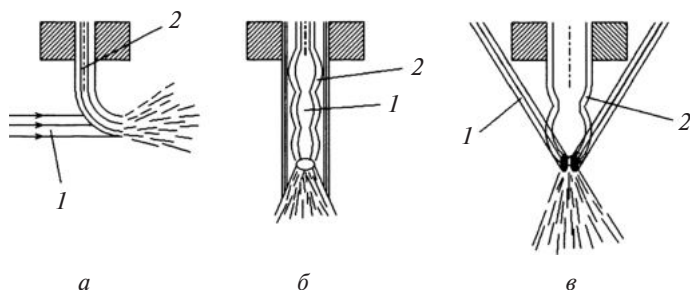


Рис. 2.2. Схемы распыления струи расплава:

- a* – газовый поток, направленный перпендикулярно струе расплава;
- б* – распыление соосным газовым потоком;
- в* – газовый поток, направленный под углом к струе расплава;
- 1* – разбивающий газовый поток;
- 2* – диспергируемый поток расплава

Основную роль в распаде струи жидкости под воздействием на нее диспергирующего потока играют аэродинамические силы, определяемые главным образом относительной скоростью перемещения диспергирующего вещества и его плотностью. Механизм диспергирования заключается в последовательном дроблении струи жидкости сначала на первичные, а затем на вторичные, более дисперсные, частицы. На размер порошка влияет рабочее давление разбивающей струи: чем больше давление, тем меньше размер частиц диспергируемого материала. Также на гранулометрический состав и морфологию частиц порошка оказывают влияние температура расплава во время распыления и площадь поперечного сечения его струи.

Данным методом можно получать порошок с размером частиц 50–100 нм. Форма частиц распыленного материала обычно бывает каплеобразной или сферической. Однако при высоких скоростях охлаждения возможно образование частиц неправильной формы.

Примесный состав полученного порошка в основном определяется чистотой исходного материала. Однако в ходе диспергирования возможно загрязнение продукта веществами-распылителями: азотом,

инертными газами, а в случае применения органических веществ — углеродом. Использование воды может обусловить формирование на частицах оксидной пленки.

Более усовершенствованными разновидностями метода, которые активно применяются в настоящее время, являются способы двойного и центробежного распыления.

Суть способа двойного распыления заключается в насыщении расплава металла растворимым газом при высоком давлении и последующем распылении такого расплава другим нерастворимым газом. В ходе остывания пересыщенных газом капель происходит взрывное выделение растворенного газа и разрыв полужатвердевшей капли на более мелкие частицы. Таким образом, происходит двойное распыление материала. Этим способом можно получить порошки размером от 1 до 10 нм.

В способе центробежного распыления нанопорошок получается в результате разбрызгивания расплавленного материала в неокислительной атмосфере центробежной силой. Схема такого распыления представлена на рис. 2.3.

Важным преимуществом процесса распыления под действием центробежных сил является возможность реализации диспергирования в инертном газе или вакууме. С помощью регулирования атмосферы в печи можно диспергировать тугоплавкие металлы, а также металлы, имеющие сильное сродство к кислороду. Размеры частиц, получаемых этим методом, — около 100 нм.

Еще одним способом формирования наноструктур является закалка из жидкого состояния, или спиннингование, которое заключается в получении тонких лент с помощью быстрого, не менее 10^6 К/с, охлаждения расплава на поверхности вращающегося барабана.

Несомненными преимуществами метода распыления являются:

- высокая производительность и экономичность;
- широкий диапазон веществ, которые можно получать в наносостоянии этим методом.

К недостаткам можно отнести:

- как правило, широкое распределение частиц по размерам;
- необходимость специального оборудования;
- необходимость защиты порошков от окисления в процессе получения.

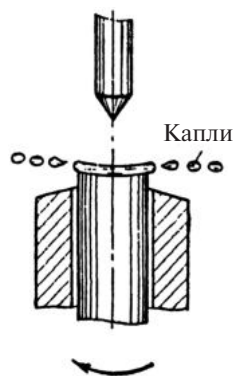


Рис. 2.3. Схема распыления расплава под действием центробежных сил (метод вращающегося электрода)

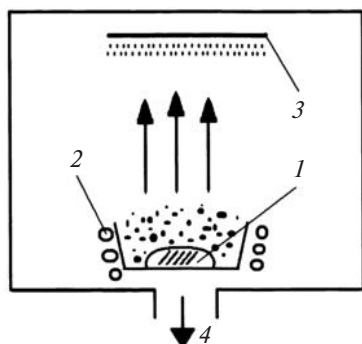


Рис. 2.4. Схема установки для получения нанопорошка методом испарения-конденсации:
 1 – испаряемое вещество;
 2 – нагреватель;
 3 – осадительная поверхность;
 4 – откачка сосуда

Получение наноматериалов методом испарения-конденсации. Все методы испарения-конденсации основаны на синтезе нанообъектов путем быстрой смены агрегатного состояния вещества, т. е. в результате фазовых переходов пар – твердое тело или пар – жидкость – твердое тело. Если классифицировать эти методы по варианту нагрева испаряемого материала, то различают резистивный, лазерный, плазменный, электрической дугой, индукционный, ионный способы. Процесс испарения-конденсации можно проводить в вакууме или среде нейтрального газа, а также применять различные способы охлаждения.

Схема установки для получения нанопорошка методом испарения-конденсации приведена на рис. 2.4.

Испаряемое вещество, как правило, помещают в тигель или лодочку из тугоплавких химически инертных материалов, таких как вольфрам, тантал, графит или стеклоуглерод. Также возможно бестигельное испарение с помощью мощных импульсов тока, лазерного или плазменного нагрева. При этом чистота конденсата повышается.

Для производства наночастиц металлов широкое распространение получили плазменная и лазерная технологии, электродуговое расплавление и электрический взрыв проводников.

Методы испарения-конденсации имеют ряд положительных сторон:

- высокую производительность;
- возможность диспергирования без контакта с оборудованием;
- возможность одностадийного получения пленок, защитных покрытий, эмульсий, композитов.

К недостаткам методов можно отнести:

- необходимость сложного оборудования, высокую трудоемкость;
- использование в качестве исходного вещества уже готовых металлов или материалов нужного состава;
- широкое распределение частиц по размерам;
- трудности контроля химического состава конечного продукта в случае использования механической смеси компонентов;
- окисленность порошков металлов.

Получение наноматериалов по вакуум-сублимационной технологии.

В основе вакуум-сублимационной технологии лежит такое изменение агрегатного состояния вещества, как возгонка. Процесс получения нанопорошков трехстадийный. На первой стадии готовится исходный раствор обрабатываемого вещества или нескольких веществ. Вторая стадия – замораживание раствора – имеет цель зафиксировать равномерное пространственное распределение компонентов, присущее жидкости, для получения минимально возможного размера кристаллитов в твердой фазе. Именно эта стадия предопределяет структуру продукта и его свойства. Так, с повышением скорости замораживания размер образующихся структурных элементов, как правило, уменьшается, а равномерность пространственного распределения компонентов возрастает. Третья стадия – удаление из замороженного раствора кристаллитов растворителя путем его возгонки.

В итоге получается пористое тело, образованное кристаллитами растворенных веществ, слабо связанными между собой посредством «мостов». Незначительное механическое воздействие разрушает пористое тело, в результате чего образуется порошок, размер частиц которого по порядку величины равен размеру частиц растворенных солей, сформировавшихся на стадии замораживания.

Основными способами замораживания исходного раствора, применяемыми для получения нанопорошков, являются распыление в криогенные жидкости, распыление в вакуум (испарительное замораживание), распыление или тонкослойное нанесение раствора на охлаждаемую металлическую поверхность (контактная кристаллизация).

Как показывает практика, лишь двумя последними способами можно с достаточной эффективностью получать наноматериалы и устойчиво реализовывать технологический процесс.

На рис. 2.5 представлена схема установки для получения нанопорошков по вакуум-сублимационной технологии с применением испарительного замораживания.

Данным методом получен широкий спектр материалов в наносостоянии:

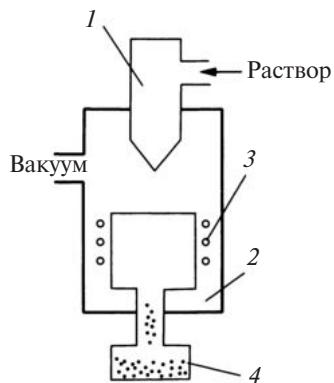


Рис. 2.5. Схема установки для получения нанопорошков по вакуум-сублимационной технологии:
1 – смеситель; 2 – вакуумная камера и холодильник;
3 – нагреватель;
4 – накопитель

ферриты, оксиды, нитриды, карбиды, соединения с высокотемпературной сверхпроводимостью и др.

К преимуществам вакуум-сублимационной технологии относятся:

- гранулированность продукта, что облегчает его транспортировку при минимальном пылеобразовании и способствует длительному хранению без заметного изменения свойств;
- низкое пылеобразование, что повышает безопасность синтеза наноматериалов;
- благоприятные предпосылки для организации непрерывного производства.

Однако в качестве недостатков необходимо отметить следующее:

- ограничения по растворимости сужают перечень получаемых этим методом материалов;
- для проведения процесса сублимации необходимо специальное оборудование.

Получение наноматериалов с использованием твердофазных превращений. В последнее время разработан ряд методов получения наноматериалов, в которых диспергирование проводится в твердом веществе без изменения агрегатного состояния.

К ним относится контролируемая кристаллизация из аморфного состояния, посредством которой получают массивные наноматериалы. Метод заключается в получении аморфного материала, например, закалкой из жидкого состояния, а затем его кристаллизацией в условиях контролируемого нагрева.

Данным способом можно получать наноматериалы, склонные к аморфизации. К таковым относятся различные сплавы переходных металлов с неметаллами, например Fe–B, Fe–Si, Fe–Si–B, Fe–Cr–B, Fe–Mo–Si–B, Ti–Ni–Si, Ni–P, Fe–Cu–Nb–B, Fe–Zr, Al–Cr–Ce–Co и др. Получаемые в результате процесса размеры кристаллитов зависят от природы материала и вида термообработки.

Метод контролируемой кристаллизации из аморфного состояния имеет ряд достоинств:

- возможность получения пленочных и объемных нано- и аморфнокристаллических материалов;

- изготовление беспористых материалов.

Однако данный способ имеет весьма существенные ограничения:

- по составам, которые доступны аморфизации;
- по размерам получаемой продукции.

Создание наноструктур возможно также способами облучения сплавов высокоэнергетическими частицами и циклических превращений, а также путем упорядочения нестехиометрических соединений.

4.2.2. Методы химического диспергирования

Все методы синтеза наносред с помощью химических реакций подразделяют на три группы. К первой относятся методы, в которых диспергирование происходит в ходе химического превращения. Во вторую включены методы, основанные на различных вариантах электрохимических реакций. К третьей группе относятся методы, в определенной степени сочетающие химические и физические превращения.

Получение наноматериалов с использованием химических реакций. Широко используемым является метод осаждения, который заключается в осаждении гидроксидов металлов из растворов их солей с помощью осадителей. В качестве последних используются щелочные растворы, например NH_4OH , NaOH , KOH и др.

В общем виде процесс описывается следующей реакцией:

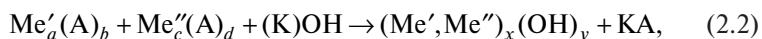


где A – анионы: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ; K – катионы: Na^+ , NH_4^+ , K^+ ; x , y – коэффициенты.

Путем регулирования pH и температуры раствора возможно создание оптимальных условий осаждения для получения наноматериалов, при которых достигаются большие скорости кристаллизации и, соответственно, образуется высокодисперсный гидроксид. Полученный осадок промывают, сушат, прокаливают и при необходимости восстанавливают.

Нанопорошки металлов, полученные данным методом, имеют размер частиц от 10 до 150 нм. Варьируя параметры процесса осаждения, можно изменять размер, а также получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой, неправильной формы.

С целью синтеза сложных гидроксидных соединений металлов используется способ соосаждения, суть которого заключается в одновременной подаче в реакционный сосуд осадителя и смешанного раствора солей металлов. При этом протекает следующая реакция:



где A – анионы; Me' , Me'' – катионы разных металлов и щелочи соответственно; a , b , c , d – коэффициенты.

Данный метод позволяет получать сложные кислородсодержащие соединения с заданным соотношением катионов, что приводит к повышенной растворимости металлов друг в друге в конечном продукте.

К этому же методу можно отнести осаждение в эмульсиях, создаваемых несмешивающимися растворами. Таким образом, можно получать наночастицы, покрытые слоем органических молекул.

Путем осаждения и соосаждения в наносостоянии можно получать оксидные, металлические и металлооксидные порошки, композиции на их основе, ферриты и соли с частицами разной формы, химического и фазового составов, дисперсностью, распределению по размерам. Кроме того, материалы, синтезированные этими методами, характеризуются высокой химической однородностью и реакционной способностью.

Получение нанопорошков методом гетерофазного взаимодействия основано на замещении катионов или анионов твердой фазы на ионы окружающей жидкой среды. Метод используется для получения композиционных частиц, в частности наночастиц одного материала, покрытых слоем другого.

Еще одним методом из данной группы является золь-гельный метод. Золев называется раствор коллоидных частиц в жидкости. Коллоидные частицы — это твердые частицы размером 1–100 нм. Гель представляет собой сеть жестко связанных полимерных цепочек длиной до нескольких микрометров. Его рассматривают как промежуточное между жидким и твердым состоянием. Это так называемое жидкообразное твердое состояние.

Образование геля из золя обусловлено химическими превращениями в жидкой коллоидной системе, приводящими к образованию сетки или каркаса и придающими ей определенные свойства твердого тела. Эти превращения положены в основу золь-гель-технологии формирования тонких пленок из жидких эмульсионных композиций. Пленкообразующая жидкая композиция наносится на поверхность подложки и при последующей термообработке в процессе золь-гель-превращений переходит в твердое состояние.

Наиболее подходящими реагентами для таких превращений являются алкоксисоединения кремния, обобщенная формула которых имеет вид $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R — это CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 и др. Аналогичные органические соединения других элементов также применимы для формирования пленок по золь-гель-технологии.

В исходном состоянии, а также в органических растворителях, указанные соединения не образуют полимерные цепочки. Для золь-гель-превращений необходимы молекулы воды или неорганические соединения с OH-группами, которые инициируют реакции гидролиза и поликонденсации.

Эти превращения происходят при относительно низких температурах – ниже 400 °С. Структура образующегося геля определяется составом коллоидного раствора, типом и концентрацией катализатора, органическим растворителем и температурой проведения золь-гель-перехода. Однако ее общей характерной чертой является наличие пор размером менее 20 нм. Последующая обработка при более высокой температуре способствует удалению воды и других продуктов химических реакций из пор и уплотнению геля. Структурное уплотнение геля способствует спонтанному зарождению и росту кристаллической фазы.

Следующая группа методов – это методы восстановления. Суть данных методов заключается в получении наноматериалов, чаще всего металла, путем восстановления его из исходных кислородсодержащих соединений. Процесс восстановления может быть также конечным этапом получения нанопорошков металлов другим методом.

К таковым относятся восстановление оксидов и других твердых соединений металлов, взаимодействие оксидов металлов с газами H_2 , CO и углеродом, металлотермия и химическое восстановление металлов из растворов.

Достоинства методов восстановления определяются возможностью:

- получения порошков сплавов с содержанием компонентов от 0 до 100 %;
- получения как гомогенного продукта (твердый раствор и химическое соединение), так и гетерогенной системы;
- использования дешевого сырья, экономичностью.

Недостатки методов восстановления:

- ограничение по активности металлов к разным восстановителям;
- загрязнение наноматериалов восстановителем.

Метод газофазных химических реакций основан на синтезе наноматериалов в ходе химического взаимодействия, протекающего в атмосфере паров легколетучих соединений. Все многообразие газофазных химических реакций применительно к получению наноматериалов можно разделить на реакции разложения, протекающие с участием одного исходного химического соединения, и реакции между двумя и более химическими соединениями.

Для проведения газофазной химической реакции исходные вещества должны быть легколетучими. В качестве исходных соединений используют галогениды, особенно хлориды металлов, оксихлориды металлов MO_nCl_m , алкооксиды $M(OR)_n$, алкильные соединения $M(R)_n$, а также пары металлов и т. д.

Конечный продукт, в зависимости от условий реакции (температуры, скорости подачи реагентов, условий конденсации), может иметь

вид пленки, мелких пластинок, нитевидных кристаллов, аморфного осадка или нанопорошков.

Положительными сторонами метода являются:

- возможность синтеза ряда уникальных соединений;
- узкое распределение частиц по размерам;
- высокая чистота продукта.

В качестве недостатка можно отметить необходимость использования сложного специального оборудования.

Нанопорошки как различных соединений, так и индивидуальных веществ можно изготавливать с помощью процессов термической диссоциации или пиролиза. В качестве исходных реагентов используются соли низкомолекулярных органических кислот: формиаты, оксалаты, ацетаты металлов, а также карбонаты и карбонилы металлов. Диссоциация проводится при температуре 200–400 °С.

В последнее время развиваются методы получения наноматериалов, основанные на окислении исходных веществ (метод низкотемпературного горения углеводородов, осаждение из расплава металла) и гидролизе солей металлов.

Получение наноматериалов электрохимическими методами. Использование электрического тока позволяет осуществить процессы, которые в обычных условиях не происходят или идут медленно.

Принцип метода электролитического осаждения (электроосаждения) заключается в пропускании постоянного тока через водные растворы солей в процессе осаждения из них металлического порошка.

Данным методом можно получить около 30 металлов. Поскольку в ходе электролиза происходит рафинирование, продукты этого метода имеют высокую чистоту. Металлы, осаждающиеся на катоде, в зависимости от условий процесса могут получаться в виде порошка, губки или дендритов, которые легко измельчить небольшим механическим воздействием. Электролизные порошки хорошо прессуются, что важно при производстве изделий.

В настоящее время используется несколько разновидностей метода электроосаждения. Электрофлотационный способ получения дисперсных порошков заключается в кристаллизации металлов в двухслойной ванне при обязательном присутствии в органическом слое поверхностно-активных веществ. Получаемые дисперсные порошки имеют иглообразную или палочкообразную форму (Fe, Co) и используются при производстве постоянных магнитов и магнитных лаков.

В способе электролиза расплава солей процесс ведется при сравнительно высоких температурах. В качестве электролита используются

соли металлов. Этим методом можно получить нанопорошки Fe, Ni, Cr, Ag, Th, Nb, Ti, Zr, Be.

Получение нанопорошков возможно также способом жидкометаллического катода. В этом случае в качестве катода используется жидкий металл, в котором осаждается металлический порошок. Как правило, для катода используется ртуть. Процесс проводится в растворе какой-либо неорганической кислоты. Этим методом можно получать порошки Fe, Co, Zr или сплавов, например Fe–Co. Форма частиц преимущественно дендритная (10–20 нм). Данные порошки используются главным образом для магнитов.

Способ электрохимического синтеза из расплава заключается в получении химических соединений в жидкой ванне при пропускании электрического тока. Реакции происходят при высоких температурах, что обеспечивает синтез высокотемпературных модификаций соединений. Основной проблемой при осаждении из расплава является исключение захвата синтезируемым порошком компонентов растворителя и побочных соединений. Поэтому для оптимизации кристаллизации процесс проводят при относительно низкой степени неравновесности. Меняя электрические параметры процесса, можно также влиять на размеры получаемых частиц.

Электрохимическим синтезом из расплавов получены нанопорошки карбида W, боридов W и Mo.

Положительными сторонами методов электроосаждения являются:

- возможность эффективного воздействия на свойства порошка посредством изменения параметров электролиза;

- рафинирование материала в процессе его получения;

- высокая производительность.

Однако метод электролиза:

- сравнительно дорог из-за необходимости специального оборудования;

- характеризуется высокой энергоемкостью;

- требует подбора реагентов, диссоциирующих в растворителе.

Получение наноматериалов путем сочетания химических и физических превращений. В данной группе методов диспергирование непосредственно связано как с физическим воздействием, так и с химической реакцией. В частности, в процессах разложения паров соединений металлов с помощью различных излучений химическая реакция происходит в результате физического воздействия.

В качестве физического воздействия выступают лазерное, рентгеновское или γ -излучение, электродуговой и плазменный разряд, химическое пламя смеси газов, ударно-волновое нагружение.

4.2.3. Способы консолидации наноразмерных порошков

Во многих методах получения наноматериалов конечным продуктом являются порошки. Для получения объемных материалов из нанопорошков в первую очередь используются различные варианты процесса прессования. Однако, как показывает практика, увеличение дисперсности порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании. Это связано с повышением адгезионной, аутогезионной активности, склонности к агрегированию с уменьшением размера частиц.

Прессуемость нанопорошков существенным образом зависит также от распределения частиц по размерам, величины удельной поверхности, состояния поверхности, наличия адсорбентов, дефектности и др.

Таким образом, получение массивных материалов с наноструктурой из нанопорошков выделяется в самостоятельную задачу.

Прессование представляет собой формование порошка под действием давления. Все многообразие методов прессования можно разделить на две группы: статические и динамические. В свою очередь, по температуре проведения процесса прессование разделяют на холодное и горячее, а по характеру прилагаемой нагрузки — на одноосное, двусное и всестороннее. При необходимости совместно с прессованием применяют другие виды обработки. Например, статическое холодное прессование часто сочетают со спеканием. Для повышения эффективности процесса при уплотнении нанопорошков используется наложение различных высокоэнергетических воздействий: ультразвукового, микроволнового, электроимпульсного, плазменного, лазерного, радиационного. Например, динамическое прессование может быть магнитно-импульсным, взрывным, электрогидравлическим.

Для получения компактных наноматериалов, в особенности керамических, перспективно сочетать прессование с последующим высокотемпературным спеканием.

Спекание — это процесс нагрева и выдержки порошковой формовки при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью обеспечения у получаемого материала заданных механических и физико-химических свойств. Спекание нанопорошков необходимо проводить при условиях, когда увеличение размера зерен материала минимально или вообще не происходит.

Помимо прессования и спекания, для получения консолидированных нанопорошков также применяют процессы прокатки и экструзии.

4.3. СТРУКТУРА НАНОМАТЕРИАЛОВ. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СТРУКТУР

Свойства наноматериалов в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят (рис. 2.6).

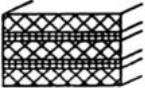


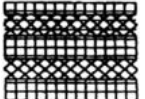


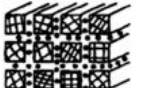



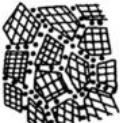
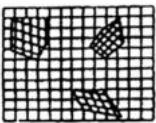
Характер распределения	кристаллитное			матричное
	состав кристаллитов и границ одинаковый	состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ	состав и кристаллитов, и границ различный	
Химический состав				кристаллиты распределены в матрице другого состава
Форма кристаллитов:				
слоистая				
волокнистая				
равноосная				

Рис. 2.6. Основные типы структур наноматериалов

По форме кристаллитов наноматериалы можно разделить на слоистые (пластинчатые), волокнистые (столбчатые) и равноосные. Толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна при этом составляют порядка 100 нм и менее. Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ, обычно выделяют четыре группы наноматериалов. К первой относят такие материалы, у которых химический состав кристаллитов и границ раздела одинаковы. Их называют однофазными. Например, чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры. Ко второй группе относят материалы, у которых состав кристаллитов различается,

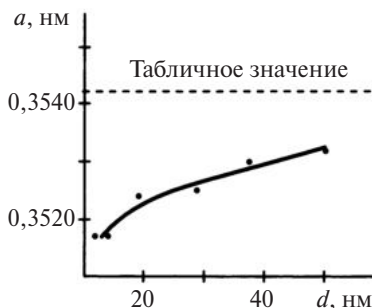


Рис. 2.7. Размерная зависимость параметра решетки в наночастице кобальта

но границы являются идентичными по своему химическому составу. Третья группа включает наноматериалы, у которых как кристаллиты, так и границы имеют различный химический состав. Четвертую группу представляют наноматериалы, в которых наноразмерные выделения (частицы, волокна, слои) распределены в матрице, имеющей другой химический состав. К этой группе относятся, в частности, дисперсно-упрочненные материалы.

При исследованиях наноматериалов было обнаружено влияние размерного фактора на структурные характеристики. Так, например, в проведенных экспериментах наблюдается уменьшение периода кристаллической решетки (или межатомных расстояний) с уменьшением размера кристаллитов (рис. 2.7).

Причины изменения структуры в наноразмерных материалах в настоящее время еще достоверно не определены, но на этот счет существует несколько предположений.

Первая и наиболее распространенная точка зрения объясняет изменение периода кристаллической решетки как результат влияния избыточного лапласовского давления, вызывающего сжатие внутренних слоев вещества. Так, было определено, что при размере частиц 10 нм относительное изменение межатомного расстояния составляет приблизительно $3 \cdot 10^{-4}$. Экспериментальные результаты по исследованию структуры наночастиц разных металлов удовлетворяют полученной оценке.

По другим гипотезам сокращение межатомных расстояний в наночастицах может быть связано с изменением симметрии кристаллической решетки и явлением поверхностной релаксации наноматериалов.

Также высказана гипотеза, объясняющая уменьшение периода решетки в наноматериалах образованием вакансий типа термических и ростом их числа при уменьшении размера частиц, однако, как показали расчеты, данная теория не является обоснованной.

Рассмотрим дефекты кристаллической решетки, присутствующие в наноматериалах. Как было определено выше, вакансии и дислокации не характерны для их структуры. Как показывают исследования методом электронной микроскопии высокого разрешения, основными дефектами, присутствующими в наночастицах, являются одинарные

(рис. 2.8) или множественные плоскости двойникования (рис. 2.9), пересекающие наночастицу по диаметру, а также прямолинейные двойники, образующие тройные или даже пятерные стыки (рис. 2.10).

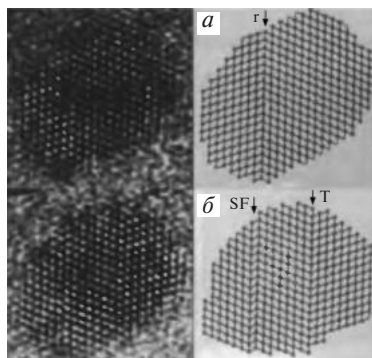


Рис. 2.8. Микрофотография и схема наночастицы серебра, содержащей одну (а) и две (б) плоскости двойникования

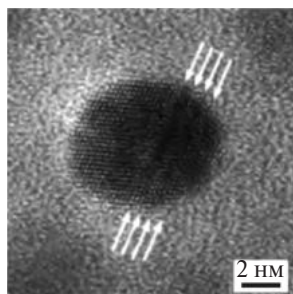


Рис. 2.9. Микрофотография наночастицы серебра, содержащей плоскости множественного двойникования

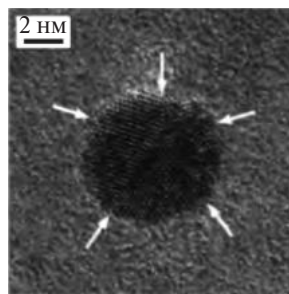


Рис. 2.10. Микрофотография наночастицы серебра, содержащей множественный стык прямолинейных двойников

Обнаружено также, что мелкие (меньше 20 нм) наночастицы часто являются монокристаллами либо имеют блочную структуру без образования большеугловых границ.

Поскольку наночастицы синтезируются чаще всего в неравновесных условиях, для них характерен высокий уровень микроискажений кристаллической решетки. В частности, в наноматериалах, полученных

методом интенсивной пластической деформации, обнаружены микроискажения порядка $(\Delta a/a) = 10^{-1} - 10^{-2}$. При этом в нанопорошках металлов, синтезированных методом химического диспергирования, уровень микроискажений составлял менее $(\Delta a/a) = 10^{-4}$, что соответствует величине данного свойства в отожженных крупнокристаллических материалах. Таким образом, можно сделать вывод о том, что уровень микроискажений кристаллической решетки является следствием метода получения материала, а не свойством, характерным именно для наноструктуры.

4.4. ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Наиболее сильные изменения свойств наноматериалов и наночастиц наступают в диапазоне размеров кристаллитов порядка (10...100) нм.

Физические причины специфики наноматериалов следующие. Для наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое (~ 1 нм), по сравнению с макрочастицами заметно возрастает. У поверхностных атомов, в отличие от таковых, находящихся в объеме твердого тела, задействованы не все связи с соседними атомами. Для атомов на выступах и уступах поверхности ненасыщенность связей еще выше. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки и даже может происходить смена ее типа. Другим аспектом является тот факт, что свободная поверхность выступает стоком бесконечной емкости для точечных и линейных кристаллических дефектов, в первую очередь вакансий и дислокаций. При малых размерах частиц этот эффект заметно возрастает, что может приводить к выходу большинства структурных дефектов на поверхность и очистке материала наночастицы от дефектов структуры и химических примесей. В настоящее время установлено, что процессы разрушения и деформации в тонком приповерхностном слое протекают с опережением по сравнению с внутренними объемами металлического материала, что во многом определяет возникновение ряда физических эффектов, в том числе физического предела текучести и физического предела усталости.

Можно также указать на тонкие физические эффекты, проявляющиеся в специфическом характере взаимодействия электронов со свободной поверхностью.

Следующей причиной специфики свойств наноматериалов является увеличение объемной доли границ раздела с уменьшением размера зерен или кристаллитов в наноматериалах. К таковым относятся границы раздела, границы зерен, тройные стыки. Комплексные эксперименталь-

ные исследования показали, что границы зерен носят неравновесный характер, обусловленный присутствием зернограницных дефектов с высокой плотностью. Эта неравновесность характеризуется избыточной энергией границ зерен и наличием дальнедействующих упругих напряжений; границы зерен имеют кристаллографически упорядоченное строение, а источниками упругих полей выступают зернограницные дислокации и их комплексы. Неравновесность границ зерен вызывает возникновение высоких напряжений и искажения кристаллической решетки, изменение межатомных расстояний и появление значительных смещений атомов, вплоть до потери дальнего порядка. В результате существенно повышается микротвердость.

Важным фактором является также склонность к зарождению кластеров. Этот эффект уже используется для создания упорядоченных наноструктур для оптики и электроники.

Еще одну причину специфики свойств наноматериалов связывают с тем, что при процессах переноса (диффузия, пластическая деформация и т. д.) имеет место некоторая эффективная длина свободного пробега носителей этого переноса L_e (например, диффузионная длина или длина свободного пробега дислокаций). Так, при размере области протекания процесса меньше определенной эффективной длины свободного пробега L_e перенос начинает зависеть от размеров и формы весьма значительно.

Для материалов с размерами кристаллитов менее 10 нм определена возможность проявления квантовых размерных эффектов, которые, в частности, выражаются в виде осциллирующего изменения электрических свойств (проводимости).

В рамках данного пособия мы подробно рассмотрим магнитные свойства наноматериалов. Особенности проявления других свойств (электрических, тепловых, оптических, механических свойств, а также диффузии) у материалов в наноструктурном состоянии детально описаны исследователями.

4.5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

Магнитные свойства наноматериалов весьма разнообразны, необычны и часто уникальны. Поэтому внимание исследователей к ним обусловлено значительными перспективами для создания новых высокоэффективных магнитных материалов.

Магнитные свойства наносистем определяются не только размерами частиц и их морфологией, но и характером взаимодействия как

между частицами, так и между частицами и матрицей. Наибольший интерес представляют магнитоупорядоченные нанокристаллические материалы, такие как ферромагнетики, ферримагнетики и антиферромагнетики, поскольку их свойства значительно изменяются при уменьшении размеров магнитных частиц. В то же время магнитные свойства диамагнетиков и парамагнетиков практически не зависят от размерного фактора.

Магнитные наноматериалы разделяют по типу организации системы и факторам, определяющим ее магнитные свойства, на следующие группы:

а) изолированные не взаимодействующие магнитные частицы (магнитные жидкости, композиты «ферромагнетик / немагнитный диэлектрик» с низкой концентрацией магнитной фазы). Свойства наносистемы определяются только размерным фактором;

б) наночастицы «ядро в оболочке» (нанопорошки металлов, покрытые слоем соответствующего оксида). Свойства наносистемы полностью определяются характером взаимодействия ядра с оболочкой;

в) магнитные частицы в магнитоактивной или неактивной матрице. Свойства наносистемы определяются как размерами частиц, так и характером их взаимодействия с матрицей и друг с другом;

г) наносистемы с высокой концентрацией наночастиц (самоорганизованные наносистемы). Свойства определяются межчастичными взаимодействиями.

4.5.1. Доменная структура ферромагнитных материалов. Вещество в однодоменном состоянии

В первую очередь изменение магнитных свойств наноматериалов связано с изменением доменной структуры магнитоупорядоченных систем при уменьшении размеров частиц.

Например, при дроблении ферромагнетика на мелкие порошинки диаметры частиц постепенно становятся соизмеримыми с равновесными размерами доменов. Таким образом, в результате измельчения материала наступает такой момент, когда весь объем частицы занимает один домен, т. е. возникает однодоменное состояние. Такое однодоменное состояние является энергетически более выгодным, чем многодоменная структура массивного ферромагнетика. Однодоменность во многом определяет специфические магнитные свойства ферромагнитных наночастиц.

Переход из многодоменного (рис. 2.11, *a*) в однодоменное состояние (рис. 2.11, *z*) происходит через ряд промежуточных состояний.

В первую очередь многодоменная структура теряет поверхностные замыкающие области (рис. 2.11, *б*). После этого образуется состояние с переходной магнитной структурой, когда в частице есть только один основной домен, а вблизи поверхности сохраняются лишь небольшие замыкающие области (рис. 2.11, *в*).

Изменение ферромагнитных свойств частицы определяют три характерных размера. Прежде всего, это критический радиус однодоменности R_0 . В отсутствие внешнего магнитного поля ниже данного размера однородная намагниченность обуславливает меньшую свободную энергию, чем любое другое состояние с каким бы то ни было распределением намагниченности по объему частицы. При рассмотрении некоторой совокупности наночастиц критический размер однодоменности будет определяться их концентрацией. Тенденция при этом такова, что в ансамбле ферромагнитных частиц критический размер однодоменности повышается.

Радиус абсолютной однодоменности R'_0 ($R'_0 < R_0$) является второй размерной характеристикой ферромагнитных наночастиц. Ниже этого значения состояние с однородной намагниченностью не может быть разрушено внешним магнитным полем в процессе перемагничивания частицы.

Наконец, третьей размерной характеристикой выступает критический радиус суперпарамагнитного поведения частицы a_0^* .

Суперпарамагнетизм — это особое состояние, которое возникает в малых ферромагнитных частицах при уменьшении их размеров значительно ниже критических. Данное явление реализуется в ансамбле ферромагнитных однодоменных частиц, где вследствие тепловых флуктуаций происходит хаотическое вращение векторов магнитного момента. В результате система ведет себя подобно парамагнетика.

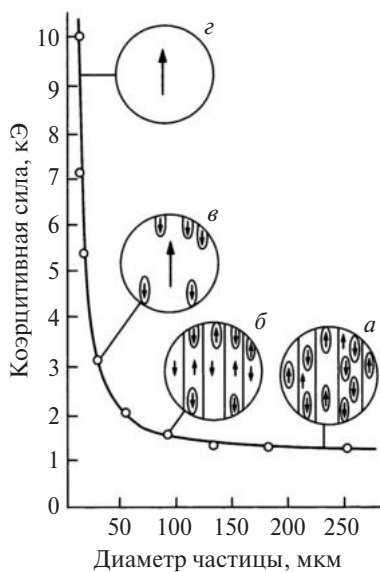


Рис. 2.11. Связь диаметра частиц сплава Mn–Vi с коэрцитивной силой и схемы доменных структур: *a* — многодоменная структура; *б* — многодоменная структура без поверхностных замыкающих областей; *в* — переходная структура; *z* — однодоменное состояние

Другими словами, суперпарамагнетизм — это квазипарамагнитное поведение систем, состоящих из совокупности очень мелких ферро- и ферримагнитных частиц.

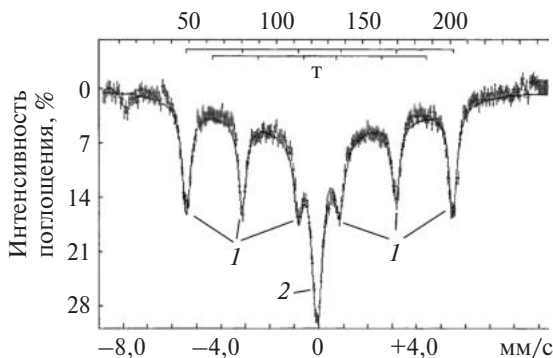


Рис. 2.12. Мессбауэровский спектр нанопорошка железа

Суперпарамагнетизм экспериментально наблюдался в системах металлических частиц Fe, Co, Ni. К данному переходу очень чувствителен эффект Мессбауэра. В качестве примера на рис. 2.12 представлен мессбауэровский спектр нанопорошка Fe, полученного методом химического диспергирования. При переходе из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние секстет линий (1) вырождается в одну центральную линию (2). Поскольку спектр содержит секстет и центральную линию, то в данном образце присутствуют ферромагнитная и суперпарамагнитная фазы одновременно. В представленном образце примерно 15 % вещества находится в суперпарамагнитном состоянии. Поскольку размеры суперпарамагнитного материала строго определенные, то можно утверждать, что 15 % частиц имеют размеры порядка 10 нм.

4.5.2. Размерная зависимость коэрцитивной силы

Размерную зависимость коэрцитивной силы H_c схематично можно представить следующим образом (рис. 2.13).

Вначале с уменьшением диаметра многодоменных частиц H_c возрастает, что соответствует увеличению подвижности доменных стенок, и достигает максимума при размерах наночастицы около 10 нм, что отвечает однодоменному размеру. Ниже этого критического размера образование доменных стенок становится энергетически невыгодным. Наблюдается резкое падение значения H_c , которое стремится к нулю в области суперпарамагнитного состояния.

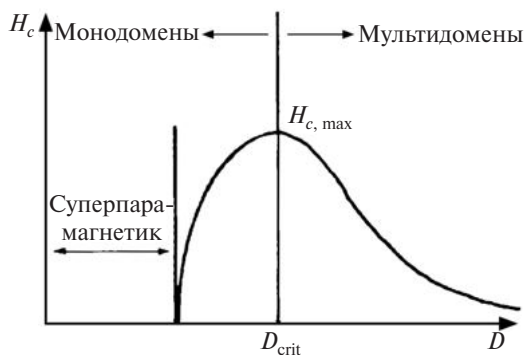


Рис. 2.13. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

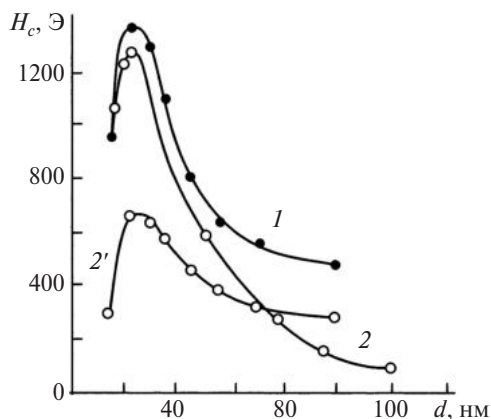


Рис. 2.14. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц:
 1 – Fe при 4,2 К; 2 и 2' – Co при 4,2 и 300 К соответственно

Рассмотренная теоретическая зависимость наблюдается в нанопорошках экспериментально. Размерные зависимости коэрцитивной силы наночастиц железа и кобальта при температурах 4,2 и 300 К представлены на рис. 2.14. Образцы получены методом конденсации паров металлов в среде инертного газа в парафиновую матрицу. Критические размеры однодоменности, определенные по положению максимума размерных зависимостей H_c , составляют для Fe и Co 24 и 28 нм соответственно, что хорошо совпадает с теоретическими оценками.

4.5.3. Размерная зависимость намагниченности насыщения

На рис. 2.15 представлена типичная размерная зависимость намагниченности насыщения I_s .

Из графика видно, что намагниченность насыщения нанопорошка никеля понижается при уменьшении размера частиц от 140 до 20 нм почти в два раза.

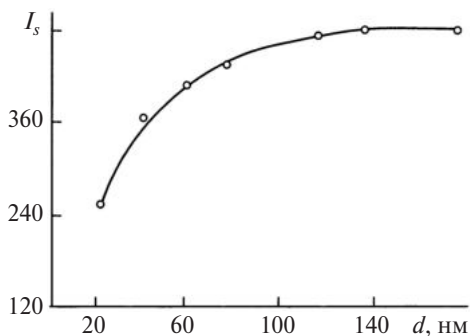


Рис. 2.15. Размерная зависимость намагниченности насыщения никеля при 4,2 К

Для кобальта размерная зависимость намагниченности насыщения имеет аналогичный вид.

Намагниченность насыщения сферических частиц железа была меньше, чем у крупнокристаллического материала, даже при их размере около 100 нм. При уменьшении диаметра частиц намагниченность насыщения сначала уменьшалась, а начиная с 35 нм оставалась постоянной.

Исследования наноструктурированного никеля со средним размером зерна 70–100 нм показали, что его намагниченность насыщения примерно на 10 % меньше, чем у крупнозернистого никеля.

На настоящий момент нет единого мнения о причинах изменения намагниченности насыщения в наноматериалах.

Одним из возможных объяснений является следующее. С уменьшением размеров частиц все более значительная доля спинов атомов, прилегающих к поверхности, имеет устойчивое направление, не совпадающее с направлением, вдоль которого выстроены спины атомов в объеме частицы. Как результат в ферромагнитных нанопорошках возникают две спиновые подсистемы. Одна из них, в объеме, коллинеарна,

а вторая, в приповерхностном слое, имеет составляющую намагниченности, перпендикулярную первой.

Со взаимодействием двух рядов расположенных частиц связано еще одно возможное объяснение размерной зависимости намагниченности насыщения. Взаимодействие близко расположенных частиц имеет ферромагнитный характер, если их магнитные моменты выстроены в одну сторону. Еще более энергетически выгодным является своего рода антиферромагнитное состояние, когда магнитные моменты частиц выстроены навстречу. Такие пары могут не давать вклада в намагниченность образца.

4.5.4. Размерные зависимости температуры Кюри

С уменьшением размера частиц претерпевает изменение и температура Кюри (температура, выше которой самопроизвольная намагниченность отсутствует).

Проведены расчеты размерных зависимостей температуры Кюри от количества атомов N , составляющих наночастицу. Полученные графики в относительных единицах и для частиц различной формы представлены на рис. 2.16.

Результаты расчета показывают, что эффект снижения температуры Кюри достигает 10 % для частиц размером 2 нм.

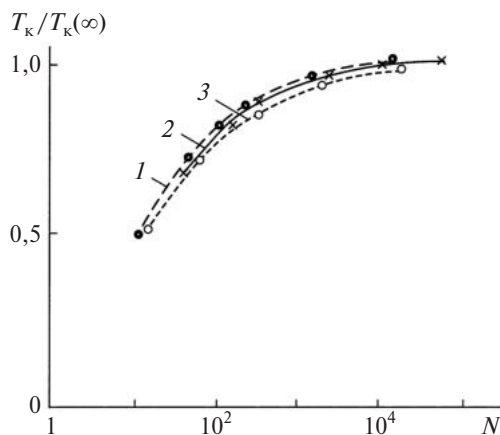


Рис. 2.16. Размерные зависимости температуры Кюри, рассчитанные по оболочечной модели для кубооктаэдра (1), октаэдра (2) и куба (3) с ГЦК-решеткой

В экспериментах обнаружены изменения температуры Кюри ферромагнитных частиц, схожие с полученными оценками. Так, температура Кюри для массивного никеля составляет 631 К, а для частиц размером 3 нм она составляет 565 К.

4.6. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ. НАНОКОМПОЗИТЫ

4.6.1. Углеродные наноматериалы: фуллерены и углеродные нанотрубки

Анализ состояния и тенденций развития объектов nanoиндустрии в настоящее время позволяет говорить о том, что одной из наиболее перспективных областей нанотехнологий является синтез углеродных наноматериалов. Рассмотрим особенности структуры и синтеза фуллеренов и углеродных нанотрубок, которые можно назвать общим термином углеродные каркасные структуры. Углеродные каркасные структуры – это большие (а иногда гигантские) молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Главная особенность этих молекул – это их форма: они выглядят как замкнутые, пустые внутри оболочки.

Особенностью углерода выступает его принадлежность к тем немногим элементам, которые способны самостоятельно создавать молекулярные структуры с большой энергией связи углерод – углерод ($C=C - 1.39 \text{ \AA}$; $C-C - 1.43 \text{ \AA}$). Две кристаллические формы, алмаз и графит, являющиеся аллотропными модификациями углерода, встречаются в природе в виде полезных ископаемых.

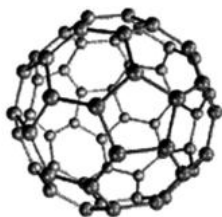


Рис. 2.17. Изображение фуллерена C_{60}

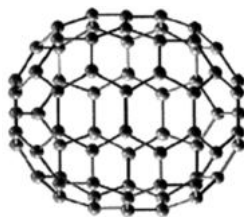


Рис. 2.18. Изображение фуллерена C_{70}

Во второй половине 1980-х гг. были открыты фуллерены – сферические молекулы в форме усеченного икосаэдра, в углах которого находятся атомы углерода, а связи $C-C$ пролегают вдоль ребер (рис. 2.17, 2.18). В про-

тивоположность алмазу и графиту, структура которых представляет собой периодическую решетку, структура фуллера является молекулярной.

Наиболее известным представителем фуллеренов является C_{60} . Существуют также высшие фуллерены: C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{80} и т. д. Максимальное количество атомов в молекуле, зарегистрированной в экспериментальных исследованиях, составляет 122.

Молекула C_{60} имеет симметрию усеченного икосаэдра с точечной группой симметрии $m\bar{3}5(I_h)$ и представляет собой комбинацию 20 гексагонов и 12 пентагонов. Кристаллическая фаза во всех изученных образцах C_{60} обладает кубическими $Ra\bar{3}$ ($T < 260$ К) и $Fm\bar{3}m$ ($T > 260$ К) либо гексагональной плотноупакованной структурами, которые, однако, несовершенны.

Далее для справки приведены некоторые физические константы C_{60} (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Физические константы C_{60}

Константа	Величина
Постоянная решетки (ГЦК)	1,417 нм
Длина связи $C_{60}-C_{60}$	1,002 нм
Энергия связи $C_{60}-C_{60}$	1,6 эВ
Плотность	1,72 г/см ³
Изотермическая сжимаемость	$6,9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$
Объемный коэффициент термического расширения	$6,1 \cdot 10^{-5} \text{ R}^{-1}$
Работа выхода электронов	4,7 эВ
Теплопроводность (300 К)	$0,4 \text{ Вт} \cdot \text{м} \cdot \text{R}^{-1}$
Электропроводность	$1,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$
Температура плавления	1180 °С
Энтальпия сублимации	$167 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Диэлектрическая постоянная	4,0...4,5

Фуллереновые соединения подразделяются:

- на эндофуллерены (или внутрисферные) $M_m C_n$ – молекулы фуллеренов, в которых m атомов других химических элементов (М) расположены внутри молекулы фуллера (C_n), где $m \geq 1$;

- гетерофуллерены $M_m C_{n-m}$ – молекулы фуллеренов, в которых m атомов углерода замещено на атомы других элементов;

- экзофуллерены (или внешнесферные) $M_m C_n$ – молекулы фуллеренов, в которых m атомов других химических элементов (М) присоединены к молекуле фуллера снаружи.

Экзофуллерены, к которым присоединены только атомы металла, принято называть фуллеридами.

В последнее время получены пленки полифуллерена, в которых атомы связаны химическим взаимодействием. В этих пленках фуллерен служит основой полимерной цепи, а связь между молекулами осуществляется с помощью бензольных колец («нить жемчуга»).

Основой для получения фуллеренов являются высокотемпературные пары углерода. Существует множество способов их получения: нагревание графитовых стержней электрическим током в вакууме, электродуговой разряд между графитовыми электродами в атмосфере гелия, сжигание углеводородов и нафталина. В результате синтеза образуется сложная смесь, содержащая углеродную сажу, смесь фуллеренов различного состава и молекулы примесей, как правило, полиароматического состава. Выделение фуллеренов проводят экстракцией органическими растворителями с последующим разделением на индивидуальные продукты. Методы синтеза, разделения и очистки постоянно совершенствуются.

Углеродные нанотрубки представляют собой молекулярные углеродные волокна. Данные структуры имеют отношение длины к диаметру ~ 1000 , так что их можно рассматривать как квазиодномерные объекты.

Углеродные нанотрубки могут состоять из двух отдельных поверхностей с различными физическими и химическими свойствами. Первая — боковая (цилиндрическая) часть трубки, вторая — закрытый торец, по форме напоминающий половину молекулы фуллерена. На рис. 2.19 представлена не содержащая дефектов одностенная углеродная нанотрубка.



Рис. 2.19. Одностенная углеродная нанотрубка, свернутая в виде цилиндра в ленту с упаковкой атомов по типу графита

В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических углеродных нанотрубок: нехиральные типа «кресло» (две стороны каждого гексагона ориентированы перпендикулярно оси углеродной нанотрубки), нехиральные типа «зигзаг» (параллельное положение к оси) и хиральные (любая пара сторон гексагона расположена к оси углеродной нанотрубки под углом, отличным от 0 и 90°). Указанные отличия наглядно представлены на рис. 2.20.

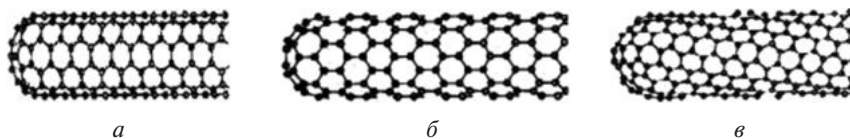


Рис. 2.20. Углеродные нанотрубки:
a – типа «кресло»; *б* – типа «зигзаг»;
в – хиральная углеродная нанотрубка

Двумерная структура поверхности углеродной нанотрубки характеризуется вектором свертки (хиральности) C_h , который определяется уравнением

$$C_h = na_1 + ma_2, \quad (2.3)$$

где a_1 и a_2 – единичные векторы гексагональной сетки; n и m – целые числа (хиральные индексы). Обозначение индексов проиллюстрировано на рис. 2.21.

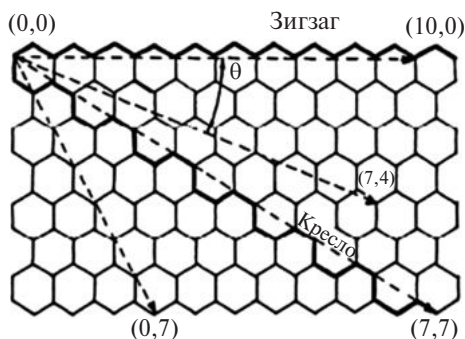


Рис. 2.21. Индексы и векторы для обозначения однослойных углеродных нанотрубок

Индексы n и m однозначно связаны с диаметром нанотрубки d :

$$d = (a/\pi) [3(n^2 + m^2 + mn)]^{0,5}, \quad (2.4)$$

где a – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке (0,1421 нм); θ – хиральный угол (характеризует отклонение от конфигурации зигзага и меняется в пределах от 0 до 30°), который определяется в соответствии с формулой

$$\theta = \arctg \left[-\sqrt{3}m / (2n + m) \right] \text{ или } \theta = \arctg \left[-\sqrt{3}m / (2m + n) \right]. \quad (2.5)$$

Нехиральные углеродные нанотрубки типа «кресло» имеют индексы (n, n) и $\theta = 30^\circ$, типа «зигзаг» – $(n, 0)$ или, что полностью эквивалентно, $(0, m)$ и $\theta = 0^\circ$, хиральные – (n, m) , $0 > \theta > 30^\circ$.

Радиус углеродных нанотрубок $(n, 0)$ определяется уравнением $r = 0,0392n$ нм, а радиус нанотрубок (n, m) – уравнением $r = 0,0678n$ нм. Наименьший и наибольший диаметры однослойных углеродных нанотрубок составляют соответственно около 0,3 и 5 нм.

Углеродные нанотрубки также могут быть многослойными. Многослойные нанотрубки делят на трубки-матрешки и рулонные. Матрешки, как ясно из названия, составлены из нескольких вложенных друг в друга однослойных трубок, числом примерно до двадцати. Рулонные нанотрубки – это рулоны из одного графитового листа. Многослойные нанотрубки гораздо крупнее однослойных; их можно увидеть в растровый электронный микроскоп, а индивидуальные однослойные нанотрубки наблюдаются только в просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения.

Различить матрешку и рулон крайне сложно, для этого надо получить четкое изображение поперечного сечения трубки. Наблюдают также спиральные нанотрубки. Среднее расстояние между соседними слоями в матрешках и рулонах такое же, как и в графите. Химические свойства рулона, спирали и матрешки несколько различны.

По мере увеличения числа слоев все в большей степени проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы. В некоторых случаях внешняя оболочка приобретает форму многогранника. Иногда поверхностный слой представляет собой структуру с неупорядоченным расположением атомов углерода.

В других случаях на идеальной гексагональной сетке внешнего слоя нанотрубки образуются дефекты в виде пятиугольников и семиугольников, приводящие к нарушению цилиндрической формы. Пустоты внутри нанотрубок, как и в случае фуллеренов, могут быть заполнены. Удалось даже поместить внутрь нанотрубки целую цепочку из фуллеренов с уже внедренными в них атомами гадолиния.

Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации.

Существуют два основных способа получения углеродных нанотрубок. Первый состоит в испарении графита и последующей конденса-

ции продукта при охлаждении паров (дуговой способ). Второй основан на термическом разложении углеродсодержащих газов (*chemical vapour deposition*), сопровождающемся газофазным химическим осаждением кристаллического наноуглерода на металлических катализаторах. Указанный способ также известен как CVD-процесс.

Методы синтеза однослойных и многослойных нанотрубок отличаются тем, что в первом случае требуется присутствие металлического катализатора. Однослойные углеродные нанотрубки получают испарением металл-графитовых стержней с помощью лазеров, испарением металл-графитовых электродов в электродуговом разряде; пиролизом углеводородов и разложением оксида углерода на металлических катализаторах. Многослойные углеродные нанотрубки получают испарением графитовых стержней с помощью лазеров, испарением графитовых электродов в электродуговом разряде, пиролизом углеводородов.

К сожалению, ни один из известных способов синтеза фуллеренов и нанотрубок не позволяет получить их в чистом виде. Конечный продукт содержит углерод в разном виде, катализатор и фуллереновые структуры. Стадии выделения и очистки достаточно трудоемки. Так, результатом синтеза фуллеренов является фуллеренсодержащая сажа, фуллерены экстрагируют ароматическими углеводородами. Экстрагированный фуллерен очищают высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ).

Для удаления частиц катализатора однослойные нанотрубки обрабатывают разбавленными кислотами и отмывают от образовавшихся солей. Для удаления частиц графита и аморфного углерода нанотрубки окисляют. Скорость окисления углеродных наночастиц превышает таковую для нанотрубок, что позволяет очистить их от углеродных примесей. Окисление образцов проводят при повышенных температурах в газовой фазе: в концентрированной азотной кислоте, смесях соляной кислоты и воды и других окислителях. Окисление позволяет удалить аморфный углерод и мелкие графитовые частицы, но открываются концы нанотрубок и появляются дефекты стенок.

Обволакивающие нанотрубки полимерные молекулы можно легко отделить с помощью замены растворителя или мягким окислением.

Очистку однослойных углеродных нанотрубок можно провести микрофильтрацией. Процесс очистки включает образование суспензии углеродных сферических частиц, наночастиц аморфного углерода и однослойных углеродных нанотрубок в водном растворе поверхностно активных веществ. Данный метод позволяет получать однослойные углеродные нанотрубки с чистотой более 90 вес. %.

Материалы, созданные на основе углеродных наноматериалов, могут успешно использоваться в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, лаки и краски, высокоэффективных адсорбентов, газораспределительных слоев топливных элементов. Широко обсуждается использование углеродных наноструктур в тонком химическом синтезе, биологии и медицине.

4.6.2. Нанокompозиты

Поскольку наноструктурированные материалы имеют специфическую зависимость механических свойств от размера зерен, а также в большинстве своем проявляют большую прочность на сжатие, чем на разрыв, особый интерес могут представлять нанокompозиты, в которых совмещаются твердость армирующих наночастиц и прочность матрицы. Таким образом, композиционные материалы (композиты) – это материалы, представляющие собой гетерогенные системы, состоящие из двух или более компонентов, отличающихся по химическому составу, структуре, физическим свойствам и разделенных в материале четко выраженной границей. Подобные системы позволяют свести к минимуму хрупкость наночастиц и изменение (относительное удлинение или сжатие) материала в области упругих деформаций. Варьируя типами материала компонентов, их размерами, объемным соотношением и характером взаимного расположения, можно получать композиты с различными заданными эксплуатационными характеристиками.

В большинстве случаев компоненты композита различаются по геометрическому признаку: обычно один из них является непрерывным по всему объему композита (матричный компонент, или матрица), другой – прерывистым, разьединенным в объеме композита (армирующий компонент, или наполнитель). На границе матрицы и армирующих компонентов располагаются тонкие переходные слои, соответствующие зоне раздела фаз.

Матрица придает изделию из композита заданную форму и монолитность, обеспечивает передачу и перераспределение в нагрузке по объему композита, защищает арматуру от внешних воздействий. Матрица в значительной мере определяет плотность, механические, теплофизические, электрические и другие свойства композита. Роль наполнителя заключается, прежде всего, в целенаправленном изменении этих свойств. Наполнители по своей размерности подразделяются на нульмерные (частицы), одномерные (волокна) и двумерные (слои). Соответственно, различают композиты, армированные частицами,

волокнами (волоконистые композиты) и слоями (слоистые композиты). В слоистых композитах, содержащих компоненты, равнозначные по размерам и форме, например, состоящих из чередующихся слоев разнородных материалов, деление компонентов на матричный и армирующий теряет смысл. Свойства композитов, наполненных частицами, в отличие от волоконистых и слоистых композитов, изотропны.

Матричные нанокompозиты – это такие композиты, матрица которых содержит армирующие нанокompоненты. Типичный тому пример – дисперсно-наполненные нанокompозиты, т. е. композиты, армированные наночастицами (с размерами менее 100 нм) (рис. 2.22).

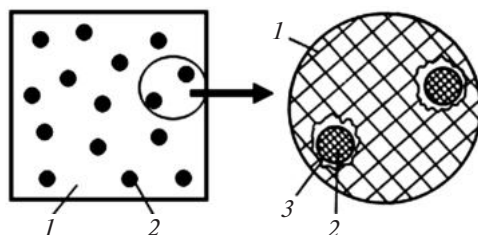


Рис. 2.22. Схема композита, армированного наночастицами:
1 – матрица; 2 – армирующие наночастицы;
3 – зона раздела фаз

Обычно наночастицы вызывают повышение прочности матрицы, поэтому композиты, армированные наночастицами, иначе называют дисперсно-упрочненными. Среди матричных нанокompозитов наибольшее распространение получили металлические и полимерные нанокompозиты, у которых матрица выполнена, соответственно, из металла или полимера.

Для получения металлических композитов, армированных наночастицами, используют порошковые либо литейные технологии. Соответственно, матрица полученных таким образом композитов имеет поликристаллическую структуру. В пределах матрицы равномерно распределены наночастицы оксидов, карбидов, нитридов или других тугоплавких соединений, включая тугоплавкие металлы и сплавы. Обычно объемная доля наночастиц в матрице γ не превышает 15 %. Матрица воспринимает основную часть внешней нагрузки, а наночастицы создают эффективное сопротивление перемещению дислокаций в объеме зерен матрицы. Чем больше это сопротивление, тем выше степень упрочнения материала матрицы.

Важным достоинством металлических композитов, армированных наночастицами, является их высокая температурная стабильность, что позволяет им сохранять прочностные характеристики в широком температурном интервале, вплоть до $(0,7-0,8)T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температура плавления материала матрицы.

Металлические композиты, армированные наночастицами, принято классифицировать по группам, различающимся материалом матрицы.

Нанокompозиты на матрице из Al чаще всего армируют оксидами. Они весьма эффективно используются в авиационной технике. Особенно широко применяются нанокompозиты типа САП (спеченная алюминиевая пудра), в которых алюминиевая матрица армирована наночастицами Al_2O_3 .

Нанокompозиты на стальной матрице армируют преимущественно оксидами (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др.). Выбор в качестве упрочняющих компонентов оксидов, а не карбидов или нитридов, обусловлен тем, что кислород значительно меньше растворяется в матричном материале, чем углерод или азот. Следует заметить, что многие легированные стали более прочны, чем нанокompозиты на стальной матрице, однако последние характеризуются высокой стойкостью к охрупчиванию в условиях нейтронного облучения.

В нанокompозитах на матрице из Co в качестве армирующего компонента служит ThO_2 , а на матрице из Mg — MgO или BeO . Их применяют в авиационной, ракетной и ядерной технике.

Нанокompозиты на матрице из Cu, армированные оксидами (Al_2O_3 , BeO , ThO_2), приобретают жаропрочность, которая сочетается с высокой электропроводностью медной матрицы. Такие материалы используются для изготовления электрических контактов, электродов для роликовой сварки, инструментов для искровой обработки и т. д.

Нанокompозиты на матрице из Ni, в которых роль армирующих компонентов играют ThO_2 и HfO_2 , предназначены для работы при температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Они применяются в энергомашиностроении, авиационной и космической технике.

Особую группу металлических композитов, армированных наночастицами, составляют псевдосплавы, состоящие из металлических компонентов, не образующих растворов и не вступающих в химические соединения. Их также получают методами порошковой металлургии. Псевдосплавы систем Cu—W и Ag—W сочетают высокую твердость, прочность и электропроводность. Они применяются для изготовления электрических контактов. Такое же назначение имеют псевдосплавы систем Cu—Mo и Ag—Ni, которые устойчивы к электроэрозионному

изнашиванию и обладают низким электрическим сопротивлением. Псевдосплавы системы Cu–Fe износостойки, хорошо работают при воздействии ударных нагрузок, а псевдосплавы систем Pb–Fe и Ag–Fe применяются для изготовления самосмазывающихся подшипников. Из коррозионно-стойких псевдосплавов системы Mg–Fe изготавливают активные аноды для электрохимической защиты металлических изделий. Псевдосплавы систем Mg–Ti и Bi–Ti хорошо работают в условиях сухого трения на воздухе, в вакууме и агрессивных средах. Жаропрочные псевдосплавы систем Mg–Be, Mg–Zr и Mg–Nb применяют в атомной энергетике для изготовления оболочек тепло выделяющих элементов.

Полимерные композиты, армированные наночастицами, обычно называют наполненными пластиками, более конкретно – порошковыми пластиками. Соответственно, наночастицы называют наполнителем. Такие нанокompозиты имеют матрицу на основе органических полимеров, т. е. таких соединений, молекулы которых содержат атомы углерода, водорода, азота, кислорода, серы и галогенов, входящих в состав главной полимерной цепи и боковых групп (к числу других разновидностей полимеров относятся элементоорганические и неорганические полимеры, отличающиеся от органических по составу).

Полимеры характеризуются макромолекулярным строением. Макромолекулы образуются в результате реакции полимеризации, т. е. путем соединения более простых исходных молекул (мономеров), которые выстраиваются в определенную цепь. По характеру строения полимерных цепей различают полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения.

Свойства полимеров определяются не только молекулярной структурой, но и так называемой надмолекулярной структурой – способом пространственной упаковки макромолекул, зависящим от особенностей их взаимодействия. При этом молекулы могут объединяться, образуя упорядоченные области – ассоциаты.

Полимеры, образующие матрицу, могут быть как термопластичными – термопластами (при нагревании способны многократно переходить в расплав, т. е. являются плавкими), так и термореактивными – реактопластами (при нагревании выше некоторой определенной температуры, характерной для данного типа полимера, становятся неплавкими и практически нерастворимыми). При охлаждении расплава полимера переход его в твердое состояние может осуществляться путем кристаллизации или аморфизации. Полимеры кристаллизуются при некоторой определенной температуре. Как правило, зародышами

кристаллизации являются первичные надмолекулярные структуры, формирующиеся в неупорядоченном полимере. Из таких зародышей образуются различные по форме кристаллические структуры, которые по мере своего роста могут превращаться в сферолиты и многогранники. Если полимеры, способные к кристаллизации, охлаждать с довольно большой скоростью, то они могут переходить в аморфное состояние. Соответственно, матрицы полимерных композитов могут иметь как кристаллическую, так и аморфную структуру — в зависимости от условий формирования. В ряде случаев они могут также иметь комбинированную аморфно-кристаллическую структуру.

В полимерных нанокompозитах входящие в их состав наночастицы оказывают модифицирующее воздействие на процессы формирования полимеров.

Наночастицы способны оказывать интенсивное модифицирующее влияние не только на полимерные матрицы, но и на низкомолекулярные матрицы типа углеводородных масел.

Важными в практическом отношении свойствами обладают полимерные нанокompозиты, наполненные углеродными нанотрубками. Последние, обладая высокой проводимостью, плохо пропускают электромагнитные волны. Поэтому пластик с нанотрубками является весьма легким материалом, способным эффективно экранировать электромагнитное излучение. Такие композиты перспективно использовать в качестве экранов, защищающих компьютерную и электронную технику военного назначения от оружия, генерирующего электромагнитные импульсы. Другим интересным объектом применения являются композиты на основе люминесцентных полимеров, содержащих нанотрубки. В таких композитах, перспективных для создания излучающего слоя в светодиодах, наблюдается увеличение электрической проводимости на 8 порядков без ухудшения оптических свойств, что объясняется особой ролью нанотрубок как стоков тепла, предохраняющих материал от чрезмерного перегрева, отрицательно сказывающегося на его функциональных свойствах.

К матричным нанокompозитам также относят стеклянные композиты, армированные наночастицами. Их получение основано на реализации диффузионно-контролируемых процессов выращивания нанокристаллитов в объеме матрицы из плотных стекол. Такие композиты находят применение для создания цветных фильтров и фотохромных стекол. Для этого обычно используют силикатные или боросиликатные стекла. Зарождение и рост кристаллитов в этих системах происходит вследствие фазовых превращений в пересыщенном вязком растворе. Процесс контролируется диффузией примесей, растворенных

в материале, и реализуется в интервале температур $T_{glass} < T < T_{melt}$, где T_{glass} — температура перехода в стеклообразное состояние; T_{melt} — точка плавления материала матрицы. Реальные температуры формирования нанокристаллитов в стеклах варьируются от 550 °С до 700 °С в зависимости от желаемого размера кристаллитов и материала матрицы. Диффузионно-контролируемые процессы используются для формирования нанокристаллитов полупроводников $A^{II}B^{VI}$ и $A^I B^{VII}$ с размером 1–10 нм в стеклянных матрицах.

В ферромагнитных наночастицах, находящихся в матрице, проявляется необычное свойство — суперпарамагнетизм, которое заключается в особом изменении магнитных характеристик таких наночастиц, когда при уменьшении размера ниже некоторого критического значения их разбиение на домены становится энергетически невыгодным. В этом случае полидоменные наночастицы превращаются в однодоменные. Суперпарамагнитные свойства проявляют наночастицы не только ферромагнетиков, но также ферримагнетиков.

Особенности перехода в суперпарамагнитное состояние исследованы в основном применительно к изолированным наночастицам, находящимся в матрицах. В частности, суперпарамагнетизм наблюдался на ферромагнитных наночастицах, внедренных в матрицу из немагнитного (диа- или парамагнитного) материала. Однако однозначная трактовка результатов экспериментальных исследований с такого рода композициями затруднена в связи с тем, что наночастицы не являются одинаковыми по размеру: малые частицы могут находиться в суперпарамагнитном состоянии, в то время как более крупные — в ферромагнитном. Подобные явления имеют место и в нанокристаллических ферромагнитных материалах, в которых снижение намагниченности связано с тем, что часть наиболее мелких зерен переходит в суперпарамагнитное состояние. Суперпарамагнетизм проявляется также в нанопорошках некоторых ферро- и ферримагнетиков.

Слоистые наноконпозиты — это такие композиты, которые состоят из слоев различных материалов наноразмерной толщины. Типичный тому пример — сверхрешетки.

Сверхрешеткой называют монокристаллическую пленку из одного материала, воспроизводящую постоянную решетки монокристаллической подложки из другого материала. Когда оба материала имеют идентичные или очень близкие постоянные решетки, они образуют так называемые псевдоморфные сверхрешетки. Среди полупроводников таких материалов очень мало. Между тем идентичность постоянных решеток не является строго необходимым условием для псевдоморфного роста одного материала на другом.

В пределах некоторой ограниченной толщины наносимой пленки возможно заставить осаждаемые атомы занимать позиции, соответствующие расположению атомов в подложке, даже если это расположение отличается от равновесного в объемном материале пленки. При этом образуется напряженная сверхрешетка, структура которой, однако, совершенна. Формирование напряженной сверхрешетки в случае, когда подложка имеет постоянную решетки меньше, чем постоянная решетки материала пленки, схематически показано на рис. 2.23. Напряжения в такой пленке возрастают по мере увеличения ее толщины.

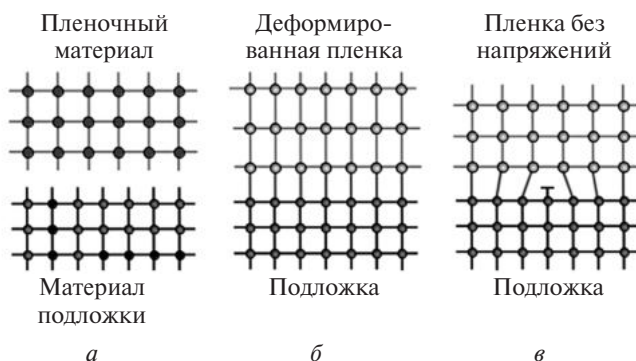


Рис. 2.23. Образование напряженной и релаксированной сверхрешетки:

a – кристаллические решетки не взаимодействующих между собой пленки и подложки; *б* – напряженное состояние в когерентной границе между пленкой и подложкой; *в* – граница между пленкой и подложкой без механических напряжений

По достижении некоторой критической толщины накопленные напряжения релаксируют посредством образования дислокаций несоответствия, высвобождая таким образом накопленную в напряженном состоянии энергию и понижая полную энергию системы. Кристаллическая решетка наносимого материала приобретает свой естественный вид, и при дальнейшем поступлении материала на подложку пленка растет с уже отрелаксированной решеткой. Критическая толщина пленки зависит от величины рассогласования постоянных решеток и параметров эластичности материала пленки и подложки при температуре осаждения. В принципе, не превышая критической толщины, можно сформировать напряженную сверхрешетку из любого полупроводника на подложке с тем же типом кристаллической решетки.

На практике для создания качественных потенциальных барьеров на сверхрешетках желательным является наименьшее рассогласование решеток пленки и подложки, а также наличие требуемой разницы в их электронных свойствах. Среди полупроводников имеется достаточный выбор материалов, отвечающих этим требованиям. На рис. 2.24 представлены данные по ширине запрещенной зоны полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки и постоянные их решеток. Затененные вертикальные области объединяют группы полупроводников с близкими постоянными решетки. Материалы внутри этих групп обеспечивают создание псевдоморфных сверхрешеток и гетеропереходов на их основе с потенциальным барьером на границе, определяемым отличиями в ширине запрещенной зоны. Полупроводники, соединенные сплошными линиями, образуют стабильные промежуточные соединения. Примером таких двойных соединений служит SiGe, тройных – AlGaAs, и четверных – GaInAsP.

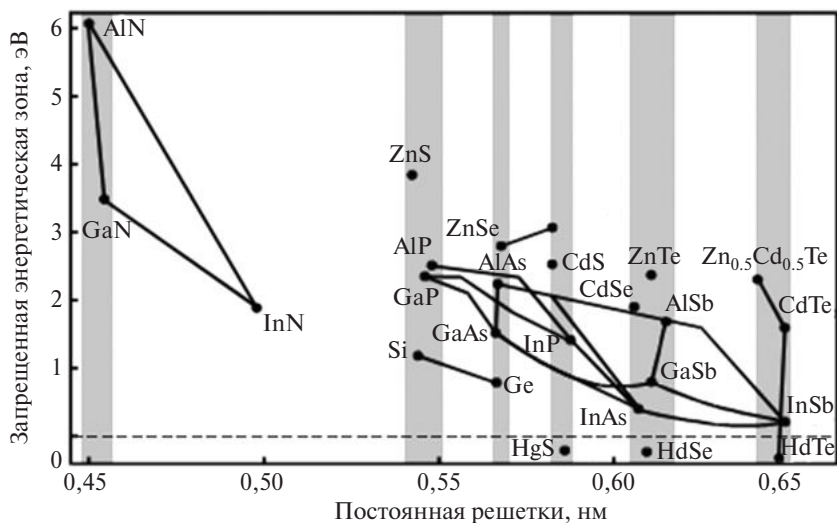


Рис. 2.24. Ширина запрещенной зоны при низкой температуре и постоянной решетки для полупроводников со структурой цинковой обманки и алмаза

Среди представленных материалов выделяются полупроводниковые нитриды. Они имеют другой тип решетки – гексагональный – и наименьшие постоянные решетки, что требует использования специальных подложек для их эпитаксиального выращивания.

Промежуточные полупроводниковые соединения расширяют выбор материалов для формирования согласованных сверхрешеток. Кроме того, ширина запрещенной зоны материалов, входящих в данную группу, изменяется до 0,8 эВ, что наряду со структурной совместимостью определяет их широкое применение для зонной инженерии при создании нано- и оптоэлектронных приборов.

Как псевдоморфные, так и напряженные сверхрешетки, созданные многократным эпитаксиальным осаждением различных по составу полупроводников, используют для формирования встроенных квантовых колодцев, в которых электроны и/или дырки испытывают квантовое ограничение.

Для получения сверхрешеток используют технологии эпитаксиального осаждения нанопленок.

4.7. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОПЛЕНКИ. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

4.7.1. Алмазоподобные и керамические нанопленки

Алмазоподобные и керамические нанопленки обладают уникальным комплексом свойств — высокой твердостью и прочностью, износостойкостью, химической стойкостью, прочностью сцепления с подложкой, благодаря чему их эффективно применять в качестве защитных покрытий деталей машин, а также инструментов, работающих в условиях износа, сложных температурных нагрузок, агрессивных сред.

Для получения алмазоподобных нанопокровтий, основу которых составляет твердый аморфный углерод, используются технологии магнетронного распыления, плазмохимического и ионно-лучевого осаждения, электродугового и лазерного испарения. Аморфная фаза углерода формируется в процессе конденсации углеродных частиц на подложке. При этом в аморфной структуре нанопленки могут содержаться включения алмазных и графитовых нанокристаллитов, а также добавки водорода и азота.

Среди керамических нанопокровтий наибольшее практическое значение имеют нанопокровтия на основе тугоплавких соединений — нитридов, карбидов, боридов, оксидов, характеризующихся нанокристаллической структурой. Эти покрытия получают в основном в процессе осаждения вещества на подложку из парогазовой фазы или плазмы.

В частности, таким путем формируются нанопленки нитридов TiN, ZrN, (Ti, Mo)N, (Ti, Zr)N и т. п. Размеры нанозерен в напыляемых пленках составляют от 5 до 20 нм и, как правило, возрастают с увеличением толщины пленки. В свою очередь рост размеров нанозерен приводит к снижению твердости пленок (как и в случае массивных нанокристаллических образцов). Кроме того, твердость нитридных пленок весьма чувствительна к давлению азота при синтезе, а также к температуре отжига, который в целом вызывает укрупнение нанозерен.

Специальные технологические приемы требуются для получения керамических нанопленок в виде двухфазных композиций, например нанопокровов типа $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN}$. Так, в последнее время получила распространение технология газотермического напыления керамических нанопокровов, в которой в качестве сырья используются композиционные нанопорошки различного состава: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$, WC—Co, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ni}$ и др.

4.7.2. Применение наноматериалов

Области применения функциональных наноматериалов исключительно многообразны. Анализ текущего уровня развития нанотехнологий позволяет выделить следующие направления и задачи, связанные как с решением фундаментальных задач науки, так и с разработкой конкретных технических приложений.

Инженерия. Создание нанозлектромеханических устройств, молекулярных и наномоторов, систем нанопозиционирования. Разработка методов нанолитографии и молекулярного дизайна, нанометрологии и наносенсорики.

Машиностроение. Увеличение ресурса режущих и обрабатывающих инструментов с помощью специальных покрытий и эмульсий, широкое внедрение нанотехнологических разработок в модернизацию парка высокоточных и прецизионных станков. Созданные с использованием нанотехнологий методы измерений и позиционирования обеспечат адаптивное управление режущим инструментом на основе оптических измерений обрабатываемой поверхности детали и обрабатывающей поверхности инструмента непосредственно в ходе технологического процесса.

Двигателестроение и автомобильная промышленность. За счет применения наноматериалов, более точной обработки и восстановления поверхностей можно добиться значительного (до 1,5–4 раз) увеличения ресурса работы автотранспорта, а также снижения эксплуатационных затрат (в том числе расхода топлива), улучшения совокупности техни-

ческих показателей (снижение шума, вредных выбросов), что позволяет успешнее конкурировать как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

Электроника и оптоэлектроника. Расширение возможностей радиолокационных систем за счет применения фазированных антенных решеток с малощумящими СВЧ-транзисторами на основе наноструктур и волоконно-оптических линий связи с повышенной пропускной способностью с использованием фотоприемников и инжекционных лазеров на структурах с квантовыми точками; совершенствование тепловизионных обзорно-прицельных систем на основе использования матричных фотоприемных устройств, изготовленных на базе нанотехнологий и отличающихся высоким температурным разрешением; создание мощных экономичных инжекционных лазеров на основе наноструктур для накачки твердотельных лазеров, используемых в фемтосекундных системах.

Информатика. Многократное повышение производительности систем передачи, обработки и хранения информации, а также создание новых архитектур высокопроизводительных устройств с приближением возможностей вычислительных систем к свойствам объектов живой природы с элементами интеллекта; адаптивное распределение управления функциональными системами, специализированные компоненты которых способны к самообучению и координированным действиям для достижения цели.

Энергетика. Наноматериалы используются для совершенствования технологии создания топливных и конструкционных элементов, повышения эффективности существующего оборудования и развития альтернативной энергетики (адсорбция и хранение водорода на основе углеродных наноструктур, увеличение в несколько раз эффективности солнечных батарей на основе процессов накопления и энергопереноса в неорганических и органических материалах с нанослоевой и кластерно-фрактальной структурой, разработка электродов с развитой поверхностью для водородной энергетики на основе трековых мембран). Кроме того, наноматериалы применяются в тепловыделяющих и нейтронопоглощающих элементах ядерных реакторов; с помощью нанодатчиков обеспечивается охрана окружающей среды при хранении и переработке отработавшего ядерного топлива и мониторинга всех технологических процедур для управления качеством сборки и эксплуатации ядерных систем; наночастицы используются для разделения сред в производстве и переработке ядерного топлива.

Сельское хозяйство. Применение нанопрепаратов стероидного ряда, совмещенных с бактериородопсином, показало существенное

(в среднем 1,5–2 раза) увеличение урожайности практически всех продовольственных и технических культур, повышение их устойчивости к неблагоприятным погодным условиям. Например, в опытах на различных видах животных показано резкое повышение их сопротивляемости стрессам и инфекциям.

Медицина. Нанотехнологии обеспечивают ускорение разработки новых лекарств, создание высокоэффективных нанопрепаративных форм и способов доставки лекарственных средств к очагу заболевания. Широкая перспектива открывается и в области медицинской техники (разработка средств диагностики, проведение нетравматических операций, создание искусственных органов).

Экология. Перспективными направлениями являются использование фильтров и мембран на основе наноматериалов для очистки воды и воздуха, опреснения морской воды, а также использование различных сенсоров для быстрого биохимического определения химического и биологического воздействий, синтез новых экологически чистых материалов, биосовместимых и биodeградируемых полимеров, создание новых методов утилизации и переработки отходов. Кроме того, существенное значение имеет перспектива применения нанопрепаративных форм на основе бактериородопсина.

Военная промышленность. В последнее время нанотехнологии широко используются при изготовлении разведывательных и боевых устройств. В Японии и США уже созданы образцы «цифровой бумаги» — тонкие и гибкие пленочные массивы нанoeлектронных схем.

Элементная база компьютеров следующих поколений будет включать в себя большое количество различных объектов, в том числе:

а) квантовые нити как суперпроводящие устройства с поперечным квантованием и как генераторы субмиллиметрового диапазона волн;

б) нанотранзисторы;

в) запоминающие энергонезависимые нанoeлектронные устройства на основе квантовых точек для терабитной памяти;

г) нейроструктуры для нанокomпьютеров;

д) изделия нанoeлектронной техники на основе новых материалов (карбида вольфрама, борида вольфрама, карбида бора, нитрида бора) для работы при температуре 2000–3000 °С и в условиях ядерного взрыва;

е) высокотемпературные усилители, генераторы и логические устройства для съема информации с первичных датчиков с частотным диапазоном до нескольких терагерц;

ж) моделирование технологии и архитектуры нанокomпьютеров;

з) нанооптические электрически перестраиваемые генераторы когерентного лазерного излучения для применений:

- в приборах для обнаружения наркотиков и взрывчатых веществ;
 - плоских экранах на основе карбидов;
 - устройствах дисплейной техники;
 - наноиндустрии при производстве новых материалов методами селективного катализа (проведением управляемых химических реакций);
- и) высокоэффективные источники когерентного лазерного излучения для использования в нанопроизводствах и антенных решетках нового поколения;

к) новые нанооптические материалы для летательных аппаратов с автоматически изменяемой окраской поверхности;

л) лазерные наногироскопы и др.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Большая часть материалов современной техники является многофункциональной. Однако чисто субъективно всю совокупность материалов по назначению можно весьма условно разбить на две группы: конструкционные и функциональные.

Конструкционными называют материалы, обеспечивающие целостность и несущую способность конструкции тех или иных изделий.

Функциональным называют материал, характеризующийся ярко выраженным свойством и предназначенный для создания специализированных изделий и устройств. Это материалы с особыми физическими свойствами, например электрическими (проводники, сверхпроводники, полупроводники, изоляторы), магнитными (магнитомягкие, магнитотвердые), тепловыми (теплоносители, теплопроводники, теплоизоляторы, термоэлектрики, материалы с аномальным формоизменением при нагреве, термохромные и др.), ядерными (ядерное топливо, замедлители и поглотители нейтронов и других видов излучения, выгорающие поглотители, размножители нейтронов и др.), оптическими, физико-химическими и другими свойствами.

К функциональным материалам относятся аккумуляторы энергии, накопители водорода, катализаторы, сенсорные материалы — преобразователи того или иного внешнего воздействия в электрические сигналы или изменяющие свои размеры (электрохимические, газочувствительные, сцинтилляционные, термо(пиро)чувствительные, барочувствительные, фотоэлектрические, пьезоэлектрические и др.), материалы с эффектом памяти формы, припои, краски, мастики и другие материалы.

Номенклатура и количество функциональных материалов расширяется весьма интенсивно. В следующих параграфах более подробно рассмотрим некоторые из них.

5.1. МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

5.1.1. Магнитные материалы

Магнитные материалы подразделяют на магнитомягкие, магнитотвердые и магнитные материалы специального назначения.

Магнитомягкие материалы способны намагничиваться до насыщения в слабых полях и обладают высокой магнитной проницаемостью и малыми потерями при перемагничивании. Считают, что намагничивание магнитомягких материалов происходит в основном за счет смещения междоменных границ. Условно к магнитомягким материалам относят материалы со значением коэрцитивной силы $H_c < 800$ А/м. Эти материалы находят свое применение в деталях трансформаторов, электромагнитах, электрических машинах и т. д.

К таковым относятся следующие материалы.

Технически чистое железо (армко-железо) является основным компонентом при изготовлении магнитных материалов, представляет собой низкоуглеродистую сталь с содержанием углерода менее 0,05 % и минимальным количеством примесей других элементов. Процесс получения технически чистого железа связан с восстановлением чистой руды, а также электролитическими и карбонильными процессами, например металлокерамическая технология конденсации газообразного пентакарбонильного железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Карбонильное железо обладает высокими значениями магнитной проницаемости и индукции насыщения, а также низкой коэрцитивной силой. Вследствие высокого значения потерь на вихревые токи основная область его применения — полюсные наконечники электромагнитов, электроприводы реле, экранирующие корпуса и т. д.

На магнитные свойства железа существенно влияют химический состав, структура, размер зерна, искажения кристаллической решетки и механические напряжения. Поэтому для улучшения магнитных свойств необходимо проводить отжиг напряжений и очищение материала от примесей путем переплавки в вакууме или в водородной атмосфере, а также термообработку, позволяющую получать структуру с крупным зерном.

Электротехнические стали — твердорастворные сплавы железа с кремнием $\text{Fe} - (0,5-5) \% \text{Si}$. Кремний позволяет переводить углерод из цементитной фазы в графит (действует как раскислитель), а также связывает вредные газы (прежде всего кислород), способствует росту зерен и уменьшению магнитной анизотропии и магнитострикции. Добавки кремния снижают электросопротивление сплава, и, соответственно,

потери на вихревые токи. При содержании Si выше 5 % механические свойства ухудшаются за счет увеличения хрупкости и твердости. Магнитные свойства электротехнической стали можно улучшить в процессе холодной деформации (образование текстуры) и последующего отжига.

Высокое содержание Si применяют, если требуются малые потери при гистерезисе и вихревых токах и высокая магнитная проницаемость в слабых и средних полях. Холоднокатаные текстурированные стали имеют высокую магнитную проницаемость в слабых полях и более низкие удельные потери по сравнению с горячекатаными сталями. Холодная деформация обычно приводит к ухудшению магнитных свойств материала. В большинстве своем пределы изменения электротехнических характеристик следующие: $\mu_{\text{нач}} = 200\text{--}600$, $\mu_{\text{max}} = 3000\text{--}8000$, $H_c = 10\text{--}65$ А/м, $B_s = 1,95\text{--}2,02$ Тл, $\rho = 0,25\text{--}0,6$ мкОм·м.

Пермаллои представляют собой железоникелевые сплавы с высокой проницаемостью в слабых полях. Их разделяют на низконикелевые (40–50 % Ni) и высоконикелевые (72–80 % Ni). Такая разница связана с различным сочетанием магнитоэлектрических свойств сплавов в зависимости от содержания никеля (рис. 2.25).

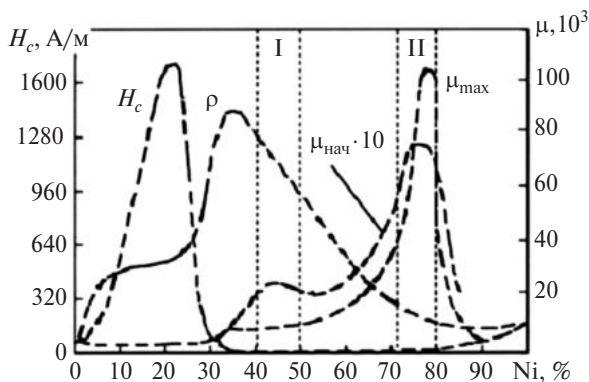


Рис. 2.25. Зависимость магнитных характеристик железоникелевых сплавов от содержания никеля

Характерным для данной зависимости является то, что кривая $\mu_{\text{нач}}$ при различном содержании никеля имеет два максимума, а также существенное различие в удельном электросопротивлении для низконикелевой (I) и высоконикелевой (II) областей. Такое изменение характеристик расширяет область применения данных сплавов.

Обе группы пермаллоев для улучшения электромагнитных свойств легируют различными элементами, включая Mo, Cr, Cu и др. Изделия

из данных сплавов выпускают в виде тонких холодно-деформированных листов и ленты, которые при последующем высокотемпературном отжиге приобретают высокие магнитные характеристики.

Поверхность деталей покрывают тонким слоем оксидов кремния, магния или алюминия. В процессе сборки и эксплуатации сердечников из пермаллоев недопустимы механические напряжения (например, сдавливание обмоткой).

Высокие магнитные характеристики у пермаллоев связаны с низкими значениями намагниченности насыщения и малой кристаллографической анизотропией (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Электромагнитные характеристики разных групп пермаллоев

Содержание никеля, %	$\mu_{\text{нач}}$	μ_{max}	H_c , А/м	B_s , Тл	ρ , мкОм·м
50	2000–3000	50 000–60 000	6	1,55	0,5
78,5	7000–14 000	100 000–200 000	2	1,05	0,25

Альсиферы – сплавы на основе железа, содержащие алюминий и кремний. Для получения высоких магнитных характеристик (например, $\mu_{\text{нач}} = 35\,400$, $\mu_{\text{max}} = 117\,000$ и $H_c = 1,76$ А/м) используют следующий оптимальный состав сплава: Fe – 9,6 % Si – 5,4 % Al. Альсиферы характеризуются высокой твердостью и повышенной хрупкостью, поэтому легко размалываются в порошки, которые часто являются ферритной составляющей магнитодиэлектриков. Область применения альсиферов – магнитные экраны, корпуса приборов, фасонные детали магнитопроводов и другие изделия, работающие в постоянных магнитных полях. Однако из-за их повышенной хрупкости толщина изделий должна находиться в пределах 1–2 мм.

Магнитомягкие ферриты наиболее широко представлены шпинельной структурой MeFe_2O_4 , где Me – двухвалентный катион металла (чаще всего это Ni, Zn и Mn). Самопроизвольная намагниченность ферритов обусловлена спиновыми магнитными моментами трехвалентных ионов железа и двухвалентных ионов металла, между которыми существует косвенное обменное взаимодействие через ионы кислорода. Магнитомягкие ферриты применяют в деталях магнитопроводов, работающих в слабых и сильных магнитных полях в импульсном режиме с частотой до 100 МГц, а также при изготовлении магнитных усилителей, катушек индуктивности и т. д. Механические свойства магнитомягких ферритов сходны со свойствами керамических материалов: хрупкость и недопустимость обработки резанием, но возможна шлифовка.

Для обозначения марок ферритов используется величина магнитной проницаемости. Магнитные и электрические свойства трех марок никель-цинковых ферритов приведены в табл. 2.3.

Специальные магнитные материалы представляют собой материалы с цилиндрическими магнитными доменами. Для них характерна малая коэрцитивная сила $H_c < 10$ А/м. Специальные магнитные материалы используют при изготовлении запоминающих устройств, где величина коэрцитивной силы влияет на быстродействие устройства. В качестве примера таких материалов можно привести следующие:

- ортоферриты типа $RFeO_3$, где R – редкоземельный элемент (Y, Sm, Eu, Yb, Er). Ортоферриты характеризуются высокой подвижностью магнитных доменных границ. На таких носителях помещается информация плотностью 10^4 – 10^5 Кбит/м²;
- аморфные магнитные пленки сплавов систем Gd–Co и Gd–Fe обладают относительно низкой стоимостью. Плотность информации на таких носителях 10^6 – 10^7 Кбит/м²;
- гексагональные ферриты типа $BaFe_{12}O_{13}$. Их применение ограничено вследствие высокой намагниченности насыщения и низкой подвижности доменных границ.

Таблица 2.3

Магнитные свойства некоторых магнитомягких ферритов

Марка феррита	μ_{\max}	H_c , А/м	ρ , мкОм·м
2000 НН	7000	12	10
200 НН	300	160	10^3
10 ВЧ	40	3700	10^8

Магнитодиэлектрики применяются для изготовления устройств, работающих в высокочастотных полях. Они обладают более стабильными свойствами, чем ферриты, но по ряду магнитных характеристик уступают им. Магнитодиэлектрики – композиционный материал, в котором мелкоизмельченные частицы ферромагнетика (альсифер, карбонильное железо, пермаллой) связаны немагнитной матрицей – жидким стеклом, стеклоэмалями и др. Магнитодиэлектрики используются в качестве сердечников электротехнических устройств, получаемых прессованием под давлением $\sim 2 \cdot 10^3$ МПа.

Следующим классом магнитных материалов являются магнитотвердые материалы. Они отличаются высокой удельной энергией, возрастающей с увеличением индукции B_r , и высокой коэрцитивной силой $H_c > 4$ кА/м. Намагничивание происходит за счет вращения вектора намагниченности, хотя в некоторых сплавах на основе редкоземельных элементов преобладает смещение междоменных границ.

Магнитотвердые материалы применяются для изготовления постоянных магнитов многочисленных устройств, используемых в электротехнике, автоматике, приборостроении, электронике и т. п. Характерная особенность таких материалов – высокая коэрцитивная сила. Для сохранения этого свойства необходимо затруднить перемагничивание материала, для чего, помимо выбора химического состава, используют следующие виды термомеханической обработки, оптимизирующей структуру материала: закалка на мартенсит; дисперсионное твердение сплава; создание высоких внутренних механических напряжений и др. Основная цель такой обработки – затруднение процессов смещения доменных границ. Высококоэрцитивные сплавы получают специфическую магнитную структуру в результате охлаждения в сильном магнитном поле.

Сплавы на основе Fe–Ni–Al. Сплавы могут быть дополнительно легированы кобальтом, медью и титаном, характеризуются высокой твердостью и хрупкостью, и поэтому магниты из них изготавливают методом литья с последующей обработкой шлифованием с применением алмазного инструмента, ультразвука и т. д.

Металлокерамические магниты получают из различных сплавов методом порошковой металлургии. Для получения порошка используют литые сплавы Fe–Ni–Al–Co и деформируемые сплавы типа Cu–Ni–Co, Cu–Ni–Fe, Fe–Co–Ni, Pt–Co и Ag–Mn–Al. Механическая прочность металлокерамических магнитов в 3–6 раз выше, чем у литых, но пористость (3–5 %) снижает остаточную индукцию на 10–20 %.

Магнитотвердые ферриты изготавливают на основе бария ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$), кобальта ($\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и стронция ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$). Высокая коэрцитивная сила этих соединений связана с малым размером кристаллических зерен и сильной магнитокристаллической анизотропией. Магниты из ферритов можно использовать при высоких частотах, что обусловлено высоким значением удельного сопротивления (у бариевых ферритов $\rho \sim 10^4\text{--}10^7$ Ом·м). Недостатками таких магнитов являются высокая хрупкость, твердость и сильная температурная зависимость свойств, но стоимость их в 10 раз ниже, чем у высококобальтовых сплавов.

Сплавы на основе редкоземельных металлов. Наибольший интерес представляют соединения RCo_5 и R_2Co_{17} , где R – редкоземельный металл (Sm, Pr). Также иногда используют сложные тройные сплавы $\text{R}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$ со значением $x < 0,6$. Сплавы на основе редкоземельных металлов обладают высоким значением коэрцитивной силы. Магниты из этих сплавов получают жидкофазным спеканием из порошков после прессования при высокой температуре в атмосфере инертного газа.

Магнитные материалы специального назначения – особая категория магнитных материалов. К ним относятся термомагнитные и магнитоstrictionные материалы, СВЧ-ферриты, материалы с прямоугольной петлей гистерезиса и др.

5.1.2. Материалы с особыми электрическими свойствами

Электропроводящие материалы удобно рассмотреть по следующим основным группам:

- 1) материалы высокой проводимости;
- 2) материалы с высоким удельным сопротивлением;
- 3) жаростойкие материалы;
- 4) контактные материалы;
- 5) сверхпроводники и криопроводники.

К материалам высокой проводимости относятся Ag, Cu, Au, Al и сплавы на их основе (табл. 2.4).

Таблица 2.4

**Удельное электросопротивление ρ
и температурный коэффициент электросопротивления α_ρ
некоторых чистых металлов при 20 °С**

Свойство	Ag	Cu	Au	Al	Fe	Sn	Zn	W
ρ , мкОм·м	0,006	0,017	0,022	0,028	0,098	0,120	0,059	0,055
α_ρ , 10^{-3} K^{-1}	4	4	4	4	6	4	4	5

Серебро – лучший проводник электричества среди металлов. Оно достаточно широко распространено в электротехнике и электронике и применяется в сплавах материалов высокочастотных кабелей, защиты медных проводников от окисления, электродов некоторых видов конденсаторов и в электрических контактах. Обычно используются сплавы серебра с медью, никелем и кадмием. Помимо невысоких механических характеристик, по сравнению с золотом и платиной Ag имеет пониженную химическую стойкость, его применение ограничено из-за возможной диффузии в материал подложки.

Медь – наиболее широко применяемый проводниковый материал. Медные сплавы используются в производстве обмоточных, монтажных и контактных проводов, шин распределительных устройств, коллекторных пластин электрических машин. На электрические свойства меди существенно влияют примеси – Pb, S, O. Наиболее низким содержанием примеси (< 0,001 %) обладают промышленные сорта меди марок М00К (катодная) и М00Б (бескислородная). Наибольшей электрической проводимостью обладает бескислородная медь. Обычно приме-

няют сплавы меди с содержанием примесей $< 0,05-0,1$ %. Основными свойствами меди, обеспечивающими ее высокую функциональность, являются: хорошая электро- и теплопроводность; достаточно высокая прочность и пластичность; стойкость к коррозии и изменениям температур; многосторонность применения.

Для изделий, от которых требуется большая прочность (выше 400 МПа) и износостойкость, используют бронзы и латуни.

Бронзы делят на оловянные и безоловянные. В силу высокой стоимости Sn были найдены заменители оловянной бронзы. Они содержат Sn в меньшем количестве по сравнению с ранее применявшимися бронзами или не содержат совсем. Это двойные или чаще многокомпонентные сплавы меди с Cd, Al, Mn, Fe, Ni, Be и другими элементами, кроме цинка. Бронзы широко применяют в электротехнике. По электропроводности они уступают чистой меди, но превосходят ее по механической прочности, упругости и коррозионной стойкости. Бронзы применяют для изготовления пружинных контактов, пластин компенсаторов и токоведущих пружин различных электрических приборов, проводов линий электротранспорта и др. Типичные марки – Бр010 (10 % Sn) и БрА7 (6–8 % Al).

Вследствие хороших теплофизических свойств бронзы рассматриваются для использования в термоядерном реакторе ITER в системах теплопередачи и теплоотвода [бронзы Cu – (0,6÷0,9) % Cr – (0,07÷0,15) % Zr – 0,05 % Cd по стандарту ITER; Cu–Al], пайки компонент первой стенки и дивертора (бронзы Cu–Ni–Al).

Латуни – сплавы меди с цинком. Они бывают двойными и многокомпонентными. Деформируемые двойные латуни маркируют буквой Л и цифрой, показывающей содержание меди. Латуни с содержанием 90 % Cu и более называются томпаком (Л96), при 80–85 % Cu – полутомпаком (Л80). В многокомпонентных латунях, кроме цифры, показывающей содержание Cu, даются буквы и цифры, обозначающие название и содержание в процентах легирующих элементов: Al – А, Ni – Н, Sn – О, Pb – С, P – Ф, Fe – Ж, Si – К, Mn – Мц, Be – Б, Zn – Ц. Например, ЛАН59–3–2 содержит 59 % Cu, 3 % Al, 2 % Ni, остальное – цинк. Латуни обладают достаточно высоким относительным удлинением перед разрывом при повышенном по сравнению с чистой медью пределе прочности при растяжении. Это дает латуни технологические преимущества перед медью при обработке штамповкой, глубокой вытяжкой и т. п. В соответствии с этим латуни применяют в электротехнике для изготовления всевозможных токоведущих деталей, хотя по электропроводящим свойствам они значительно уступают меди.

Золото — хороший проводник электрического тока, уступающий в этом отношении только серебру и меди (см. табл. 2.4). По своей химической стойкости оно незаменимо как материал для электрических контактов. В связи с этим в микроэлектронике золотые проводники и гальванические покрытия золотом контактных поверхностей, разъемов, печатных плат используются очень широко.

Микрочастицы золота и серебра увеличивают число электронов на поверхности проводника. Как известно, высокочастотные сигналы передаются в основном по поверхности проводника, поэтому их поверхности, покрытые коллоидальным составом Au/Ag, способствуют улучшению передачи высокочастотного сигнала. Кроме того, коллоидальная жидкость Au/Ag на поверхности проводников исключает возможность их окисления и поглощения газовых примесей, что, в конечном счете, значительно продлевает срок службы проводниковых изделий.

По электропроводности алюминий уступает Ag, Cu и Au (см. табл. 2.4) — удельное электросопротивление у алюминия марки АМ составляет 0,028 мкОм·м. Однако плотность чистого алюминия в 3,3 раза меньше, чем у меди, и он стоек к атмосферной коррозии за счет образования защитной оксидной пленки Al_2O_3 . Основной недостаток по сравнению с медью — невысокие механические характеристики ($\sigma_b = 50$ и 215 МПа для отожженных Al и Cu соответственно) и большой коэффициент линейного термического расширения ($\alpha_l \sim 26 \cdot 10^{-6}$ и $\sim 17 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ у Al и Cu соответственно). Чистый Al (менее 0,005 % примесей) и его сплавы используются в качестве фольги в алюминиевых конденсаторах, а также для изготовления проволок и шин (А5Е, А7Е с 0,3–0,5 % примесей). Алюминиевые провода легко соединяются между собой холодной и горячей сваркой, пайкой и т. д.

Существуют специальные сплавы алюминия, используемые в электротехнике. Высокие механические характеристики сплава Al с Mg аллюдрей ($\sigma_b = 350$ МПа) связаны с присутствием в структуре интерметаллидного соединения Mg_2Si . Значение удельного электросопротивления ($\rho = 0,0317$ мкОм·м) позволяет использовать его в линиях электропередачи для обивки стальных жил.

Сплавы высокого сопротивления используют в резисторах и материалах шунтовых приборов. Сплав манганин (86 % Cu — 12 % Mn — 2 % Ni) имеет в паре с медью малую термоЭДС и высокое удельное электросопротивление ($\rho = 0,42–0,48$ мкОм·м). Механические характеристики ($\sigma_b = 450–600$ МПа, $\delta = 0–40$ %) позволяют использовать его при рабочей температуре до 200–300 °С длительное время.

Сплав константан (60 % Cu — 40 % Ni), обладая похожими механическими характеристиками и электросопротивлением, имеет в паре

с медью значительно большее значение термоЭДС (45–55 мкВ/К) и применяется при изготовлении термопар с температурой длительного использования ~ 400 °С.

Жаростойкие сплавы предназначены для использования при высоких температурах – в электронагревательных приборах, резисторах, релюях и др. В основном это сплавы на основе никеля и хрома, которые образуют на поверхности материала оксиды Cr_2O_3 и NiO , что повышает устойчивость к высокотемпературному воздействию. Характеристики некоторых марок электротехнических жаростойких сплавов приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Электротехнические жаростойкие сплавы

Марка сплава	Название	ρ , мКОм·м	Максимальная температура использования, °С
X20H80	Нихром	1,04–1,17	1100
X13Ю4	Фехраль	1,2–1,340	950
X23Ю5Т	Хромель	1,3–1,5	1150

Контактные материалы используются в деталях разрывных контактов электрических цепей. В зависимости от величины тока при разрыве в контактах используют различные материалы. Для слаботочных контактов, помимо чистых тугоплавких металлов (W, Mo), применяют сплавы с использованием Pt, Au, Ag, а также металлокерамические композиции, например Ag–CdO. В сильноточных контактах – это сплавы систем Ag–Ni, Ag–С, Cu–W–Ni и др. В скользящих контактах в качестве материала контактных пар используют металлические (бронзы, латуни, легированная серебром твердая медь) и графитсодержащие материалы.

5.2. МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ТВЕРДОСТИ

5.2.1. Инструментальные стали

Инструментальные стали применяются для обработки материалов резанием и давлением. Такие материалы должны обладать повышенными значениями твердости, износостойкости, теплостойкости и вязкости (способности сопротивляться хрупкому разрушению).

В связи с большим диапазоном эксплуатационных параметров и характеристик общей классификации инструментальных сталей не существует.

По теплостойкости инструментальные стали подразделяют на не-теплостойкие (сохраняют свойства до 200 °С), полутеплостойкие (400–500 °С) и теплостойкие (свыше 500 °С).

По функциональному назначению инструментальные стали подразделяют на: стали для режущего инструмента (твердость режущей кромки HRC = 63–66), которые используются для изготовления резцов, сверл, пил, метчиков и т. д.; штамповые стали (HRC = 58–62), используемые для изменения формы материала без снятия стружки при холодном или горячем деформировании (например, прокатные валки); стали для измерительного инструмента, обладающие высокой твердостью (HRC = 60–64) и износостойкостью, сохраняющие постоянство формы и размеров в течение длительного срока эксплуатации, а также от них требуется хорошая обрабатываемость для получения высокого класса чистоты поверхности и малая деформация при термической обработке.

По химическому составу инструментальные стали можно разделить на углеродистые, низколегированные и высоколегированные.

Углеродистые стали (по ГОСТ 11435–74 это марки У7, У7А с содержанием углерода 0,65–0,74 % и У8, У8А с 0,75–0,84 % С) после закалки имеют твердость HRC = 63–65. Их применяют для изготовления малоответственного инструмента для малых скоростей обработки резанием при температуре разогрева до 250 °С, поскольку в результате перегрева возможно растворение избыточных карбидов и снижение твердости. Существенным недостатком углеродистых сталей является низкая прокаливаемость (равномерность значения твердости по сечению образца), и поэтому размер сечения инструмента невелик (менее 20–25 мм).

Низколегированные стали содержат до 5 % дополнительных легирующих добавок Cr, V, W, Mn, Si. Среди них выделяют стали неглубокой прокаливаемости (например, стали марок 7ХФ, 8ХФ, 9ХФ, 11ХФ (0,4–0,7 % Cr, 0,15–0,3 % V) и ХВ4, В2Ф, содержащие добавки W (1,4–4,3 %). Использование в качестве легирующей добавки хрома позволяет повысить устойчивость переохлажденного аустенита и улучшает прокаливаемость по сравнению с углеродистыми сталями. Ванадий обеспечивает устойчивость стали к перегреву, а также способствует повышению глубины прокаливаемости. Вольфрам совместно с углеродом в некоторых марках сталей (ХВ4) способствует образованию карбидов и мартенсита, что приводит к высоким значениям твердости (HRC = 65–67) и увеличивает износостойкость. Стали глубокой про-

каливаемости для улучшения свойств дополнительно легируют добавками Si (0,4–1,6) % и Mn (0,8–1,3) %. Кремний несколько повышает сопротивление отпуску и способствует образованию легко отделяющейся окалины. Марганец обеспечивает минимальное изменение размеров инструмента при закалке.

К быстрорежущим сталям относят высоколегированные стали. Основное требование к ним – обеспечение режущей кромке материала высоких значений износостойкости, теплостойкости (до 600–700 °С) и твердости (HRC 60–70). Как и в случае легированных сталей, базовыми легирующими элементами являются W, Cr, V, а также Mo. Это связано с упрочнением структуры за счет карбидов типа $(W, Mo)_6C$, VC, $Cr_{23}C_6$. Некоторые стали дополнительно легируются кобальтом (до 15 %). Он может частично входить в состав карбида Me_6C , а также образовывать интерметаллидные соединения типа $(Co, Fe)_7(W, Mo)_6$. В результате легирования теплостойкость деталей увеличивается примерно на 50 °С. Но применение кобальта делает сталь более дорогой.

Традиционный способ производства быстрорежущих сталей – разливка в слитки и дальнейшее изготовление сортового металла. В настоящее время также активно применяют методы порошковой металлургии, что позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики инструмента. В результате применения порошковой металлургии удается существенно снизить карбидную неоднородность и анизотропию свойств, а также добиться мелкозернистой структуры материала. Это приводит к увеличению теплостойкости и улучшению технологической обработки (шлифуемости) быстрорежущих порошковых сталей. Далее в качестве примера приведены свойства порошковой быстрорежущей стали Р6М5Ф3-П (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Свойства порошковой быстрорежущей стали Р6М5Ф3-П

Параметр	Изменение свойств
Увеличение шлифуемости по сравнению с маркой Р6М5, %	До 20
Прочность на изгиб σ_B , МПа	3500–4400
Твердость после закалки и отпуска, HRC	66
Увеличение износостойкости по сравнению со сталью Х12МФ, %	30–80

Назначение порошковой быстрорежущей стали Р6М5Ф3-П – фасонные резцы, сверла, метчики, протяжки и др.

5.2.2. Твердые сплавы

Твердые сплавы представляют собой порошковые композиционные материалы, упрочняющими фазами в которых являются карбиды тугоплавких металлов типа WC, TiC, TaC, а в качестве матрицы – металлы, например кобальт. По технологии производства композитов производят спекание порошков при температуре 1250–1550 °С без последующей термической обработки. При спекании металл матрицы, например кобальт, растворяет часть карбидов и плавится, в результате чего получается плотный материал (пористость менее 2 %), структура которого на 80–95 % состоит из карбидных частиц. Твердые сплавы по сравнению с быстрорежущими сталями имеют более высокую теплостойкость (выше 800–1000 °С), твердость и износостойкость. Эти сплавы очень чувствительны к действию ударных нагрузок. Основное применение твердых сплавов – инструмент для обработки материалов резанием, горный инструмент, быстроизнашиваемые детали машин и т. д.

Выделяют следующие виды твердых сплавов:

- вольфрамовые твердые сплавы системы WC–Co обозначаются как BK3, BK4 и др. В маркировке сплава буква «В» обозначает карбид вольфрама (WC), а цифра, следующая за буквой «К», соответствует массовому процентному содержанию кобальта. Так, сплав BK10 состоит из 90 % WC и 10 % Co и имеет следующие механические характеристики: предел прочности при изгибе $\sigma_b = 1650$ МПа, твердость HRA 87;

- титановольфрамовые твердые сплавы системы TiC–WC–Co, помимо карбида вольфрама и кобальта, содержат также карбид титана. Типичная маркировка – T5K12, T30K4 и т. д. При спекании карбид титана растворяет до 70 % WC и образуется сложный твердый раствор (Ti, W) C, обладающий более высокой твердостью, чем карбид WC. Так, сплав T30K4 состоит из 66 % WC, 30 % TiC, 4 % Co и имеет $\sigma_b = 950$ МПа, твердость HRA 92;

- титанотанталовольфрамовую группу твердых сплавов образуют системы TiC–TaC–WC–Co. Маркировка – TT7K12, TT8K6 и т. д. Цифра в марке после букв «ТТ» обозначает суммарное содержание (в процентах) карбидов TiC + TaC. От предыдущих групп эти сплавы отличаются большей прочностью и лучшей сопротивляемостью вибрации и выкрашиванию. Например, сплав TT8K6 имеет $\sigma_b = 1250$ МПа при твердости HRA 90,5;

- безвольфрамовые твердые сплавы имеют в своем составе карбиды титана или тантала. В качестве связующего используется сплав Ni –

20 % Мо. Маркировка данных сплавов – ТН20, КНТ16 и др. Так, сплав ТН20 состоит из 80 % TiC и 20 % сплава Ni – 20 % Мо и имеет предел прочности при изгибе $\sigma_b = 1100$ МПа и твердость HRA 90.

5.2.3. Сверхтвердые материалы

Материалы на основе алмазных порошков. Твердость алмаза (HV 100 000) в 6 раз превосходит твердость карбида WC (HV 17 000) и в 8 раз твердость быстрорежущей стали (HV 13 000). В зависимости от технологии получения эти материалы можно разделить на поликристаллические алмазы, получаемые в результате фазового перехода графита в алмаз (марки АСПК, АСБ), и поликристаллы, получаемые в результате спекания алмазных зерен (СВБН, карбонит).

Поликристаллические алмазы, по сравнению с монокристаллами, отличаются меньшей хрупкостью и стоимостью. Алмаз теплоустоек лишь до 800 °С (при более высоких температурах он графитизируется), однако относительно невысокая теплоустойкость компенсируется высокой теплопроводностью алмаза, снижающей разогрев режущей кромки инструментов при высоких скоростях обработки материалов. Физико-механические свойства некоторых марок алмазных сверхтвердых материалов приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Физико-механические свойства сверхтвердых алмазных материалов

Материал	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	σ_b при изгибе, ГПа	HRA	Теплоустойкость, °С
АСБ (баллас)	3,5–3,9	0,5–1,0	50–114	600–700
АСПК (карбонадо)	3,5–4,0	0,5–1,0	92–150	800
СВБН	3,34–3,46	–	70–100	–
Карбонит	3,2–3,4	–	39–44	–

Сверхтвердые материалы на основе нитрида бора – это композиционные материалы на основе поликристаллического нитрида бора. В зависимости от технологии получения их выпускают под названиями эльбор, эльбор-Р, ПНТБ, боразон, киборит, ниборит и др. Они обладают меньшей прочностью по сравнению с алмазными порошковыми материалами, но являются более теплоустойчивыми. Эти сверхтвердые материалы получают в результате спекания частиц кубического нитрида бора, образующихся в итоге сложных полиморфных превращений (табл. 2.8).

**Физико-механические свойства
сверхтвердых материалов на основе нитрида бора**

$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	$\sigma_{\text{в}} \text{ при изгибе, ГПа}$	HRA	Теплостойкость, °С
3,4	1,0–1,2	30–37	750–1300

Минералокерамики – сверхтвердые материалы с химической связью. Их подразделяют на несколько групп, отличающихся химическим составом, способом изготовления и областями применения.

Оксидная (белая) керамика состоит из оксида алюминия Al_2O_3 и 3–15 % добавок (MgO , ZrO_2 и др.). Оксид алюминия обладает повышенной стойкостью к нагреву, а добавки обеспечивают мелкозернистую структуру, что увеличивает износостойкость и прочность при изгибе. Пластины из керамики изготавливают холодным прессованием и последующим спеканием. Оксидно-карбидная керамика состоит из оксида алюминия Al_2O_3 (до 60 %) с добавками карбидов титана или кремния (от 5 до 40 %). Иногда используются и добавки карбидов других тугоплавких металлов. Карбиды титана и кремния придают повышенную прочность режущим кромкам инструмента, делают их более стойкими к износу, механическим и тепловым ударам, что позволяет использовать данный материал для обработки чугунов и закаленных сталей.

Безоксидная (нитридная) керамика изготавливается на основе нитрида кремния Si_3N_4 с добавками оксидов циркония, алюминия, иттрия и др. По сравнению с оксидной керамикой этот материал менее чувствителен к тепловым ударам и обладает большей прочностью на сжатие. Метод получения сверхтвердых керамических материалов включает в себя холодное прессование с последующим спеканием, а также горячее и горячее изостатическое прессование (когда предварительно спрессованные заготовки подвергаются всестороннему обжатию в формах, заполненных инертным газом под высоким давлением), что позволяет получить мелкозернистую структуру и улучшенные физико-механические свойства (табл. 2.9).

Существуют и другие перспективные методики упрочнения материала: нанесение различных покрытий (TiN , MoN и других твердых соединений), ионная имплантация, лазерная и электронно-лучевая обработка поверхности и режущих кромок, а также широко используется традиционная химико-термическая обработка (азотирование, цианирование и др.).

Сверхтвердые материалы широко применяются для оснащения (вставками) лезвий инструментов (резцы, сверла, торцовые фрезы) для чистовой размерной обработки при высоких скоростях резания (100–200 м/мин и более).

Таблица 2.9

**Физико-механические свойства сверхтвердых материалов
на основе минералокерамик**

Вид керамики	Марка	ρ , 10^3 кг/м ³	σ_b при изгибе, ГПа	HRA
Оксидная	ЦМ-332	3,85–3,9	300–500	91
	ВО-13	3,92–3,96	400–450	92
	ВШ-75	3,9	400–600	93
Оксидно-карбидная	В-3	4,5–4,7	650	93
	ВОК-60	4,2–4,3	650	93
	ВОК-71	4,2–4,3	650	93
Нитридная	ОНТ-20 (картинит)	4,15–4,3	640	92
	Силинит	3,8	500–700	92–94

Основное применение оксидной керамики – резание деталей из легированных и серых чугунов, а также чистовая обработка незакаленных сталей.

5.3. МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ

5.3.1. Характеристики упругости твердых тел

Материалы с высокими упругими свойствами находят применение в машино- и приборостроении. В машиностроении – для изготовления рессор, амортизаторов, пружин различного назначения; в приборостроении – для многочисленных упругих элементов: мембран, пружин, пластин реле, сильфонов, растяжек, подвесок и т. п.

Пружины, рессоры машин и упругие элементы приборов характеризуются многообразием форм, размеров, различными условиями работы. Особенность их эксплуатации состоит в том, что при больших статических, циклических или ударных нагрузках в них не допускается остаточная деформация. В связи с этим все пружинные материалы, кроме механических свойств, характерных для всех конструкционных материалов (прочности, пластичности, вязкости, выносливости), должны обладать высоким сопротивлением малым пластическим деформациям. В условиях кратковременного статического нагружения сопротивление малым пластическим деформациям характеризуется пределом упруго-

сти, при длительном статическом или циклическом нагружении — релаксационной стойкостью.

Критерием выбора материала для пружинных конструктивных элементов является максимальное отношение предела упругости (предела пропорциональности) к модулю нормальной упругости, т. е. $\sigma_y^2/E \rightarrow \max$.

При деформировании реальных твердых тел диаграмму растяжения схематически можно представить в виде, представленном на рис. 2.26.

На данной диаграмме можно выделить характерные точки, в которых зависимость напряжение — деформация $\sigma(\epsilon)$ меняет вид, например точка *A* соответствует пределу пропорциональности, т. е. максимальному значению напряжения, при котором сохраняется пропорциональность между приложенной нагрузкой и относительной упругой деформацией, т. е. выполняется закон Гука.

При дальнейшем увеличении напряжения упругое удлинение будет возрастать быстрее, чем напряжение вплоть до точки *A'*.

В этой точке еще не происходит остаточная деформация, и соответствующее этой точке напряжение σ_y называется пределом упругости. При измерении упругих характеристик в технике часто используют два вида предела упругости: условный (макроскопический), соответствующий напряжению, при котором остаточная деформация $\epsilon_{ост}$ составляет $10^{-3} - 10^{-4} \%$; абсолютный, соответствующий напряжению, ниже которого после снятия нагрузки не обнаруживается остаточная деформация.

Релаксационная стойкость (т. е. способность материала сопротивляться релаксации напряжений) — основное свойство материалов с высокими значениями упругих характеристик. Релаксация напряжения — самопроизвольное падение напряжения со временем при постоянной суммарной деформации. Релаксация напряжений опасна тем, что при переходе части упругой деформации в пластическую упругие элементы после разгрузки изменяют размеры и форму. Например, долгое время сжатые пружины или изогнутые пластины реле при снятии нагрузки полностью не распрямляются и теряют упругие и эксплуатационные свойства. Схематически кривые релаксации напряжений при различных температурах ($T_5 > T_4 > T_3 > T_2 > T_1$) представлены на рис. 2.27.

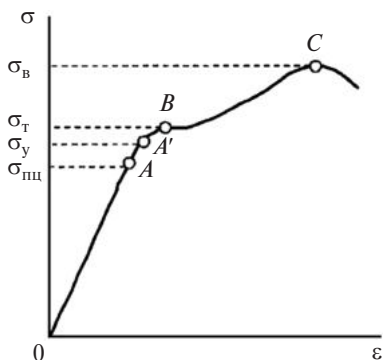


Рис. 2.26. Деформационная кривая растяжения реальных твердых тел

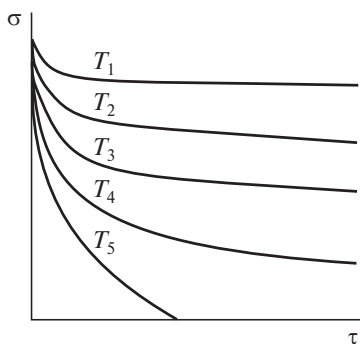


Рис. 2.27. Схематическое изображение кривых релаксации напряжений со временем при различных температурах

Условие релаксации напряжений можно описать уравнением $\epsilon_0 = \epsilon_y + \epsilon_{\text{п}} = \text{const}$, где ϵ_0 — суммарная деформация; ϵ_y — упругая деформация; $\epsilon_{\text{п}}$ — пластическая деформация. В начальный момент времени вся деформация при нагружении в упругой области является упругой: $\epsilon_0 = \epsilon_y$. С течением времени упругая деформация уменьшается, а пластическая растет ($\epsilon_{\text{п}} > \epsilon_y$). Предельный случай — когда вся деформация станет пластической: $\epsilon_0 = \epsilon_{\text{п}}$. Релаксация напряжений происходит путем микропластической деформации, которая совершается в отдельных зернах и накапливается со временем. При на-

пряжении ниже предела упругости микропластическая деформация может быть вызвана при малых напряжениях — изгибом дислокаций или срывом отдельных из них с мест закрепления, при повышенных напряжениях — перемещением заторможенных дислокаций. В связи с этим для достижения в сплаве высокого предела упругости и релаксационной стойкости необходимо создать стабильную дислокационную структуру, в которой дислокации прочно закреплены.

Причиной релаксации напряжений являются дислокационно-сдвиговые процессы, а также различного рода структурные превращения, происходящие при нагружении и связанные с недостаточной структурной стабильностью сплава. Поэтому для увеличения релаксационной стойкости материала необходимо обеспечить его структурную стабильность и увеличить предел упругости.

5.3.2. Пружинные сплавы

В зависимости от разных факторов существует несколько классификаций пружинных сталей. По способу изготовления их подразделяют на упрочняемые пластической деформацией и стабилизирующим отжигом (старением); закалкой на твердый раствор и последующим старением. По функциональному назначению выделяют стали общего назначения, работающие при температуре до 120 °С, и стали специального назначения для изготовления изделий, которые помимо высоких механических свойств (предел упругости, сопротивление релаксации напряжений, пластичность и т. д.) должны обладать определенными

физическими свойствами: коррозионной стойкостью, немагнитностью, теплостойкостью и т. д. Температура эксплуатации пружин из них достигает 200–400 °С и выше.

Детали из пружинных сталей общего назначения изготавливают в виде проволоки или ленты, упрочняемых холодной пластической деформацией и закалкой на мартенсит с последующим отпуском. Пластическая деформация (волочение) с последующим стабилизирующим отпуском при 150–200 °С обычно используется при обработке низкоуглеродистой и углеродистой сталей (0,65–1,2 % С). Перед волочением проволоку подвергают патентированию, т. е. превращению переохлажденного аустенита в тонкопластинчатую структуру – сорбит. Температура аустенитизации – 900–1000 °С, а патентирования – 500 °С. Патентированная проволока со структурой сорбита обладает высоким запасом пластичности и упрочняется до высоких значений. При деформации структуры сорбита происходит деформация как пластинок феррита, так и цементита. Дальнейшее деформационное старение проводится при 150–200 °С, когда повышается предел упругости и происходит ограничение подвижности дислокаций вследствие их блокировки примесными атомами.

Обработке закалкой на мартенсит (от 830–850 °С) с последующим отпуском при 450–480 °С подвергаются углеродистые и легированные стали. Стали легируют карбидообразующими элементами (Cr, Mo, W) до 0,5 мас. %, что приводит к задержке распада мартенсита. Пружинные стали общего назначения для повышения предела упругости и сопротивления релаксации напряжений легируют также кремнием (до 2,5 %) и марганцем (до 1,0 %).

К пружинным сталям специального назначения относятся высоколегированные мартенситные, мартенситно-стареющие и аустенитные стали.

В качестве коррозионно-стойких пружинных сталей используют легированные хромом (более 12 %) мартенситные стали (30X13, 40X13 и др.). Термическая обработка сталей этого класса состоит из закалки (от 1000–1050 °С) и последующего отпуска при температуре 300–350 °С для сталей, используемых при комнатной температуре, а при эксплуатации сталей при более высоких температурах отпуск производится при 500–550 °С. Для повышения релаксационной стойкости мартенситные стали дополнительно легируют вольфрамом, ванадием и молибденом.

Мартенситно-стареющие стали на основе Fe–Ni (H18K9M5T, X18K8M4TЮ и др.) и на основе Fe–Ni–Cr (X12H10D2T5, X18H8K5M2TЮ)

используют из-за их высокой релаксационной стойкости и высокого значения предела упругости.

Стали на основе Fe–Ni–Cr с высоким содержанием Cr и Ni являются также коррозионно-стойкими и используются при температурах до 400–450 °С. Для более высоких температур эксплуатации (500–550 °С) применяют стали системы Fe–Ni–Cr–Mo.

При старении холоднодеформированных аустенитных пружинных сталей происходит повышение предела упругости вследствие выделения второй фазы. Например, у стали 06X15H20M2T2 из-за выделения интерметаллидной фазы Ni₃Ti при отпуске при 400 °С предел упругости увеличивается в 2 раза ($\sigma_{0,03} \sim 1800$ МПа).

Пружинные материалы широко применяются в приборостроении. Упругие элементы приборов, кроме высоких пределов упругости, выносливости и релаксационной стойкости, должны обладать высокой коррозионной стойкостью, электропроводимостью и быть немагнитными. Важнейшее эксплуатационное требование к упругим элементам приборостроения – точная и стабильная характеристика свойств.

Характеристикой упругого элемента называют зависимость деформации ε упругого элемента от приложенного усилия P (рис. 2.28). Примером характеристики пружины является зависимость ее осадки от сжимающего усилия; пластины реле – перемещения свободного конца от действующей на него нагрузки.

Характеристика упругого элемента должна быть линейной, иначе нельзя обеспечить необходимую точность прибора. Кроме того, она должна допускать максимально большое упругое перемещение. Чем оно

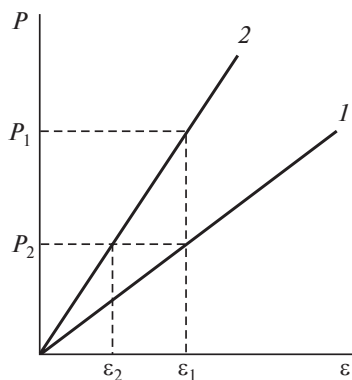


Рис. 2.28. Характеристика двух упругих элементов 1 и 2

больше при одном и том же усилии, тем выше чувствительность упругого элемента. Так, из рис. 2.28 видно, что при одинаковой нагрузке P_2 упругое перемещение первого элемента больше, чем второго ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$). В результате первый упругий элемент обеспечит большую чувствительность и меньшую относительную ошибку измерения.

Качество упругого элемента определяется также нагрузкой, необходимой для создания определенной упругой деформации. Чтобы вызвать деформацию, равную ε_1 (см. рис. 2.28), первый элемент требует меньшего усилия, чем второй, поэтому качество его выше.

Характеристика упругого элемента зависит от его конструкции (числа витков пружины, диаметра проволоки и т. п.) и упругих свойств материала: модуля упругости и предела упругости. Угол наклона характеристики к оси деформации (см. рис. 2.28) определяется модулем упругости. Чем он меньше, тем больше упругая деформация, наибольшая величина которой $\varepsilon_{\max} = \sigma_{0,002}/E$. Стали, имея высокий модуль упругости, не обеспечивают высокой чувствительности упругих элементов приборов.

Для их изготовления используют сплавы на основе меди (бериллиевые бронзы), которые при практически одинаковом со сталями пределе упругости имеют почти в два раза меньший модуль упругости. Различие в модуле упругости этих материалов иллюстрирует рис. 2.28: характеристика 1 соответствует бронзам, характеристика 2 – сталям.

Рабочее напряжение упругого элемента должно быть ниже предела упругости материала, так как при нагрузках, близких к пределу упругости, в сплавах проявляются неупругие эффекты, ухудшающие работу элемента и всего прибора. Чем выше предел упругости материала относительно рабочих нагрузок, тем меньше неупругие эффекты и выше класс точности прибора. К неупругим эффектам относят упругое последствие, релаксацию, гистерезис и внутреннее трение.

Упругое последствие проявляется в отставании части упругой деформации материала от напряжения. В результате упругого последствия, которое называют прямым при возрастании нагрузки и обратным – при устранении нагрузки, показания прибора, определяемые упругим элементом, будут отставать при быстрой смене нагрузки. После разгрузки упругий элемент сохранит остаточную деформацию, и показания прибора не возвратятся на нуль.

Гистерезис проявляется в несовпадении характеристик упругого элемента при нагрузке и разгрузке. В результате не совпадают и показания прибора, определяемые упругим элементом. Гистерезис вызван рассеиванием в материале энергии при упругих напряжениях. Мерой рассеивания упругой энергии является площадь петли гистерезиса. Гистерезис оценивают отношением максимальной ширины петли Γ к наибольшей упругой деформации ε_{\max} (рис. 2.29).

Перечисленные неупругие эффекты возникают из-за неоднородности строения реаль-

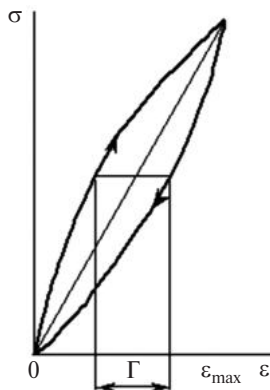


Рис. 2.29. Петля упругого гистерезиса

ных поликристаллов, вследствие чего в отдельных микрообъемах при невысоких нагрузках развивается микропластическая деформация.

Внутреннее трение проявляется при циклическом приложении нагрузки ниже предела упругости в результате необратимой потери энергии деформирования, которая рассеивается вследствие теплообмена в окружающую среду, расходуется на изгибание дислокаций, перемещение внедренных атомов; в ферромагнитных материалах – на токи Фуко и магнитно-упругий эффект, связанный с механоустрикцией.

В идеально упругом материале при циклической нагрузке, частота которой совпадает с собственной частотой упругого элемента, в результате резонанса наблюдается резкое возрастание амплитуды колебаний элемента.

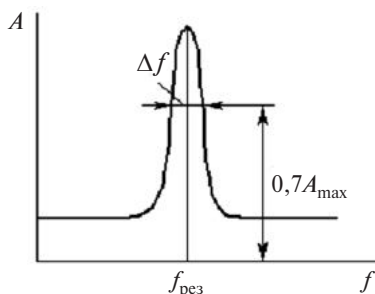


Рис. 2.30. Резонансная кривая упругого элемента

В реальных поликристаллах амплитуда колебаний упругого элемента растет в некотором интервале частот, что свидетельствует о проявлении внутреннего трения. Ширину этого интервала на высоте 0,7 максимального значения амплитуды принимают за величину внутреннего трения (рис. 2.30). Отношение резонансной частоты $f_{рез}$ к ширине интервала Δf называют добротностью.

Бериллиевые бронзы используют для изготовления упругих элементов ответственного назначения. Бериллиевые бронзы – сплавы на медной основе с высоким пределом упругости и низким модулем упругости. Такое сочетание свойств обеспечивает малые неупругие эффекты при больших упругих деформациях. Кроме того, такие сплавы не магнитные, обладают высокой коррозионной стойкостью, электропроводимостью, хорошей технологичностью, а также способностью упрочняться термической обработкой.

Увеличение содержания бериллия повышает предел упругости. Однако высокая стоимость бериллия ограничивает применение такого сплава.

Дальнейшее повышение предела упругости достигается микролегированием бериллиевых бронз бором (0,01 %) или магнием (0,1 %). Введение этих поверхностно-активных элементов изменяет процессы старения в сторону увеличения объемной доли выделяющихся частиц, степени их дисперсности, а также плотности и равномерности их распределения. Микролегирование заметно повышает предел упругости и снижает неупругие эффекты.

Разработаны способы термомеханической обработки бериллиевых бронз, при которой сплавы подвергают холодной пластической деформации в закаленном состоянии. Это приводит к значительному росту предела упругости при старении и к сильному снижению упругого последействия. Так, сплав БрБНТ1,9, деформированный на 50 % в закаленном состоянии, после старения при 350 °С в течение 0,25 ч имеет предел упругости $\sigma_{0,002} = 1000$ МПа.

Железоникелевые сплавы менее дефицитны и дешевле бериллиевых бронз. Они имеют примерно тот же предел упругости, но обладают более высоким модулем упругости, что снижает допустимые упругие деформации элемента. Так, сплав 36НХТЮ, применяемый для упругих элементов, является сплавом на железной основе. Высокое содержание Ni и Cr обеспечивает получение аустенитной структуры и способствует высокой коррозионной стойкости сплава. Аустенитная структура придает сплаву хорошие технологические свойства в отношении обрабатываемости давлением и свариваемости. Титан и алюминий с никелем и железом образуют интерметаллидные фазы переменной растворимости, что позволяет упрочнять сплав термической обработкой: после закалки от 925–950 °С сплав получает однофазную структуру (пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в аустените), а в процессе последующего старения из аустенита выделяется промежуточная метастабильная γ' -фаза, упрочняющая сплав. Дополнительное легирование молибденом в количестве 8 % (сплав 36НХТЮМ8) после термической обработки позволяет получить предел упругости $\sigma_{0,002} = 950$ МПа.

5.4. «УМНЫЕ» МАТЕРИАЛЫ

«Умные» материалы, или материалы с «интеллектом» (*smart materials*), – это класс функциональных материалов, реагирующих на внешнее воздействие изменением формы, размеров и свойств вследствие наличия фазовых превращений (в интервале температур). К этому классу относят материалы с эффектом памяти формы и упругим последействием (типа Ni–Ti, Cu–Mn и др.) и различные сенсоры (например, керамики $Pb(ZrTi)O_3$, $Pb(MgNb)O_3$).

Материалы с эффектом памяти формы и упругим последействием предназначены или для превращения тепловой энергии в механическую, или для использования внешнего магнитного поля для стимулирования мартенситного превращения.

5.4.1. Мартенситное превращение. Особенности мартенситных превращений

Мартенситные превращения представляют собой способ реализации фазовых переходов в твердом состоянии, характеризуемый своеобразием кинетики и механизма процесса перехода. Один и тот же фазовый переход типа смещения может реализовываться и по мартенситному, и по немартенситному механизму.

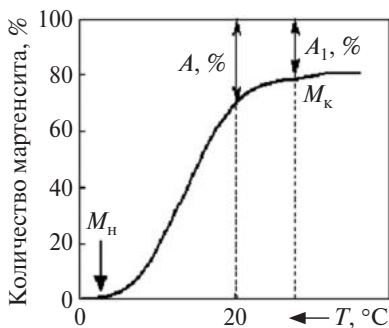


Рис. 2.31. Схематическое изображение температурной зависимости выделения мартенситной фазы:

M_n – температура начала мартенситного превращения;
 M_k – температура окончания мартенситного превращения

Как известно, мартенситное превращение происходит по сдвиговому механизму в определенном температурном интервале (рис. 2.31).

При охлаждении материала из аустенитного состояния мартенсит начинает образовываться при температуре начала мартенситного превращения M_n , а при дальнейшем охлаждении количество мартенситной фазы увеличивается. Выделение мартенсита заканчивается при температуре окончания мартенситного превращения M_k . Температурный интервал $M_n - M_k$ для каждого сплава различен (от нескольких градусов до нескольких десятков градусов). Температуры M_n и M_k называют характеристическими температурами прямого мартенситного превращения,

соответственно, температуры обратного мартенситного превращения обозначают A_n и A_k .

Мартенситное превращение в сталях имеет свои характерные особенности:

1) мартенсит – пересыщенный твердый раствор углерода (и других элементов) в α -Fe;

2) мартенситное превращение ($A \rightarrow M$) осуществляется по сдвиговому механизму, в процессе которого атомы смещаются относительно друг друга на расстояние, не превышающее межатомное;

3) кристаллическая решетка мартенсита в сталях тетрагональная (ОЦТ), и с увеличением концентрации углерода тетрагональное искажение решетки увеличивается. В системе Fe–C отношение осей $c/a = 1 + 0,046N_C$, где N_C – концентрация углерода (по массе);

4) между кристаллическими решетками аустенита и мартенсита существует определенное кристаллографическое соответствие. Например, в сталях и сплавах на основе железа ориентационное соотношение параллельных плоскостей $(111)_A$ и $(101)_M$;

5) кристаллы мартенсита имеют форму пластин или линз, что соответствует минимальному значению упругой энергии;

6) время образования одного кристалла мартенсита менее 10^{-7} с, а скорость его роста более 10^3 м/с, т. е. близка к скорости звука в твердом теле и не зависит от температуры превращения;

7) превращение $A \rightarrow M$ не идет до конца: в стали всегда существует так называемый остаточный аустенит (A_1 на рис. 2.31), количество которого увеличивается при понижении точки M_n , например за счет легирования углеродом.

Мартенситные превращения происходят и в других сплавах, например циркония и титана.

Существует два основных структурных типа мартенсита: пластинчатый (двойниковый) и реечный (дислокационный). Их образование определяется температурой формирования, зависит от химического состава сплава и других факторов. Если температурный интервал выделения мартенсита широк, то в структуре могут присутствовать различные типы кристаллов мартенсита, образовавшиеся при различной температуре.

Если в процессе образования мартенсита к материалу прикладываются внешние напряжения (упругие или деформационные), то количество образующегося мартенсита увеличивается и повышается температура начала его образования. Возможно также появление аустенита при некоторой температуре под воздействием механических напряжений.

Значения характеристических температур мартенситных превращений зависят от величины прикладываемых напряжений и химического состава сплава. Так, при отклонении от стехиометрического состава всего на 1 % в сплавах системы Ti–Ni характеристическая температура изменяет не только величину, но и знак. На значение характеристических температур в сплавах системы Ti–Ni существенное влияние оказывают дополнительные легирующие элементы – Fe, Co, Mn, которые понижают характеристические температуры. Таким образом, варьируя химический состав, можно не только изменить температуру фазовых переходов, но и повлиять на ширину гистерезиса фазовой диаграммы.

В настоящее время используется довольно широкий интервал фазовых превращений – от 4,2 до 1300 К.

Приложенное напряжение и деформация, создаваемая им, также оказывают влияние на значение характеристических температур, причем для разных систем сплавов степень этого влияния различна. Обыч-

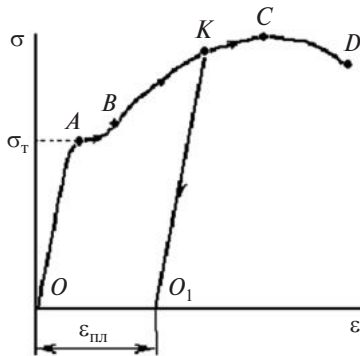


Рис. 2.32. Схематическая диаграмма растяжения пластичных материалов

ная диаграмма растяжения пластичных материалов, обладающих площадкой текучести σ_T , представлена на рис. 2.32.

На диаграмме можно выделить характерные участки: OA — упругий участок, на котором полная разгрузка снимает всю накопленную деформацию; AB — область текучести, на которой реализуются различные виды пластической деформации в зависимости от условий испытаний (дислокационное скольжение, двойникование и т. д.); BC — упруго-вязкий участок, область деформационного упрочнения; CD — область локализации деформации и последующего разрушения.

Разгрузка (снятие напряжения) на упруго-вязком участке, например в точке K , происходит по линии KO_1 , параллельной OA , и приводит к образованию остаточной деформации материала $\epsilon_{пл}$.

Если материал испытывает фазовые превращения, то вид диаграммы будет существенным образом зависеть от условий испытаний, в частности от температуры. На диаграмме выделяют характерное значение напряжения σ_ϕ , соответствующее фазовому пределу текучести, при котором вязко-текучее состояние материала обусловлено мартенситными превращениями (рис. 2.33).

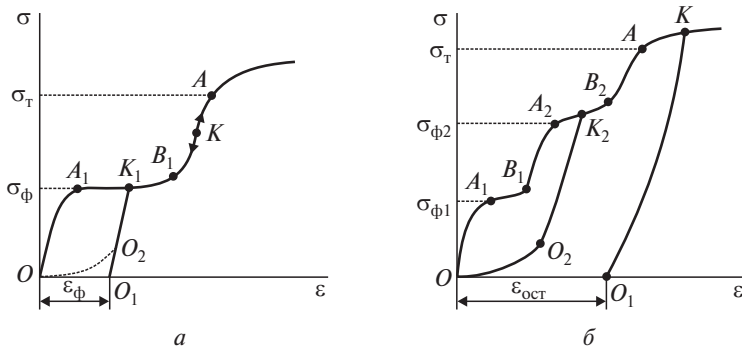


Рис. 2.33. Типичные диаграммы растяжения материалов в температурном интервале фазовых превращений:

- a* — однократный эффект памяти формы;
- б* — многократный эффект памяти формы

Сначала на диаграмме (рис. 2.33, *a*) наблюдается упругий участок OA_1 , затем A_1B_1 – площадка фазовой текучести (здесь материал деформируется с небольшим упрочнением). На участке B_1A материал вновь деформируется по упругому закону до значения напряжения, соответствующего пределу текучести σ_T , и в дальнейшем происходит дислокационное течение и имеет место упруго-пластическое поведение металла.

Если произвести разгрузку с некоторой точки K_1 , расположенной на фазовой площадке текучести, то возможны два варианта:

1) разгрузка происходит по линии K_1O_1 по упругому закону и реализуется при температурах, когда устойчива мартенситная фаза. При этом наблюдается остаточная деформация OO_1 , связанная с фазовыми превращениями, произошедшими в материале;

2) разгрузка сначала происходит упруго до некоторой точки O_2 , затем по некоторой линии O_2O вплоть до полного исчезновения деформации. Такое поведение материала называется сверхупругим и свойственно случаю, когда устойчива аустенитная фаза.

Рассмотрим еще одну разновидность материалов с характерной диаграммой деформирования (рис. 2.33, *б*). Отличительной особенностью этой диаграммы по сравнению с предыдущей (рис. 2.33, *a*) является наличие двух площадок фазовой текучести A_1B_1 и A_2B_2 . Напряжения, соответствующие точкам A_1 и A_2 , называются первым $\sigma_{\phi 1}$ и вторым $\sigma_{\phi 2}$ фазовыми пределами текучести.

На участках диаграммы B_1A_2 и B_2A материал деформируется упруго, а с точки A – пластически. Разгрузка, осуществленная при напряжениях $\sigma > \sigma_T$ (например, из точки K), приводит к появлению остаточной деформации OO_1 , связанной в основном с дислокационной пластичностью.

Если произвести разгрузку с площадки фазовой текучести A_2B_2 , например из точки K_2 , то сначала до некоторой точки O_2 происходит упругая разгрузка, затем по линии O_2O происходит полный возврат деформации. В данном случае несмотря на то, что деформация при разгрузке полностью исчезает, траектория разгрузки, как правило, отличается от траектории нагружения. Многоступенчатость диаграмм деформирования связывается с характером протекания цепочки фазовых мартенситных реакций, порядок которых при нагружении и разгрузке может и не совпадать. Сравнение диаграмм деформирования материалов, претерпевающих фазовые превращения (рис. 2.33), с обычной диаграммой пластичных материалов (рис. 2.32) показывает их существенное различие как при нагружении, так и при разгрузке. Из диаграмм видно, что при нагружении материалы, претерпевающие фазовые превращения, еще до достижения предела текучести σ_T ведут себя аналогично пластичным телам. При разгрузке этих материалов может появиться не-

упругая деформация (отрезок OO_1 на рис. 2.33, *a*), которая может исчезнуть в процессе обратного фазового превращения. В некоторых случаях разгрузка может привести к исчезновению деформаций, в десятки раз превышающих значение максимальной упругой деформации данного материала, т. е. к эффекту сверхупругости (линии K_1O_2O на рис. 2.33, *a* и K_2O_2O на рис. 2.33, *b*).

Необходимо отметить, что при приближении к температурам фазовых переходов происходит снижение фазового предела текучести $\sigma_{\text{ф}}$, в то время как значение обычного дислокационного предела текучести $\sigma_{\text{т}}$ монотонно уменьшается с ростом температуры. В процессе обратного мартенситного превращения сплавы Ti–Ni сильно упрочняются. Это проявляется в увеличении модуля упругости в 3–4 раза и предела текучести в 6–7 раз. Что касается поликристаллических образцов, то у них фазовый предел текучести ниже, чем у монокристаллов. Это связано с эффектом «стеснения» дислокаций границами зерен и возникновением концентраторов напряжений.

Мартенситное превращение по своей сути близко к двойникованию, поскольку также происходит бездиффузионно, путем кооперативного перемещения атомов. Необходимо отметить еще одну важную особенность мартенситного превращения. Вследствие кооперативного смещения атомов при росте мартенситного кристалла происходит движение когерентной границы, и из-за накопления упругой деформации оно прекращается при нарушении когерентности. Дальнейшее развитие мартенситной фазы происходит за счет уже новых кристаллов. Эта

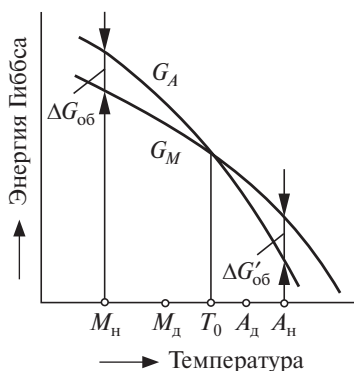


Рис. 2.34. Зависимость объемной энергии Гиббса аустенита G_A и мартенсита G_M от температуры

особенность связана с эффектом Курдюмова – Хандроса – понижение температуры ведет к постепенному росту кристаллов мартенсита, а повышение температуры вообще может привести к исчезновению термоупругого мартенситного превращения.

Мартенситное превращение не может начинаться при любом сколь угодно малом переохлаждении относительно T_0 (рис. 2.34).

Образование кристалла мартенсита связано не только с понижением объемной энергии Гиббса $\Delta G_{об}$, но с появлением поверхностной (межфазной) энергии $\Delta G_{пов}$ и, что особенно важно, энергией упругой деформации $\Delta G_{упр}$,

препятствующих превращению. Энергия упругой деформации возникает, во-первых, из-за изменения удельного объема при фазовом превращении (например, при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении в сплавах на основе железа удельный объем возрастает на 2–3 %) и, во-вторых, из-за когерентности решеток мартенсита и исходной фазы. Таким образом, результирующее уменьшение энергии Гиббса составит $\Delta G = -\Delta G_{об} + \Delta G_{пов} + \Delta G_{упр}$.

Для начала мартенситного превращения необходимо настолько переохладить аустенит ниже температуры метастабильного равновесия T_0 с мартенситом, чтобы термодинамический стимул превращения $\Delta G_{об}$ достиг необходимой величины. Поэтому температура M_n всегда ниже T_0 . В системе Fe–C разность $T_0 - M_n$ составляет 200–250 °С.

Из схемы на рис. 2.34 вытекает, что сплав, закаленный на мартенсит, при нагреве выше T_0 претерпевает обратное мартенситно-аустенитное превращение при достижении определенной степени перегрева и определенной движущей силы превращения $\Delta G'_{об}$. По аналогии с M_n температуры начала бездиффузионного обратного превращения мартенсита в аустенит обозначают A_n . Скорость нагрева мало влияет на точку A_n . Превращение заканчивается при более высокой температуре A_k . Однако обратное превращение возможно только в том случае, когда диффузионная подвижность компонентов в исходном мартенсите должна быть невысокой, т. е. температура T_0 должна быть относительно низкой, а нагрев ускоренным.

Деформация исходной фазы сложным образом влияет на мартенситное превращение. Деформация выше точки M_n вызывает мартенситное превращение в интервале между M_n и некоторой температурой M_d , которая находится немного ниже или вблизи точки T_0 . Аналогично деформация мартенсита вызывает обратное мартенситное превращение в области температур ниже точки A_n вплоть до некоторой температуры A_d (см. рис. 2.34).

Это свойство лежит в основе эффекта памяти формы (ЭПФ), суть которого заключается в следующем. Если к образцу соответствующей формы с помощью деформации при определенной температуре (ниже или в начале мартенситного превращения M_n) придается иная форма, то после отогрева в области обратного мартенситного превращения исходная форма восстанавливается. Этот эффект типичен для сплавов с термоупругим мартенситным превращением, малой величиной температурного интервала $M_n - A_n$ и полностью двойникованными кристаллами мартенсита.

Сверхупругость (СУ) проявляется в том, что образец претерпевает обратимые деформации, которые на 1–2 порядка больше, чем деформация металлов до условного предела текучести. ЭПФ и СУ связаны одним и тем же явлением – обратимостью макродеформации образца,

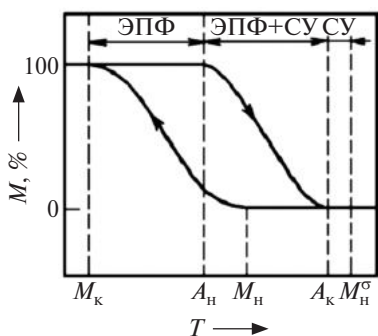


Рис. 2.35. Изменение количества термоупругого мартенсита при охлаждении и нагреве

межфазные границы проходят пути, противоположные тем, что они проходили при прямом превращении.

При нагреве после деформации обратное мартенситное превращение приводит к исчезновению кристаллов мартенсита, образовавшихся при деформации, и если межфазные границы оставались когерентными или полукogerентными, то исходная форма образца восстанавливается. Это свойственно не всем сплавам, а только материалам определенного химического состава.

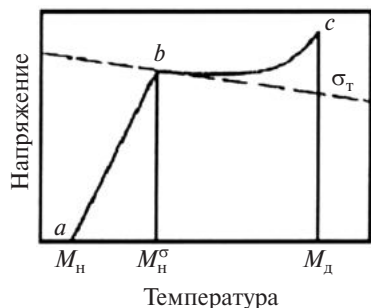


Рис. 2.36. Напряжения, вызывающие мартенситное превращение при упругой деформации (участок ab) в интервале $M_n - M_n^\sigma$ и при пластической деформации (участок bc) в интервале $M_n^\sigma - M_d$

обусловленной движением скользящих границ между кристаллами при сдвиговом превращении.

В разных сплавах и даже в одном сплаве в неодинаковых условиях могут действовать разные механизмы восстановления формы. Среди них для практического использования ЭПФ важны те, что связаны с обратным мартенситным превращением после деформации. Мартенситное превращение обязательно сопровождается изменением формы превращенного объема, и в случае термоупругого мартенсита при обратном превращении

На рис. 2.35 изображено увеличение количества термоупругого мартенсита при охлаждении и уменьшение его количества при последующем нагреве.

Мартенситное превращение выше M_n вызывается и упругой, и пластической деформацией (рис. 2.36).

Выше точки M_n термодинамический стимул $\Delta G_{об}$ (см. рис. 2.34) не может вызвать превращения. При температурах более M_n в некотором интервале M_n упругие напряжения способствуют зарождению кристаллов мартенсита в тех же участках исходной фазы, где они появляются ниже M_n без участия этих напряжений. Энергия напряжений от приложенной нагрузки

как бы добавляется к ΔG_{06} , и мартенситное превращение становится возможным при меньших степенях переохлаждения относительно T_0 , т. е. при более высоких температурах.

В интервале $M_n - T_0$ чем ближе температура к T_0 , тем меньше ΔG_{06} (см. рис. 2.34) и, соответственно, тем больше должно быть напряжение упругой деформации, способное вызвать мартенситное превращение (участок ab на рис. 2.36). С повышением температуры деформации в точке M_n^σ напряжение становится равным пределу текучести σ_T . Выше температуры M_n^σ пластическая деформация обуславливает иной механизм стимулирования мартенситного превращения, а именно — образование под действием деформации новых мест зарождения мартенсита. Выше температуры M_d никакая пластическая деформация не может превратить аустенит в мартенсит при деформации.

Таким образом, следует различать:

- 1) мартенсит охлаждения, образующийся без воздействия упругой или пластической деформации в результате понижения температуры ниже M_n ;
- 2) мартенсит напряжения, образующийся под действием напряжений от приложенной нагрузки (упругой деформации);
- 3) мартенсит деформации, образующийся в результате пластической деформации исходной фазы.

Если приложить нагрузку в области температур $A_k < T_d < M_n$ (см. рис. 2.35), в образце начнет образовываться мартенсит напряжения и изменится его форма. На участке AB происходит упругая деформация исходной аустенитной матрицы (рис. 2.37).

На участке BC при постоянном напряжении (участок имеет небольшой наклон) деформация идет вследствие изменения формы превращенного объема при образовании мартенсита напряжения. При деформации за точкой C образовавшийся мартенсит упруго деформируется (участок CD) и при дальнейшем повышении напряжения (выше точки D) происходит пластическая деформация мартенсита и разрушение образца.

Если при нагружении образца напряжения не превышают уровня точки D ,

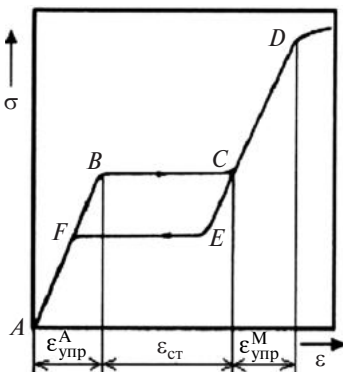


Рис. 2.37. Схема, иллюстрирующая проявление свехупругости:
 $\epsilon_{\text{упр}}^A$ и $\epsilon_{\text{упр}}^M$ — упругая деформация аустенита и мартенсита соответственно;
 $\epsilon_{\text{св}}$ — свехупругая деформация

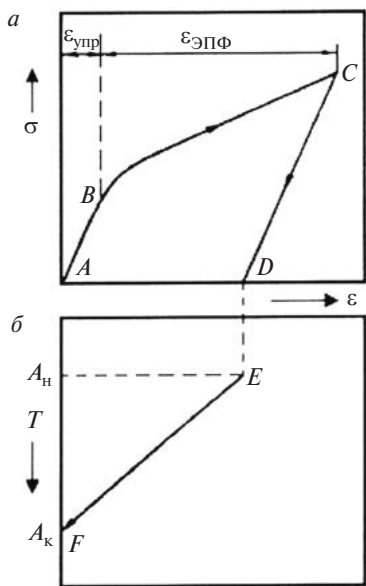


Рис. 2.38. Схема, иллюстрирующая ЭПФ: *a* – диаграмма напряжение – деформация; *б* – зависимость восстанавливаемой деформации от температуры при нагреве

то при разгрузке сначала исчезает упругая деформация мартенсита (до точки *E*), затем происходит обратное превращение мартенсита в аустенит (участок *EF*), после чего исчезает упругая деформация аустенита (участок *FA*). При этом большая часть обратимой деформации обусловлена мартенситным превращением (участок *EF*). Это составляет примерно 7 %, в то время как область обычной упругости поликристаллических металлов не выше десятых долей процента. Деформация *BC* называется сверхупругой.

Если продеформировать образец в интервале $M_k < T_d < A_n$ (см. рис. 2.34), то после упругой деформации исходной матрицы $\epsilon_{упр}$ (участок *AB* на рис. 2.38, *a*) в ней будут происходить структурно-фазовые превращения, обеспечивающие деформацию на участке *BC*. При снятии нагрузки исчезает лишь упругая составляющая деформации (участок *CD*). Деформация, обусловленная превращением, не начнет исчезать до тех пор, пока температура не превысит A_n , когда станет возможным протекание обратных превращений (участок *EF* на рис. 2.38, *б*).

При температурах выше A_k деформация, обусловленная превращением, полностью исчезнет и восстановится первоначальная форма образца, т. е. проявится эффект запоминания формы.

5.4.2. Сплавы с эффектом памяти формы. Сплавы на основе никелида титана

Сплавы с эффектом памяти формы. Исходя из вышеизложенного следует, что материал, обладающий памятью формы, пластически деформируют при температуре T_d выше температуры прямого мартенситного превращения M_n , чтобы придать ему определенную форму, затем охлаждают до температур, обеспечивающих мартенситное превращение, и деформируют в этом температурном интервале. При

нагреве в области обратного мартенситного превращения A_k образец снова восстанавливает свою первоначальную форму. Для обеспечения этого эффекта в материалах на границе раздела с мартенситной фазой должна сохраняться структурная (когерентная) связь кристаллических решеток мартенситной и аустенитных фаз. Наличие этой связи приводит к возникновению упругой энергии, величина которой зависит от соотношения межатомных расстояний в исходной и мартенситной фазах, размеров кристаллов мартенсита и значений упругих констант. В процессе охлаждения мартенситный кристалл растет, приобретая определенные размеры, и устанавливается термоупругое неустойчивое равновесие между кристаллами мартенсита и исходной фазой.

Однократным эффектом памяти формы называется явление однократного восстановления первоначальной формы деформированного сплава, обусловленное изменением его фазового состояния вследствие увеличения температуры. Однократно-обратимый эффект памяти формы можно рассмотреть на следующем примере. Образец деформируется в изотермических условиях при некоторой температуре в мартенситной области $T_x < M_k$ и M_d . При достижении напряжения величины предела фазовой текучести $\sigma_\phi(T_x)$ материал генерирует фазовые деформации ϵ_ϕ (для сплава Ti–Ni величина таких деформаций составляет 10–15 %). При разгрузке фазовая деформация остается. При последующем нагреве образца фазовая деформация уменьшается и может полностью исчезнуть при температуре $T > A_k$ (рис. 2.39).

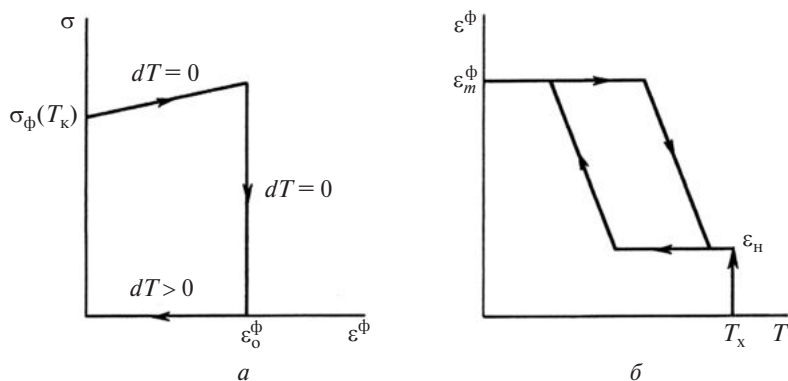


Рис. 2.39. Диаграмма деформирования при однократно-обратимом эффекте памяти формы при термосиловом воздействии:

- a* – нагружение в мартенситной области $T_x < M_k$;
- б* – нагружение в аустенитной области $T > A_k$

Эффект памяти формы может проявляться и при накоплении деформации через область прямого мартенситного превращения. Образец деформируется в аустенитном состоянии ($T_x > A_k > M_n$), затем под постоянным напряжением охлаждается до температур мартенситного состояния ($T < M_k$). При этом в области температур прямого мартенситного превращения генерируются фазовые деформации. Их максимальное значение зависит от вида материала и величины приложенного напряжения. При последующем нагревании образца под нагрузкой в области температур обратного мартенситного превращения происходит возврат деформации (память формы). Иногда этот эффект называют эффектом «отрицательной ползучести». Образец может вернуть накопленную при охлаждении деформацию и без нагрузки, т. е. после разгрузки в мартенситной области.

Вышеприведенные эффекты вызваны зарождением и поведением термоупругого мартенсита. Фазовые деформации при нагружении в низкотемпературной области появляются в основном в результате протекания реакций мартенсит — мартенсит, а при нагружении в высокотемпературной области — за счет реакции аустенит — мартенсит.

Эффект реверсивной памяти формы проявляется, если материалу последовательно разными способами сообщаются равные остаточные деформации ε_1 и ε_2 . Эти деформации должны быть разного знака ($\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \approx 0$).

В этом случае по мере нагревания сначала восстанавливается деформация ε_2 (или ε_1), а затем при более высоких температурах происходит возврат деформации ε_1 (или ε_2). Таким образом, в процессе формовосстановления знак восстанавливающей деформации при определенной температуре меняется, или реверсирует.

Многие материалы обладают многократно-обратимой памятью формы при термоциклировании через интервалы прямого и обратного мартенситного переходов. Зависимость «деформация — температура» для таких материалов имеет характерный вид механического гистерезиса (рис. 2.40), причем эффект многократно-обратимой памяти формы

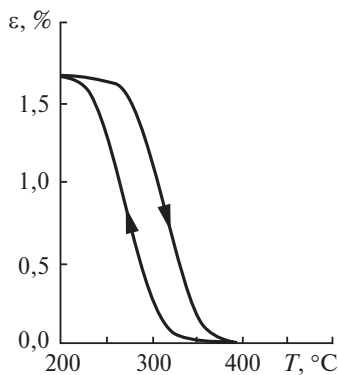


Рис. 2.40. Характерный вид деформационной кривой материала с эффектом многократной памяти формы (сплав Ti—Ni после охлаждения от 200 до 20 °C под напряжением 200 МПа при кручении)

проявляется как в нагруженном, так и ненагруженном состояниях материала.

Особенностью этого эффекта является то, что он не исчезает после практически любого количества теплосмен. Например, для сплава Au—Cd этот эффект наблюдается в течение $3 \cdot 10^7$ термоциклов.

Сплавы производят с разной температурой мартенситного превращения, из них хорошо освоено производство материалов с температурой превращения 100–200 °С. Новые сплавы имеют температуру превращения до 300 °С, а отдельные сплавы — до 500 °С.

В опытно-промышленном объеме выпускаются медно-алюминиевые сплавы, легированные Mn, Ni, Zn и другими элементами; марганцево-медные, в том числе легированные хромом; никель-титановые сплавы, в том числе легированные железом, медью.

К основным характеристикам сплавов с ЭПФ относятся:

- температура захлаживания;
- допустимая температура нагрева;
- максимальная величина упругой деформации;
- технологическая пластичность;
- термическая и радиационная стойкость;
- совместимость с конструкционными материалами изделий и коррозионная стойкость в рабочей среде;
- температурный интервал обратимого мартенситного превращения;
- уровень напряжений пластической деформации в аустенитном и мартенситном состояниях.

Сплавы с ЭПФ на основе меди. В большинстве своем это сплавы двух систем: Cu—Zn—Al и Cu—Al—Ni, которые доведены до стадии опытного производства и рассматриваются как весьма перспективные при использовании различных модификаторов, таких как В, Се, Со, Fe, Ti, V, Zr.

Сплавы с ЭПФ на основе никелида титана. Из приведенных в табл. 2.10 физико-механических характеристик сплавов с ЭПФ систем Cu—Zn—Al, Cu—Al—Ni и Ni—Ti — нитинол видно, что последний имеет ряд преимуществ: характеризуется большей величиной обратимой деформации — 8 % против 5–6 % у сплавов на основе меди; более высокой температурой максимально допустимого нагрева — до 400 °С против 160 и 300 °С у сплавов Cu—Zn—Al и Cu—Al—Ni соответственно; прочность сплавов Ni—Ti существенно выше, а пластичность их в несколько раз превышает пластичность медных сплавов. Кроме того, отмечается высокая коррозионная стойкость никелида титана, позволяющая в течение длительного времени надежно работать в контакте

с водой и паром при рабочих температурах до ~ 350 °С; высокая величина восстанавливаемой деформации и большое количество циклов при термоциклировании (до десятков тысяч циклов).

Таблица 2.10

**Некоторые свойства сплавов с ЭПФ
системы Ni–Ti и сплавов на основе меди**

Свойство	Ni–Ti*	Cu–Zn–Al**	Cu–Al–Ni***
Плотность, кг/м ³	6,4–6,5	7,8–8,0	7,1–7,2
Электропроводность, 10 ⁶ См/м	1–1,5	8–13	7–9
Предел прочности, МПа	800–1000	400–700	700–800
Относительное удлинение, %	40–50	10–15	5–6
Максимальная A _n , °С	120	150	200
Обратимая деформация, %	8	6	5
Максимально допустимый нагрев (короткое время), °С	400	160	300

* (50 ат. % Ni – 50 ат. % Ti).

** [Cu – (15–35) % Zn – (6–8) 5 % Al].

*** [Cu – (13–14) % Al – (3–4) % Ni].

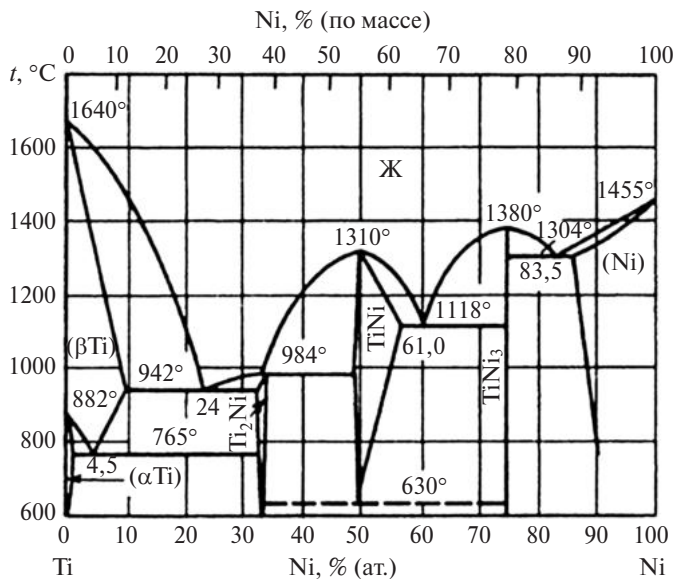


Рис. 2.41. Диаграмма состояния системы Ti–Ni

Основу сплавов нитинол составляет промежуточная фаза NiTi (рис. 2.41), которая имеет кристаллическую структуру $L1_0$ (типа AuCu) и характеризуется наличием обратимого мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow B19$ после предварительной пластической деформации при -180°C на 2 % и превращения $B2 \leftrightarrow R$ после пластической деформации при 80°C на 7,3 %. Структуры типа B19 и R являются мартенситными.

В сплавах на основе никелида титана наблюдается несколько мартенситных превращений. Наиболее существенное влияние на температурные интервалы проявления ЭПФ и СУ сплавов никелида титана, а также последовательность мартенситных превращений оказывают:

- 1) химический состав;
- 2) фазовый состав, который может существенно изменяться в зависимости от режимов термической обработки;
- 3) структура и текстура сплавов, формирующиеся при деформировании.

5.4.3. Применение материалов с эффектом памяти формы

Материалы, обладающие термомеханической памятью, в настоящее время все чаще стали использоваться для выполнения функций, до сих пор вообще несвойственных металлам и сплавам. Свойство этих материалов восстанавливать форму после нагрева нашло применение в авиационной и космической технике, где с целью уменьшения массы деталей и их геометрических размеров используются разнообразные трансформирующиеся и самосрабатывающие конструкции: саморазворачивающиеся антенны, фермы, мачты, емкости и т. д.; устройства для регулирования расхода жидкости и газов (дроссели, сильфоны, клапаны); силовые приводы (расстыковка блоков, механизмы поворотов, замки, технологический инструмент разового действия); технологические процессы сборки разъемных и неразъемных соединений.

Их применение экономически выгодно благодаря тому, что они позволяют снизить массу аппарата в целом.

Из всех материалов с памятью формы наиболее широкое распространение получил никелид титана (Ti – 55 % Ni), обладающий мартенситным превращением в интервале $40-50^\circ\text{C}$. Из проволоки этого материала фирмой Goodyear Aerospace Corporation была изготовлена антенна космического аппарата, доставляемая на орбиту скрученной в маленький бурт. Эта антенна восстанавливала свою форму при на-

греве под действием солнечных лучей. Изготовление силового привода из сплава с памятью формы в конструкциях саморазворачивающихся агрегатов дает следующие преимущества: компактность конструкции при доставке в космос на борту корабля; снижение массы из-за отсутствия замков, приводов, механизмов; сохранение жесткости конструкции при воздействии солнечной теплоты.

Марка никелида титана ТН-1 была использована в одном из блоков орбитальной станции «Мир» в качестве материала муфты термомеханического соединения фермы длиной 14,5 м, изготовленной из алюминиевого сплава.

Муфту первоначально увеличивают в диаметре деформированием при температуре ниже окончания прямого мартенситного превращения M_s , свободно надевают на деталь и затем производят нагрев выше температуры начала аустенитного превращения A_n . В результате формовосстановления муфта прижимается к соединяемым деталям, обеспечивая скрепление с нужным усилием.

Большое практическое значение представляют механизмы, где сплав с памятью формы используется в качестве силового элемента привода разового действия, например для расстыковки блоков. В полете после команды на расстыковку блоков включается система электрического обогрева привода. В процессе обратного мартенситного превращения в приводе, выполненном из сплава с памятью формы, генерируются значительные напряжения, позволяющие осуществить расстыковку и при этом изменить скорости движения блоков.

Особый интерес представляет использование сплавов с памятью формы в технологических процессах производства летательных аппаратов. Это в первую очередь касается конструкций с клепаными и болтовыми соединениями. При создании клепаных соединений, в которых материал, обладающий ЭПФ, используется для изготовления заклепок, необходимо, чтобы формообразование производилось по типовой стандартной технологии. Предварительно проводится термическая обработка на память с последующим охлаждением и пластическим деформированием с целью придания заклепке формы, удобной для сборки. Далее следует только вставить ее в соответствующее отверстие и нагреть, чтобы заклепка восстановила свою форму и скрепила узел конструкции.

Быстрая установка и сборка, не требующая высококвалифицированного персонала, герметичность и коррозионная стойкость соединения, отсутствие проблемы высоких температур, присущей сварке

и пайке, позволили разработать и осуществить технологический процесс сборки трубопроводов с помощью такой муфты, изготовленной из материала с памятью формы на самолетах ВВС США P-14. Были проведены испытания около 100 000 соединений, позволившие рекомендовать эти соединения во всех гидро- и газовых системах самолетов, космических кораблей, атомных подводных лодок.

Проблемы транспортирования отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и создания контейнеров для его длительного хранения весьма важны и одновременно очень сложны. Основная задача — выбор оптимальных материалов как для конструкции контейнера в целом, так и для отдельных его элементов, среди которых одним из наиболее ответственных является узел уплотнения, обеспечивающий герметичность контейнера. Выбор материала для герметизирующих прокладок — серьезная проблема, в первую очередь, из-за широкого диапазона возможных рабочих температур ($-40\dots+800$ °С). Элементы системы герметизации должны быть изготовлены из негорящих материалов, устойчивых к коррозии при воздействии радиоактивных веществ, растворов кислот, щелочей и других веществ, применяемых при дезактивации.

В качестве уплотняющего материала как конкурирующие рассматриваются эластомеры и металлы. К эластомерам относятся натуральный каучук, твердая бутиловая резина, полиуретаны, силиконовая резина, мягкая бутиловая резина. Главным преимуществом эластомеров как материалов прокладки является возможность значительной (порядка сотен процентов) обратимой деформации, что определяет их широкое применение в технике. Однако очевидно, что эластомеры, а также полимерные материалы (как возможные уплотнители) не могут в полной мере удовлетворять жестким требованиям к материалам прокладки контейнеров для транспортировки и хранения ОЯТ.

С этой точки зрения металлические материалы представляются более перспективными в качестве материала прокладки, однако они характеризуются существенно меньшей величиной упругой обратимой деформации (порядка нескольких долей процента).

В целях повышения надежности и служебных характеристик узла герметизации контейнеров возможно в качестве альтернативных металлических материалов для уплотнения крышек контейнеров использовать сплавы с ЭПФ и СУ. Такой уплотнитель может быть как однослойным, так и многослойным.

В качестве перспективных материалов с ЭПФ и СУ для основного уплотнителя прокладки рассматриваются сплавы нитинол системы

Ni–Ti, характеризующиеся температурным интервалом проявления обратимого мартенситного превращения ($-50...+100$ °C) в зависимости от состава, дополнительного легирования и структурно-фазового состояния сплава.

Во всех перечисленных примерах применения элемента из сплава с памятью формы имеется общий недостаток – элемент совершает работу один единственный или ограниченное число раз. После совершения рабочего цикла элемент необходимо извлекать и вновь пластически деформировать, что существенно сужает его область практического применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баум, Б. А.* Металлические жидкости / Б. А. Баум. – М. : Наука, 1979. – 120 с.
- Беленький, В. З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход / В. З. Беленький. – М. : Наука, 1980. – 88 с.
- Блантер, М. Е.* Теория термической обработки / М. Е. Блантер. – М. : Металлургия, 1984. – 328 с.
- Бокштейн, С. З.* Строение и свойства металлических сплавов / С. З. Бокштейн. – М. : Metallurgy, 1977. – 496 с.
- Букин, К. П.* Металлография / К. П. Букин, А. А. Баранов. – М. : Металлургия, 1970. – 256 с.
- Вайнгард, У.* Введение в физику кристаллизации металлов / У. Вайнгард. – М. : Мир, 1967. – 190 с.
- Вассерман, Г.* Текстуры металлических материалов / Г. Вассерман, И. Гравен. – М. : Metallurgy, 1969. – 655 с.
- Вишняков, Я. Д.* Дефекты упаковки в кристаллической структуре / Я. Д. Вишняков. – М. : Metallurgy, 1970. – 216 с.
- Владимиров, В. И.* Физическая природа разрушения металлов / В. И. Владимиров. – М. : Metallurgy, 1984. – 280 с.
- Внукова, Н. Г.* Наноматериалы и нанотехнологии : учеб. пособие / Н. Г. Внукова, Г. Н. Чурилов. – Красноярск : СФУ, 2007. – 103 с.
- Глазов, В. М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В. М. Глазов, Л. М. Павлова. – М. : Metallurgy, 1988. – 560 с.
- Глезер, А. М.* Структура и механические свойства аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотилов. – М. : Metallurgy, 1992. – 208 с.
- Глейтер, Г.* Большеугловые границы зерен / Г. Глейтер, Б. Чалмерс. – М. : Мир, 1975. – 376 с.
- Гольдштейн, М. И.* Дисперсионное упрочнение стали / М. И. Гольдштейн, В. М. Фарбер. – М. : Metallurgy, 1979. – 208 с.
- Гуляев, А. П.* Металловедение / А. П. Гуляев. – М. : Metallurgy, 1986. – 544 с.
- Гусев, А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с.
- Елисеев, А. А.* Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин ; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : Физматлит, 2010. – 456 с.
- Жданов, Г. С.* Физика твердого тела / Г. С. Жданов. – М. : Изд-во МГУ, 1962. – 502 с.
- Золотухин, И. В.* Стабильность и процессы релаксации в аморфных металлах / И. В. Золотухин, Ю. В. Бармин. – М. : Metallurgy, 1991. – 158 с.
- Колачев, Б. А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин. – М. : Metallurgy, 1980. – 242 с.

Кристиан, Дж. Теория превращений в металлах и сплавах / Дж. Кристиан. – М. : Мир, 1978. – 808 с.

Кузнецов, В. Д. Кристаллы и кристаллизация / В. Д. Кузнецов. – М. : ГИТТЛ, 1954. – 412 с.

Левицкий, Ю. Г. Макроскопические дефекты кристаллической структуры и свойства материалов / Ю. Г. Левицкий. – М. : Наука, 1988. – 200 с.

Леонтьев, Л. А. Лазерная поверхностная обработка металлов и сплавов / Л. А. Леонтьев, М. Г. Хан, Н. Т. Чеканова. – М. : Metallurgia, 1986. – 142 с.

Лодиз, Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. – М. : Мир, 1974. – 540 с.

Мартин, Дж. Стабильность микроструктуры металлических систем / Дж. Мартин, Р. Доэрти. – М. : Атомиздат, 1978. – 280 с.

Метастабильные и неравновесные сплавы / под ред. Ю. В. Ефимова. – М. : Metallurgia, 1988. – 490 с.

Мирошниченко, И. С. Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко. – М. : Metallurgia, 1982. – 168 с.

Мищенко, С. В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев. – М. : Машиностроение, 2008. – 320 с.

Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / под ред. Дж. М. Поута, Г. Фоти, Д. К. Джекабсона. – М. : Машиностроение, 1987. – 224 с.

Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения : учеб. пособие / Б. М. Балоян [и др.]. – М. : Дубна, 2007. – 125 с.

Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик [и др.] ; под ред. В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. – Минск : Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.

Наноматериалы и нанотехнологии. Конспект лекций / Г. Н. Чурилов [и др.]. – Красноярск : СФУ, 2007. – 119 с.

Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В. Э. Гюнтер [и др.]. – Томск : Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.

Новиков, И. И. Теория термической обработки металлов / И. И. Новиков. – М. : Metallurgia, 1978. – 390 с.

Пфанн, В. Зонная плавка / В. Пфанн. – М. : Мир, 1970. – 366 с.

Рекристаллизация металлических материалов : пер. с англ. / ред. Ф. Хесснер. – М. : Metallurgia, 1982. – 352 с.

Рыжонков, Д. И. Наноматериалы : учеб. пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. – 2-е изд. – М. : Бином. Лаб. знаний, 2010. – 366 с.

Салли, И. В. Кристаллизация сплавов / И. В. Салли. – Киев : Навук. думка, 1974. – 239 с.

Свелин, Р. А. Термодинамика твердого состояния / Р. А. Свелин. – М. : Metallurgia, 1968. – 316 с.

Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / под ред. Г. Германа. – М. : Metallurgia, 1986. – 375 с.

Соколовская, Е. М. Металлохимия / Е. М. Соколовская, Л. С. Гузей. – М. : Изд-во МГУ, 1986. – 284 с.

Таран, Ю. Н. Структура эвтектических сплавов / Ю. Н. Таран, В. И. Мазур. – М. : Metallurgia, 1978. – 312 с.

Уманский, Я. С. Физика металлов / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков. – М. : Атомиздат, 1978. – 352 с.

Физическое материаловедение : учеб. для вузов : в 6 т. / под общ. ред. Б. А. Калина. – М. : МИФИ, 2008. – Т. 5 : Материалы с заданными свойствами / М. И. Алымов [и др.]. – 672 с.

Физическое металловедение : в 3 т. : пер. с англ / под ред. Р. У. Кана и П. Хаазена. – М. : Металлургия, 1986. – Т. 2 : Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. – 624 с.

Фольмер, М. Кинетика образования фаз / М. Фольмер. – М. : Мир, 1986. – 340 с.

Френкель, Я. И. Введение в теорию металлов / Я. И. Френкель. – Л. : Наука, 1972. – 424 с.

Шепелевич, В. Г. Сборник задач по физике металлов и металловедению : учеб. пособие / В. Г. Шепелевич. – Минск : Тэхналогія, 2000. – 103 с.

Fraś, E. Krystalizacja metali i stopów / E. Fraś. – Warszawa : Wyd-wo Nauk. PWN, 1992. – 216 s.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Раздел I. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ.....	5
Глава 1. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ МЕТАЛЛОВ	11
1.1. Жидкое состояние вещества.....	11
1.2. Зарождение твердой фазы при кристаллизации.....	15
1.3. Рост кристаллитов.....	23
1.4. Кинетика кристаллизации.....	28
1.5. Затвердевание сплавов.....	33
1.6. Сверхбыстрая закалка из расплава.....	55
1.7. Аморфные металлы.....	65
Глава 2. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ	78
2.1. Общая характеристика фазовых превращений в твердом состоянии.....	78
2.2. Зарождение новой фазы	87
2.3. Рост новой фазы.....	105
2.4. Кинетика фазовых превращений	112
2.5. Дисперсные структуры	116
2.6. Упорядочение твердых растворов.....	122
Глава 3. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ МЕТАЛЛА.....	129
3.1. Пластическая деформация металлов	129
3.2. Отжиг деформированного металла	142
3.3. Лазерная обработка металлов	157
3.4. Фазовые превращения при облучении	160
Раздел II. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.....	169
Глава 4. НАНООБЪЕКТЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ.....	172
4.1. Классификация наноматериалов	172
4.2. Физические и химические методы получения наноматериалов	176
4.3. Структура наноматериалов. Основные типы структур	189
4.4. Особенности свойств наноматериалов	192

4.5. Магнитные свойства наноматериалов	193
4.6. Углеродные наноматериалы. Наноккомпозиты	200
4.7. Алмазоподобные и керамические нанопленки. Применение наноматериалов	214
Глава 5. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	219
5.1. Материалы с особыми электромагнитными свойствами	220
5.2. Материалы с высокими значениями твердости	228
5.3. Материалы с высокими значениями модуля упругости	234
5.4. «Умные» материалы	241
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	259

Учебное издание

Углов Владимир Васильевич
Шепелевич Василий Григорьевич

**СОВРЕМЕННЫЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Пособие

Ответственный за выпуск *Н. В. Яненко*
Художник обложки *Т. Ю. Таран*
Технический редактор *Л. В. Жаборовская*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*
Корректор *Е. В. Бобрович*

Подписано в печать 27.08.2020. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 15,35. Уч.-изд. л. 16,61.
Тираж 70 экз. Заказ 5316.

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Издательско-полиграфическое
частное унитарное предприятие «Донарит».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/289 от 17.04.2014.
Ул. Октябрьская, 25, офис 2, 220030, г. Минск, Республика Беларусь.