

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**В. С. Кшнякін, А. С. Опанасюк, К. О. Дядюра**

**ОСНОВИ ФІЗИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА**

Навчальний посібник

У двох частинах

Частина 1

Рекомендовано вченою радою Сумського державного університету



Суми  
Сумський державний університет  
2015

УДК 620.22(075.8)

ББК 30.3я73

К97

Рецензенти:

*О. Д. Погребняк* – доктор фізико-математичних наук, професор Сумського державного університету;

*В. М. Радзієвський* – доктор технічних наук, професор, головний редактор журналу «Компресорне і енергетичне машинобудування»

*Рекомендовано до видання вченою радою  
Сумського державного університету  
як навчальний посібник  
(протокол № 9 від 26 березня 2015 року)*

**Кшнякін В. С.**

К97 Основи фізичного матеріалознавства : навч. посіб. : у 2 ч. / В. С. Кшнякін, А. С. Опанасюк, К. О. Дядюра. – Суми : Сумський державний університет, 2015. – Ч. 1. – 329 с.

ISBN 978-966-657-586-2

ISBN 978-966-657-587-9 (частина 1)

У цьому навчальному посібнику розглянуті основні напрямки сучасного фізичного матеріалознавства: конструкційні матеріали, аморфні метали та напівпровідники, основи фізики фрактальних структур, квазікристали, рідинні кристали та їх застосування у фізиці й біології, основи нанофізики, фулерени, вуглецеві нанотрубки та численні ефекти в електричних і магнітних матеріалах електроніки. Аналізуються різні теорії. Подано приклади сучасного та перспективного застосування матеріалів.

Навчальний посібник складається з двох частин. Перша частина містить десять розділів, друга – вісім. Розрахований посібник на студентів старших курсів технічних ВНЗ України, які навчаються за напрямками «Електронні пристрої та системи», «Мікро- і наноелектроніка», «Інженерне матеріалознавство» та спеціальністю «Прикладне матеріалознавство». Може бути використаний студентами та аспірантами, які спеціалізуються в галузі матеріалознавства.

**УДК 620.22(075.8)**

**ББК 30.3я73**

© Кшнякін В. С., Опанасюк А. С.,  
Дядюра К. О., 2015

© Сумський державний університет,  
2015

ISBN 978-966-657-586-2

ISBN 978-966-657-587-9 (частина 1)

## ЗМІСТ

	С.
<b>Передмова</b> .....	9
<b>Розділ 1. Міжатомні сили та енергія зв'язку</b> .....	12
1.1. Будова атомів і періодична система елементів	12
1.1.1. Атом водню.....	12
1.1.2. Багатоелектронні атоми.....	16
1.1.3. Періодична система елементів.....	16
1.2. Міжатомні сили.....	21
1.2.1. Дві категорії сил.....	21
1.2.2. Електрична природа міжатомних сил зв'язку	22
1.2.3. Сили Ван-дер-Ваальса.....	23
1.3. Гомополярні зв'язки.....	25
1.3.1. Градації гомополярних зв'язків.....	25
1.3.2. Ковалентний зв'язок.....	26
1.3.3. Спрямовані валентності.....	31
1.3.4. Гібридні хвильові функції.....	32
1.3.5. Металічний зв'язок.....	33
1.4. Гетерополярний та іонний зв'язки.....	33
1.4.1. Асиметрична молекула АВ.....	33
1.4.2. Іонний зв'язок.....	33
1.4.3. Водневий зв'язок.....	34
1.5. Сили відштовхування.....	35
1.6. Енергія зв'язку.....	36
1.6.1. Означення.....	36
1.6.2. Енергія зв'язку двохатомної молекули.....	37
1.6.3. Енергія зв'язку кристала.....	37
1.7. Енергія іонних кристалів.....	40
1.8. Енергія зв'язку ковалентних кристалів і металів.....	41
1.8.1. Зв'язок у ковалентних кристалах.....	42
1.8.2. Зв'язок у металевих кристалах.....	43
<b>Розділ 2. Принципи будови твердого тіла</b> .....	45
2.1. Ближній і дальній порядки.....	46
2.1.1. Функція радіального розподілу частинок.....	47
2.1.2. Будова монокристалів і полікристалів.....	48

2.2. Щільні шарові пакування.....	49
2.2.1. Коефіцієнт компактності.....	53
2.3. Принцип щільного пакування.....	54
2.3.1. Метали.....	54
2.3.2. Іонні кристали.....	55
2.3.3. Молекулярні кристали.....	56
2.3.4. Ковалентні кристали.....	57
<b>Розділ 3. Принципи будови твердого тіла.....</b>	<b>59</b>
3.1. Конденсовані системи.....	59
3.2. Кристалізація.....	61
3.2.1. Термодинамічні процеси під час кристалізації.....	61
3.2.2. Кінетика процесу кристалізації.....	67
3.3. Методи отримання монокристалів.....	70
3.3.1. Отримання штучних алмазів.....	78
3.3.2. Виробництво фіанітів.....	84
3.4. Склеювання (твердіння розплаву).....	84
3.5. Аморфізація.....	87
3.5.1. Особливості аморфів.....	87
3.5.2. Методи отримання аморфних металів.....	90
3.6. Рідкі кристали.....	92
3.7. Фазові переходи речовини.....	100
3.8. Тверді розчини.....	101
3.8.1. Тверді розчини заміщення і проникнення.....	101
3.8.2. Вплив валентного фактора.....	103
3.8.3. Розмірний фактор.....	104
<b>Розділ 4. Точкові дефекти.....</b>	<b>105</b>
4.1. Розвиток уявлень про дефекти кристалів.....	105
4.2. Види точкових дефектів.....	106
4.3. Спотворення ґратки навколо точкових дефектів.....	112
4.4. Термодинаміка точкових дефектів.....	113
4.5. Міграція точкових дефектів.....	118
4.5.1. Міграція вакансій.....	118
4.5.2. Міграція міжвузлових атомів.....	120
4.5.3. Міграція домішкових атомів.....	121
4.5.4. Джерела і стоки точкових дефектів.....	122

4.6. Комплекси точкових дефектів.....	123
4.6.1. Вакансійні комплекси.....	123
4.6.2. Комплекси міжвузлових атомів.....	127
4.7. Поведінка вакансій під час гартування та відпалювання.....	130
4.7.1. Гартування.....	130
4.7.2. Відпалювання.....	131
4.8. Методи визначення концентрації вакансій, енергії утворення та міграції вакансій.....	132
4.8.1. Концентрація вакансій та енергія їх утворення.....	132
4.8.2. Енергія активації міграції вакансій.....	135
<b>Розділ 5. Лінійні дефекти кристалічної структури.....</b>	<b>138</b>
5.1. Крайова дислокація.....	138
5.1.1. Загальні уявлення про крайові дислокації....	138
5.1.2. Ковзання крайової дислокації.....	139
5.1.3. Переміщення крайової дислокації.....	142
5.2. Гвинтова дислокація.....	143
5.2.1. Загальні уявлення про гвинтові дислокації...	143
5.2.2. Ковзання гвинтової дислокації.....	144
5.3. Змішані дислокації.....	145
5.4. Призматичні дислокації.....	147
5.5. Вектор Бюргерса.....	148
5.6. Густина дислокацій.....	150
5.7. Пружні властивості дислокацій.....	151
5.7.1. Енергія дислокації.....	151
5.7.2. Сили, що діють на дислокацію.....	153
5.7.3. Пружна взаємодія паралельних крайових дислокацій.....	155
5.7.4. Пружна взаємодія паралельних гвинтових дислокацій.....	158
5.8. Перетинання дислокацій.....	158
5.9. Дислокації в типових металевих структурах...	161
5.9.1. Повні й часткові дислокації.....	161
5.9.2. Повні дислокації в ГЦУ-ґратках.....	163
5.9.3. Розщеплення дислокацій.....	164

5.10. Розмноження дислокацій.....	167
5.11. Взаємодія дислокацій із точковими дефектами.....	172
5.11.1. Взаємодія дислокацій із домішковими атомами. Атмосфери Кот- трелла.....	172
5.11.2. Атмосфери Сузукі.....	173
5.11.3. Взаємодія дислокацій із вакансіями і між- вузловими атомами.....	174
5.12. Гальмування дислокацій.....	175
5.12.1. Сила Пайєрлса.....	175
5.12.2. Гальмування дислокацій при їх пружних взаємодіях і перетинанні з іншими дислокація- ми.....	176
5.12.3. Гальмування дислокацій межами зерен і субзерен.....	179
5.12.4. Гальмування дислокацій дисперсними час- тинками.....	180
5.12.5. Гальмування дислокацій атмосферою Кот- трелла та Сузукі.....	181
5.13. Класифікація механізмів утворення дисло- кацій.....	183
5.14. Методи виявлення дислокацій у кристалах... 5.14.1. Модель пакування мильних бульбашок....	186
5.14.2. Одержання збільшеного зображення кри- сталічних ґраток.....	186
5.14.3. Іонний проектор.....	187
5.14.4. Метод декорування.....	188
5.14.5. Метод ямок травлення.....	188
5.14.6. Дифракційна електронна мікроскопія.....	190
<b>Розділ 6. Дифузія</b> .....	192
6.1. Закони Фіка, коефіцієнт дифузії.....	192
6.2. Визначення коефіцієнта дифузії.....	195
6.3. Реакційна дифузія.....	197
6.4. Зерномежова і поверхнева дифузії.....	198
6.5. Висхідна дифузія.....	199
6.6. Механізм дифузії в кристалі.....	200

<b>Розділ 7. Пластична деформація.....</b>	<b>202</b>
7.1. Деформація ковзанням.....	202
7.2. Деформація двійникуванням.....	207
7.3. Деформаційне зміцнення.....	209
7.4. Стадійність пластичної деформації.....	212
7.4.1. Основні стадії пластичної деформації.....	212
7.4.2. Причина стадійності пластичної течії.....	215
7.4.3. Нагромадження дислокацій і стадії пластичної деформації.....	217
7.4.4. Стадії деформації та субструктурне зміцнення.....	220
7.5. Руйнування металів і сплавів.....	221
7.6. Надпластичність.....	224
<b>Розділ 8. Повернення й рекристалізація.....</b>	<b>228</b>
8.1. Елементарні процеси усунення дефектів.....	228
8.2. Повернення.....	229
8.2.1. Відпочинок.....	230
8.2.2. Полігонізація.....	231
8.3. Рекристалізація.....	234
8.4. Збиральна рекристалізація.....	238
8.5. Вторинна рекристалізація.....	241
8.6. Зміна властивостей при поверненні та рекри- сталізації.....	244
<b>Розділ 9. Термодинамічна рівновага в бінарних системах.....</b>	<b>247</b>
9.1. Термодинамічні потенціали та умови рівноваги.....	247
9.2. Класифікація фазових перетворень.....	253
9.3. Діаграми станів.....	255
9.3.1. Безперервний ряд твердих розчинів.....	256
9.3.2. Евтектика за відсутності розчинності у твердому стані.....	258
9.3.3. Евтектика з обмеженою розчинністю.....	259
9.3.4. Перитектика.....	260
9.3.5. Система з куполом розпаду.....	262
9.3.6. Система із проміжною фазою.....	263

9.3.7. Діаграми станів систем із перетворенням у твердому стані.....	264
9.4. Кристалізація сплавів при незрівноважених умовах.....	265
9.4.1. Незрівноважена кристалізація.....	265
9.4.2. Дендритна (внутрішньокристалітна) ліквідація.....	267
9.5. Експериментальна побудова фазових діаграм.....	268
9.5.1. Метод термічного аналізу.....	268
9.5.2. Кількісна металографія.....	272
9.5.3. Методи рентгенівського аналізу.....	273
9.5.4. Методи вимірювання електропровідності.....	274
9.5.5. Метод вимірювання твердості.....	276
9.5.6. Метод вимірювання термоелектрорушійної сили.....	277
9.5.7. Дилатометричний метод.....	277
9.5.8. Методи вимірювання магнітних властивостей.....	279
9.6. Теоретична побудова фазових діаграм.....	280
<b>Розділ 10. Фазові перетворення у твердому стані.....</b>	<b>289</b>
10.1. Стабільність фаз і механізм фазових перетворень у твердому стані .....	289
10.2. Роль міжфазної межі при фазових перетвореннях.....	291
10.3. Розпад твердого розчину.....	295
10.4. Мартенситні й масивні перетворення.....	299
10.5. Явища впорядкування у сплавах.....	301
10.5.1. Експериментальні дослідження процесу впорядкування.....	301
10.5.2. Мікроструктура та механічні властивості... ..	305
10.5.3. Теоретичні аспекти процесу впорядкування.....	308
....	
10.6. Ефект пам'яті форми.....	314
<b>Список використаної літератури.....</b>	<b>324</b>



## ПЕРЕДМОВА

Матеріалознавство – міждисциплінарна галузь науки, що вивчає зв'язки між складом, будовою і властивостями матеріалів, закономірності їх зміни при теплових, механічних, фізико-хімічних та інших видах енергетичного впливу на матеріали.

У зв'язку з цим матеріалознавство є теоретичною основою створення різних виробів. Основними завданнями, які ставить перед сучасним матеріалознавством розвиток науки і техніки, є розроблення матеріалів нового покоління з комплексом раціональних адитивних властивостей, що відповідають вимогам формування необхідних фізико-хімічних, механічних, експлуатаційних та екологічних характеристик залежно від цільового призначення. Властивості матеріалів визначаються особливостями їх внутрішньої будови. Фундаментальні, прикладні та експериментальні дослідження сучасного матеріалознавства спрямовані на розв'язання комплексної проблеми підвищення властивостей матеріалів (фізико-механічних, корозійно-електрохімічних, технологічних та експлуатаційних) за рахунок вдосконалення їх складу, структури або отримання метастабільного стану, здатного до самоорганізації під впливом зовнішніх чинників. Успіхи розвитку хімії, фізики, математики та інших фундаментальних наук, створення сучасних і високоточних засобів вимірювальної техніки створюють умови для постійного розвитку матеріалознавства.

Навчальна література з цієї галузі дуже поширена – від періодичної до монографій. Під час підготовки навчального посібника автори підібрали сучасний матеріал із різних

джерел з позиції новітніх уявлень про фізичні процеси і закономірності, яким підпорядковані структура та властивості металевих, полімерних і композиційних матеріалів. Систематизація та узагальнення здійснювалися відповідно до навчальних планів підготовки фахівців за напрямками: 6.050802 «Електронні пристрої та системи», 6.050801 «Мікро і наноелектроніка», 6.050403 «Інженерне матеріалознавство» та спеціальності 8.05040301 «Прикладне матеріалознавство».

Посібник складається із вісімнадцяти розділів. У першому і другому розділах містяться відомості про будову атомів та твердих тіл, у третьому, четвертому, п'ятому і шостому – принципи та методи утворення твердих тіл, феноменологічні підходи оцінки ієрархії дефектів та структурно-енергетичного стану поверхні під час системного моделювання параметрів структури, що відповідають за одержання заданих властивостей сплавів; у сьомому і восьмому розділах – теоретичні основи деформації і руйнування твердих тіл, результати дослідження трансформації структури, фазового складу та напруженого стану поверхневих шарів під час поверхневої пластичної деформації; у дев'ятому і десятому розділах – структурні та фазові перетворення, що відбуваються під час різноманітної дії на матеріал; в одинадцятому – загальні відомості про металеві матеріали та сплави на основі чорних металів, розглянута кристалічна будова металів і сплавів, діаграми стану, процеси формування структури металів; у дванадцятому – загальні відомості про кольорові метали, зокрема матеріали, отримані за допомогою механічного легування; у тринадцятому – відомості про сталі та сплави з особливими фізичними властивостями, подані корозійностійкі, жаро-

стійкі та жароміцні сталі та сплави, сплави з високим електроопором і низьким коефіцієнтом лінійного розширення, високоміцні, зносостійкі, магнітні сталі та сплави, композиційні, біметалеві та аморфні матеріали, а також матеріали з пам'яттю форми; у чотирнадцятому – наведені відомості про сучасні методи модифікування і зміцнення поверхневих шарів матеріалів; у п'ятнадцятому – відомості про неметалеві матеріали (полімери, пластмаси, плівкові матеріали, гума, клеї, герметики, лакофарбові матеріали, скло, кераміка, металокераміка та інші матеріали різного функціонального призначення), поданий докладний опис структури, властивостей і застосування; у шістнадцятому – інформація про властивості вуглецевих матеріалів; у сімнадцятому – функціональні властивості наноматеріалів; у вісімнадцятому розділі – методи дослідження властивостей матеріалів.

Навчальний посібник підготовлений колективом авторів на базі досвіду викладання відповідних професійно орієнтованих і фахових дисциплін.

# РОЗДІЛ 1

## МІЖАТОМНІ СИЛИ ТА ЕНЕРГІЯ ЗВ'ЯЗКУ

### 1.1. Будова атомів і періодична система елементів

#### 1.1.1. Атом водню

Атом водню складається з ядра, де знаходиться позитивно заряджений протон, та одного електрона, що рухається у полі кулонівських сил ядра. Особливістю атома водню порівняно з іншими атомами є сферична симетрія електричного поля. Рух електрона в атомі як квантової частинки описується рівнянням Шредінгера, що внаслідок сферичної симетрії поля має строгий розв'язок. Розв'язок цього рівняння свідчить про залежність електронної конфігурації атома від трьох квантових чисел.

1. Головне квантове число визначає відповідний електронний шар:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

2. Орбітальне квантове число визначає групу електронних підшарів:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1).$$

Орбітальне квантове число звичайно позначається спектроскопічними символами з використанням літер s ( $l = 0$ ), p ( $l = 1$ ), d ( $l = 2$ ), f ( $l = 3$ ),...

3. Магнітне квантове число визначає число квантових комірок (станів) у підгрупі:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Схема квантових комірок атома водню подана на рис. 1.1.

Практично для опису електронної будови атомів, що входять до періодичної системи елементів, достатньо обмежитися  $n_{\max} = 7$  і  $l_{\max} = 3$ .

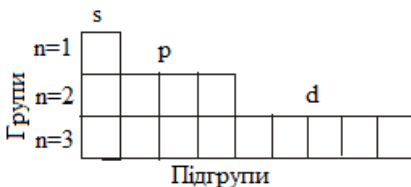


Рисунок 1.1 – Схема квантових комірок атома водню

рці, відповідно до принципу Паулі, можна розмістити не більше двох електронів з різною орієнтацією спінів. Звідси одержуємо ємності електронних підгруп 2, 8, 18, 32, ...  $2n^2$ , що збігаються з довжинами періодів у періодичній системі елементів.

Головне квантове число визначає енергію воднеподібного атома з числом протонів у ядрі  $Z$  :

$$E_n = -\mu \frac{Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} , \quad (1.1)$$

де  $\mu$  – зведена маса атома.

Як бачимо з рівняння, енергетичний спектр атома водню дискретний. Основному стану атома відповідає розміщення електрона на нижньому енергетичному рівні з головним квантовим числом  $n = 1$ , що знаходиться відносно початку рівня відліку енергії  $E_\infty = 0$  (енергії вільного електрона) на глибині  $J_1 = 13,53$  еВ, де  $J_1$  – потенціал іонізації атома водню. У цьому стані електрон може знаходитися необмежено довго. Всі інші рівні з  $n > 1$  є збудженими, електрони, що знаходяться на них, і згодом ( $\tau \sim 10^{-8}$  с) переходять в основний стан.

Орбітальне квантове число визначає механічний  $M_l$  і магнітний  $M_m$  орбітальні моменти електрона:

$$M_l = h\sqrt{l(l+1)}, \quad M_m = M_B\sqrt{l(l+1)}, \quad (1.2)$$

де  $M_B$  – магнетон Бора. В зовнішньому магнітному полі напруженістю  $H$  атом набуває додаткової потенціальної енергії:

$$U_m = -H M_m \cos \theta, \quad (1.3)$$

де  $\theta$  – кут між напрямками магнітного моменту і поля.

Магнітне поле викликає прецесійний рух (обертання) магнітного і співвісного йому механічного моментів навколо напрямку зовнішнього магнітного поля, при цьому кут  $\theta$  зберігає сталі значення. Відповідно до правила просторового квантування можливі лише такі значення кутів орієнтації  $\theta_m$ , що відповідають кратним  $\hbar$  значенням проекції моменту на напрямок поля:

$$M_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l. \quad (1.4)$$

Розв'язком рівняння Шредінгера є хвильові функції  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  електронів, які звичайно подають у сферичних координатах. Хвильові функції можна подати у вигляді добутку трьох функцій, кожна з яких залежить лише від однієї змінної.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Omega_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi). \quad (1.5)$$

Квадрат модуля хвильової функції  $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$  визначає ймовірність перебування електрона в межах даної області простору. На рис. 1.2 показано радіальний розподіл електронної густини для різних значень квантових чисел  $n$ ,  $l$  в атомі водню. Головні максимуми кривих відповідають положенню борівських орбіт електрона. Крім головних максимумів, спостерігаються й побічні.

Звернемо увагу на те, що максимум 2p-стану лежить ближче до ядра, ніж головний максимум 2s-стану, відповідно електрон, що знаходиться у цьому стані, екранує заряд

ядра. Проте перший побічний максимум 2s-стану знаходиться поблизу ядра, не зазнаючи екранування. Аналогічний ефект просочування густини ймовірності спостерігається для 4s і 3d станів. Ці особливості заповнення електронних оболонок потрібно враховувати при оцінці енергії зв'язку сусідніх електронних станів у багатоелектронних атомах.

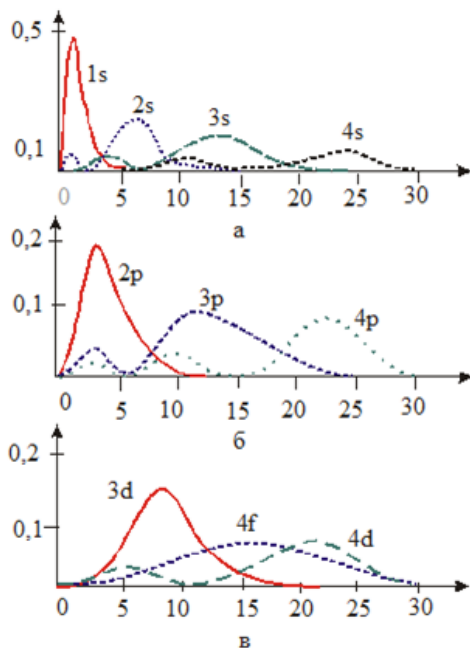


Рисунок 1.2 – Радіальний розподіл електронної густини для різних  $n$ , 1-хвильових функцій: а) ns; б) np; в) nd

На рис. 1.3 наведений кутовий розподіл електронної густини для хвильових функцій з різними значеннями квантових чисел  $m$ ,  $l$ . Розподіл густини для s-електронів сфе-

рично симетричний, а для p-, d- електронів він має яскраво виражену асиметрію (розподіл електронної густини має радіальний характер).

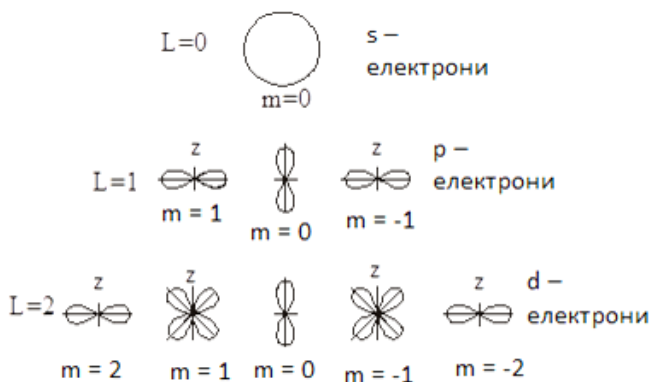


Рисунок 1.3 – Кутовий розподіл електронної густини для різних  $m, l$  – хвильових функцій

### 1.1.2. Багатоелектронні атоми

Рівняння Шредінгера для багатоелектронного атома не має строгого розв'язку. Труднощі виникають унаслідок того, що зовнішні електрони екрануються внутрішніми, в результаті поле ядра стає не чисто кулонівським. Разом з тим потрібно враховувати взаємодію електронів один з одним. У зв'язку з цим у квантовій механіці для вивчення багатозарядних атомів застосовують наближені методи розв'язку рівняння Шредінгера (для легких атомів метод Хартрі – Фока, для важких атомів – Томаса – Фермі).

Як і для одноелектронного атома, стан електронів у багатоелектронному визначається трьома квантовими числами, що мають той самий фізичний зміст, що й для атома водню.



### 1.1.3. Періодична система елементів

Розглянемо процес заповнення квантових станів атома електронами. Основний стан атома водню, що розпочинає періодичну систему елементів, звичайно позначається як  $1s^1$  (рис. 1.4). Стрілки на рисунку означають напрямки спінів електронів, що мають квантові числа  $s = \pm 1/2$  і відповідно дві орієнтації в зовнішньому магнітному полі: паралельно та антипаралельно полю. У гелії другий електрон також розміщений на нижчому енергетичному рівні атома  $1s$ . Він утворює електронну пару з компенсованим спіном і спіном і сферично симетричною електронною хмарою з першим електронем. Відповідний атом має великий потенціал іонізації ( $J = 25$  еВ). Електронна будова атома гелію  $1s^2$  пояснює його діамagnetизм і хімічну інертність.

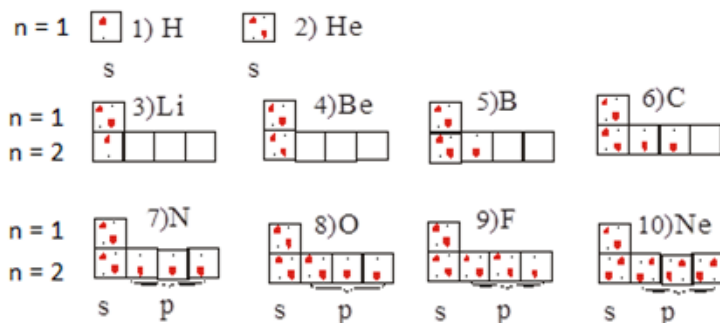


Рисунок 1.4 – Електронна будова атомів першого та другого періодів

В атомі літію з'являється третій електрон, якому немає місця в повністю забудованій першій електронній оболонці (що заборонено принципом Паулі). Тому починається заповнення вільної оболонки з головним квантовим числом  $n = 2$  – починається другий період періодичної системи елементів. В атомі водню енергія електронів в  $s$ - і  $p$ -комірках однієї електронної групи однакові. В атомі лі-

тію двохелектронна оболонка екранує заряд ядра до  $Z^* \approx 1$ . Унаслідок просочування частини електронної густини  $2s$  – стану всередину цієї оболонки («пірнаюча» борівська орбіта) енергія зв'язку з ядром виявляється меншою за енергію  $2p$  – електрона ( $2s < 2p$ ), в результаті електронна будова атома літію матиме вигляд  $1s^2 2s^1$ .

В електронній оболонці бору вперше з'являються  $p$ -електрони. У подальшому заповнення  $p$ -комірок, так само як і комірок наступних  $d$ - і  $f$ -електронних підгруп, іде відповідно до емпіричного правила Хунда, згідно з яким конфігурація електронів повинна мати максимальний сумарний спін  $s$ . Це надає перевагу паралельній орієнтації спінів електронів. Можливість паралельної орієнтації спінів вичерпується у сьомого елемента – азоту, що має замкнену сферично симетричну  $p$ -підгрупу електронів, що пояснює деяке підвищення першого потенціалу іонізації атома азоту порівняно з атомами сусідніх елементів. Далі, зі збільшенням порядкового номера елемента, електрони починають розміщатися в комірках попарно з антипаралельними спінами. Цей процес завершується у десятого елемента неону, атоми якого мають замкнену валентну оболонку з повністю компенсованими механічними й магнітними моментами й сферично симетричним розподілом електронної густини. Останнє є наслідком властивостей суми квадратів сферичних функцій для заповнених підгруп електронних оболонок. Атоми неону, як і гелію, мають високий потенціал іонізації і хімічно інертні.

Розуміння будови валентних оболонок атомів дозволяє визначити їх валентність за кількістю неспарених електронів. Правильні валентності, як бачимо з рис. 1.4, мають  $Li$  (3) і  $N$  (7) –  $Ne$  (10), але валентності елементів  $Be$  (4) –  $C$  (6) виявляються зниженими до двох одиниць. Ця суперечність усувається, якщо врахувати, що атоми можуть утворювати хімічні зв'язки не лише в основному, а й

у збудженому стані. Це відбувається якщо енергія збудження не перевищує енергії хімічних зв'язків, що утворюються. Для утворення двох нових валентностей необхідний перехід  $Ve$  у збуджений стан  $Ve^*$ , зв'язаний з поділом пари електронів  $2s^2:2s^2 - 2s^1 2p^1$ . Енергія такого збудження 2,7 еВ. При цьому звільняються дві валентності, оскільки середня енергія зв'язку на одну валентність становить приблизно 3–5 еВ, то таке збудження енергетично вигідне. Подібним чином одержують правильні валентності  $\nu = 3$  і 4 для збуджених атомів В (5) і С (6).

При подальшому збільшенні порядкового номера атомів починається побудова третього періоду системи елементів від Na (11) до Ar (18). Будова валентної оболонки елементів третього періоду повторює будову елементів другого періоду. В елемента К (19) повинно було б початися заповнення 3d - підгрупи енергетичних рівнів. Але знову-таки «пірнаюча» орбіта 4s-електрона робить 4s-стан енергетично вигіднішим за 3d-стан, що екранується 18-електронною підоболонкою. Тому 3d-стан виявляється пропущеним з дев'ятнадцятого елемента, у якого з'являється  $4s^1$  - електрон, – так починається четвертий період періодичної системи елементів. У Ca (20) 4s-комірка заповнюється, і валентні електрони, починаючи від Sc (21) і до Ni (28), забудовують пропущені 3d-стани. Так, у періодичній системі вперше з'являються елементи з валентними d-електронами. Вони називаються перехідними, або d-металами (рис. 1.5). Перехідні 3d-метали, а в наступних періодах 4d- і 5d-метали, мають низку унікальних властивостей: велику міцність, високі температури плавлення (у вольфрамі 3670 К), важливі магнітні властивості (феромагнітна тріада Fe, Co, Ni з високими температурами Кюрі). За 3d-металами з'являються елементи, у яких заповнюються 4s- і 4p-стани, що мають електронну будову, аналогічну будові елементів 2-го і 3-го періодів системи еле-

ментів (це саме спостерігається для відповідних елементів 5-го і 6-го періодів). Електронна будова атомів елементів 4-го періоду показана на рис. 1.5.

Серед металів особливу групу становлять рідкоземельні елементи – лантаніди (рис. 1.6), у яких уперше з'являються 4f-електрони. Заповнення 4f-оболонки могло б початися вже у 4-му періоді після Kr (36). Однак електронні рівні розміщені в послідовності  $6s < 5d < 4f$ . Тому 4f-електрони в атомів з'являються лише в 6-му періоді. Тут починає заповнюватися 6s-оболонка Cs (55) і Ba (56), хоча є дві групи пропущених станів 4f і 5d. У La (57) з'являється  $5d^1$ -електрон, а з наступного елемента Ce (58) починають послідовно заповнюватися 4f-стани. Цей процес закінчується у Yb (70).

	3d	4s	4p	
19)K				
20)Ca				
21)Sc		↑		
22)Ti	↑	↑		
23)V	↑	↑		
24)Cr	↑	↑		
25)Mn	↑	↑		
26)Fe	↑	↑		
27)Co	↑	↑		
28)Ni	↑	↑		
29)Cu	↑	↑		
30)Zn	↑	↑		

Перехідні метали  
4-го періоду

Рисунок 1.5 – Електронна будова атомів четвертого періоду

Атоми рідкоземельних елементів мають великі власні спінові моменти, і ці елементи є феро- й антиферомагнетиками з низькими температурами магнітних перетворень (точки Кюрі та Нееля).

Енергетичний рівень 4f-електронів розміщений порівняно глибоко відносно рівнів валентних електронів, тому,

як правило, 4f-електрони, на відміну від d-електронів, не беруть участі у хімічних зв'язках. Цікавим винятком є церій, у якого при тиску  $P = 12,4 \cdot 10^5$  Па відбувається поліморфне перетворення. Під час цього перетворення тип структури (ГЦК) не змінюється, а об'єм кристалічної комірки зменшується на 10 %. Це перетворення стимулюється зовнішнім тиском, що викликає перекривання сусідніх електронних оболонок, і переходом одного з 4f-електронів на валентний 5d-рівень. Цей процес приводить до збудження нового валентного стану атома церію.

	4f	5s	5p	5d	6s
55)Cs					↑↓
56)Ba		↑↓	↑↓		↑↓
57)La		↑↓	↑↓		↑↓
58)Ce	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓
59)Pr	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓
60)Nd	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓
61)Pm	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓
62)Sm	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓
63)Eu	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓
64)Gd	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
65)Tb	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
66)Dy	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
67)Ho	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
68)Er	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
69)Tu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
70)Yb	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
71)Lu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
72)Hf	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
73)Ta	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Рисунок 1.6 – Електронна будова атомів лантанідів

Останній 7-й період системи елементів містить актиніди – радіоактивні елементи з дуже коротким часом життя. Електронна будова атомів актинідів є складною через близькість енергетичних рівнів 7s-, 6d- і 5f-станів.

## 1.2. Міжатомні сили

### 1.2.1. Дві категорії сил

Існує дві категорії міжатомних сил, енергії які можна оцінити за теплою сублимації  $L$ . До першої відносять сили хімічного зв'язку, до другої – сили Ван-дер-Ваальса. Нижче (табл. 1.1) наведені теплоти сублимації для елементів 3-го періоду системи елементів (Na-Si), що мають (s-p)-електрони. Зі збільшенням їх кількості зростає енергія сублимації матеріалу. Це вказує на те, що (s-p)-електрони є валентними. У перехідних елементах 4-го періоду – Fe, Co, Ni – енергія сублимації вища, ніж в інших елементів. Це вказує на участь d-електронів в утворенні хімічного зв'язку. В наступних за ними елементах – Zn-As – значення теплоти сублимації зростає зі збільшенням валентності до  $\nu = 4$  у Ge, а при переході до тривалентного As – зменшується. Мідь у цьому ряді займає проміжне положення, що можна пояснити збудженням та участю d-електронів у зв'язку.

Таблиця 1.1 – Енергії сублимації деяких кристалів

Кристал $L$ (ккал/моль)	Na 25,9	Mg 35,2	Al 78,7	Si 108	Ne 0,42	Ar 2,03	N <sub>2</sub> 1,86	CH <sub>4</sub> 2,70
Кристал $L$ (ккал/моль)	Fe 99,6	Co 102	Ni 102,5	Cu 80,6	Zn 31	Ga 65,2	Ge 90,5	As 38,5

Енергії сублимації кристалів неону та аргону майже на два порядки менші, ніж у металів. Це пояснюється заповненням валентної оболонки в атомах цих елементів з утворенням стійкої конфігурації  $s^2p^6$  і відсутністю валентних електронів. Порушення цієї оболонки вимагає великої витрати енергії, про що свідчать високі значення потенціалів іонізації благородних газів.

### 1.2.2. Електрична природа міжатомних сил зв'язку

Кулонівська енергія взаємодії двох елементарних електричних зарядів, зокрема іонів, на відстані 0,3 нм, що від-

повідляє середній відстані між атомами в молекулах і кристалах, дорівнює

$$U_1 = -e^2/4\pi r = -8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = -5 \text{ eВ}. \quad (1.6)$$

Отримане значення відповідає енергії сублімації  $4,81 \cdot 10^5$  Дж/моль, що характерно для металів і ковалентних кристалів а також для іонних кристалів, тобто енергії хімічного зв'язку, що виникає між атомами з валентними електронами.

Знайдемо енергію взаємодії двох диполів з електричним моментом  $\mu = ex$ , де плече диполя  $x$  візьмемо  $0,02$  нм:

$$U_2 = -2\mu^2 / r^3 = -7,5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}. \quad (1.7)$$

Результат відповідає енергії сублімації  $4,44 \cdot 10^3$  Дж/моль, що характерно для кристалів з Ван-дер-ваальсовим типом зв'язку – Ar, Ne.

Наведені оцінки показують, що міжатомні взаємодії, що приводять до утворення молекул і кристалів, мають електричну природу в різних її проявах.

### 1.2.3. Сили Ван-дер-Ваальса

Для розуміння природи сил Ван-дер-Ваальса потрібно з'ясувати причину виникнення в атомах електричних диполів. У вільних атомах центри ваги позитивного і негативного зарядів збігаються. Як наслідок, вони не мають дипольного моменту. В електричному полі напруженістю  $E$  атом поляризується, центри позитивного і негативного зарядів перестають збігатись, атом набуває індукованого дипольного моменту:

$$\mu = ex = \alpha E, \quad (1.8)$$

де  $x$  – зміщення заряду (плече диполя),  $\alpha$  – поляризованість.

При малих зміщеннях квазіпружна сила, що повертає заряди у вихідний стан, дорівнює

$$kx = eE, \quad (1.9)$$

звідки можна визначити коефіцієнт зв'язку

$$k = \frac{e^2}{\alpha}. \quad (1.10)$$

Якщо зняти зовнішнє поле, то в атомі виникнуть гармонічні електричні коливання з частотою

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{\alpha m}}. \quad (1.11)$$

Отже, вільні атоми становлять диполі, що осцилюють. Унаслідок квантової природи ці диполі мають нульову енергію  $E_0 = \frac{h\nu}{2}$  з осцилюючим електричним моментом.

Усереднений за часом дипольний момент вільного атома дорівнює нулю. При зближенні атомів починається їх взаємодія, що приводить до зняття виродження коливань за частотами. Початкова частота коливань розщеплюється на дві частоти:  $\nu = \nu \pm \Delta\nu$ .

У квантовій механіці енергії осциляторів ( $E = h\nu$ ) пропорційні частотам. Тому в системі двох взаємодіючих осциляторів виникають два енергетичні рівні: один із більшою енергією, інший – з меншою порівняно з рівнем, що відповідає сумарній енергії вільних осциляторів. Більш низький рівень відповідає виникненню сил притягання між



електрично нейтральними атомами. Так можна пояснити походження сил Ван-дер-Ваальса.

Сили Ван-дер-Ваальса неспрямовані й ненасичені, тому кристали благородних газів утворюють високосиметричні кристалічні структури (ГЦК). Органічні молекули в більшості випадків мають складну асиметричну форму. Щільне пакування таких молекул приводить до утворення низькосиметричних моноклінних і триклінних кристалічних структур.

Сили Ван-дер-Ваальса універсальні. У випадках, коли в атомів є валентні електрони і між ними виникають хімічні зв'язки, енергія розглянутого типу взаємодії теж наявна, однак вона становить невелику частину загального балансу енергії міжатомної взаємодії.

### **1.3. Гомополярні зв'язки**

#### **1.3.1. Градації гомополярних зв'язків**

Гомополярні зв'язки можуть утворювати між собою атоми одного й того самого елемента. Такі зв'язки виникають у молекулах типу  $A_2$ , наприклад у молекулах  $O_2$ ,  $H_2$ , ..., у кристалах металів, діелектриків і напівпровідників – алмазі, кремнії, у напівметалах – сурмі, вісмуті, у «металевому» селені й телурі. Гомополярні зв'язки також виникають між різними атомами, що мають близькі хімічні властивості. Такі елементи звичайно утворюють неперервні ряди твердих розчинів (A-B) у багатьох металевих сплавах, а також неметалевих системах, наприклад Si-Ge, Sb-Bi, Se-Te та ін.

Властивості гомополярних зв'язків змінюються в широких межах, проходячи ряд градацій – від металевого типу до ковалентного.

Характер гомополярного зв'язку визначається ступенем забудови валентної електронної оболонки атомів.

Елементи, у яких завершується забудова валентної оболонки, утворюють ковалентні зв'язки – спрямовані й насичені. Елементи, в яких починається забудова валентної оболонки, утворюють металеві зв'язки – неспрямовані й ненасичені.

### 1.3.2. Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок утворюється внаслідок усуспільнення валентних електронів сусідніх атомів.

Для розрахунку енергії ковалентного зв'язку використовують варіаційний метод розв'язання стаціонарного рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}\psi = U\psi, \quad (1.12)$$

де  $\hat{H}$  – оператор Гамільтона системи;  $U$  – її повна енергія;  $\psi$  – хвильова функція, що залежить від координат усіх частинок системи.

Помножимо обидві частини рівняння (1.12) на спряжену хвильову функцію  $\psi^*$  і проведемо інтегрування за всім об'ємом. Тоді для енергії системи одержимо вираз

$$U = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int |\psi|^2 d\tau}, \quad (1.13)$$

у якому гамільтоніан системи  $\hat{H}$  відомий, але для обчислення енергії потрібно знати вигляд хвильової функції  $\psi$ . Оскільки точний розв'язок рівняння (1.12) для молекул неможливий, підбирають наближені вирази для хвильової функції, виходячи з умови задачі, та підставляють їх у співвідношення (1.13). Кращою наближеною хвильовою функцією з цього класу функцій вважають ту,

для якої значення повної енергії системи буде найменшим. Мінімальне значення  $\psi$  знаходять, варіюючи за параметром, що характеризує обраний клас хвильових функцій.

Для двохатомної молекули хвильова функція  $\psi$ , що описує рух валентних електронів у полі двох атомів  $a$  і  $b$ , повинна бути водночас (але в різних областях простору) подібною до атомних хвильових функцій  $\psi_a$  і  $\psi_b$ , які вважають відомими. Із цієї причини хвильову функцію молекули можна подати у вигляді суперпозиції – лінійної комбінації – атомних хвильових функцій атомів, узятих з відповідною вагою:

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b = N(\psi_a + \lambda \psi_b). \quad (1.14)$$

Коефіцієнти  $c_a$  і  $c_b$  характеризують частину внеску кожної атомної орбіти. Хвильові функції вигляду (1.14) описують рух як валентних електронів, так і електронів атомних «остовів». В останньому випадку беруть для остова атома  $a$   $c_a = 1$ ,  $c_b = 0$ , а для остова атома  $b$   $c_a = 0$ ,  $c_b = 1$ . З умови нормування хвильової функції  $\int |\psi|^2 d\tau = 1$  знайдемо співвідношення між коефіцієнтами

$$c_a^2 + c_a c_b S + c_b^2 = 1 \quad (1.15)$$

і відповідно

$$N = (1 + 2\lambda S + \lambda^2)^{-1/2}. \quad (1.16)$$

До цих виразів входить величина

$$S = \int \psi_a \psi_b d\tau, \quad (1.17)$$

яка називається інтегралом перекриття. При достатньому віддаленні атомів **a** і **b** один від одного перекриття їх хвильових функцій відсутнє і  $S = 0$ . При зближенні атомів величина  $S$  зростає, залишаючись у межах  $S < 1$  при використанні нормованих атомних функцій  $\psi_a$  і  $\psi_b$ . При  $r = 0$  («об'єднані» атоми)  $S = 1$ .

Підставляючи співвідношення (1.14) в (1.13), знайдемо вираз для повної енергії двохатомної системи:

$$U = \frac{c_a^2 E_a + 2c_a c_b \beta + c_b^2 E_b}{c_a^2 + 2c_a c_b S + c_b^2}, \quad (1.18)$$

де

$$\beta = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau - \quad (1.19)$$

резонансний інтеграл; величини

$$E_a = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau, E_b = \int \psi_b^* \hat{H} \psi_b d\tau - \quad (1.20)$$

це частини енергії молекули, привнесені атомними функціями, але не атомні енергетичні рівні, тому що до (1.13) входить гамільтоніан молекули, а не окремих атомів. При збільшенні відстані між атомами величини  $E_a$  і  $E_b$  прямують до значень енергій незбуджених атомних рівнів  $E_a^0$  і  $E_b^0$ .

Далі підбирають значення коефіцієнтів  $c_a$  і  $c_b$  у співвідношенні (1.14) таким чином, щоб енергія молекули  $U$  (1.18), була мінімальною. Умови екстремуму енергії мають вигляд  $\partial U / \partial c_a = 0$ ,  $\partial U / \partial c_b = 0$ . Ці умови приводять до двох рівнянь

$$\begin{aligned} c_a(E_a - E) + c_{\delta}(\beta - ES) &= 0, \\ c_a(\beta - ES) + c_{\delta}(E_a - E) &= 0, \end{aligned} \quad (1.21)$$

де  $E$  – екстремальне значення енергії.

Розв'язок системи (1.21) приводить до квадратного рівняння

$$(E_a - E)(E_{\delta} - E) - (\beta - ES)^2 = 0, \quad (1.22)$$

з якого визначають енергію  $E$ . Знаючи  $E$ , з будь-якого рівняння (1.21) знаходять відношення коефіцієнтів  $\lambda = c_{\delta}/c_a$ .

Для симетричної двохатомної молекули  $A_2$ , утвореної однаковими атомами, наведені вище співвідношення спрощуються.

Якщо  $E_a = E_{\delta}$ , то з (1.21) одержуємо  $\lambda^2 = 1$  і  $\lambda = \pm 1$ . Звідси випливає, що при суперпозиції двох атомних хвильових функцій утворюються два різновиди молекулярних функцій: симетрична  $\psi_1 = \psi_a + \psi_{\delta}$  та антисиметрична  $\psi_1 = \psi_a - \psi_{\delta}$ . Із (1.22) знаходять енергію двохатомної молекули

$$E_1 = \frac{E_a + \beta}{1 + S} \quad \text{і} \quad E_2 = \frac{E_a - \beta}{1 - S}. \quad (1.23)$$

Тут, так само, як і у випадку диполів, при взаємодії двох атомів знімається виродження, і атомні рівні з однаковою енергією розщеплюються. Енергія одного рівня зменшується, а іншого підвищується порівняно з рівнем вільних атомів. Зниження одного з молекулярних рівнів показує, що при зближенні атомів і перекритті хвильових

функцій валентних електронів загальна енергія системи зменшується, що відповідає виникненню сил притягання між атомами. Оскільки  $\beta < 1$ , то нижній молекулярний рівень описується симетричною комбінацією атомних орбіт  $\psi_1 = \psi_a + \psi_b$ , а верхній – антисиметричною. Оскільки  $S > 0$ ,  $E_a - E_1 < E_2 - E_a$  (отже, верхній рівень  $E_2$  підвищується швидше, ніж знижується нижній  $E_1$ ). В результаті утворюється молекула.

Гайтлером і Лондоном була розв'язана квантовомеханічна задача для молекули водню. Як наслідок, були розкриті незрозумілі раніше властивості насиченості й спрямованості ковалентних зв'язків.

Молекулярні рівні заповнюються валентними електронами атомів так само, як заповнювалися рівні (квантові

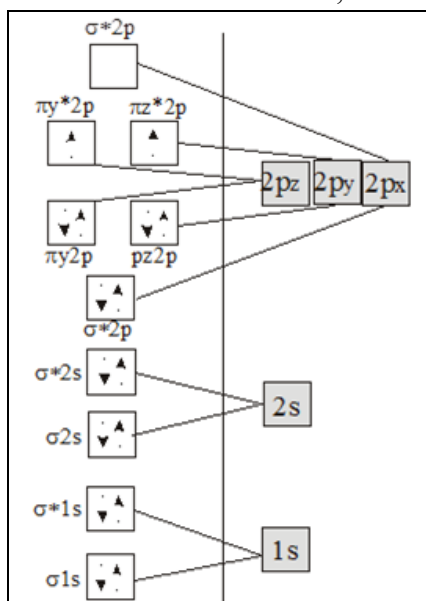


Рисунок 1.7 – Схема енергетичних рівнів двоатомних молекул типу  $A_2$

комірки) у багатоелектронних атомах. Спочатку заповнюються нижні рівні, при цьому на кожному рівні розміщується не більше двох електронів. Заняття молекулярних рівнів парами електронів приводить до компенсації спінових і орбітальних моментів. Це пояснює той факт, що більшість двоатомних молекул  $H_2$ ,  $Li_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$  діамагнітні. Цікавим винятком є парамагнітна молекула  $O_2$ , яка має власний момент, що дорівнює двом магнетонам Бора. На рис. 1.7 показаний розподіл 16 електронів, які займають усі ни-

жчі молекулярні рівні аж до рівня  $\pi^*2p$ , на який припадає два електрони. Цей рівень двократно вироджений і містить дві комірочки. Ці комірочки займають два електрони з паралельною орієнтацією спінів, утворюючи максимальний сумарний спін. Зв'язки, для яких електронна густина концентрується вздовж або перпендикулярно до осі молекули, називаються відповідно  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язками. Пояснення парамагнетизму молекули кисню стало великим успіхом квантової теорії молекул.

Розглянемо взаємодію двох атомів гелію, в яких є той самий валентний рівень  $1s$ , що й у атомів водню. Проте в гелії на відміну від водню на цьому рівні знаходиться пара електронів. Для утворення молекули  $He_2$  на молекулярних рівнях потрібно розмістити чотири електрони, два з яких розміщуються на зв'язувальному рівні  $E_1$ , а два інші можна розмістити лише на рівні  $E_2$ , що розщеплюється. Останнє енергетично не вигідне, оскільки енергія відштовхування зменшує глибину мінімуму кривої  $E_1$  і, навпаки, збільшує підйом кривої  $E_2$ . Сумарна енергія молекули  $He_2$ , що відлічується від рівня  $E$ ,  $E_2 - E_1$  (на один атом) більше енергії  $E$ . Тому гелій утворює одноатомний газ, а водень – двоатомний молекулярний газ  $H_2$ .

У випадку фтору молекулярні рівні утворюються з  $p$ -рівня атомів фтору. На зв'язувальному рівні розміщуються обидва електрони від двох атомів фтору. Виникає молекула  $F_2$  з насиченим зв'язком.

### 1.3.3. Спрямовані валентності

Максимуми густини  $p$ -електронів мають форму вісімок орієнтованих уздовж осей декартових координат. Звідси виникає спрямованість ковалентного зв'язку. Елементи, що мають по два  $p$ -валентні електрони, утворюють спрямовані зв'язки. З цієї причини молекули води й сірководню мають куту (трикутну) форму, а кристалічні структури

металевого селену і телуру утворені зигзагоподібними ланцюжками. Елементи VB підгрупи мають по три р<sup>3</sup>-електрони. Тому молекула аміаку NH<sub>3</sub> має форму тригранної піраміди, кристалічні структури миш'яку, селену, вісмуту є шаруватими. Кожен шар подвійний, у якому всі атоми зв'язані один з одним трьома зв'язками, що утворюють піраміди.

#### 1.3.4. Гібридні хвильові функції

Зв'язок між атомами може утворюватися валентними електронами різного типу s, p, d,.. Така можливість ґрунтується на тому факті, що лінійна комбінація хвильових функцій, що є розв'язком рівняння Шредінгера, також є його розв'язком. Теорія гібридних станів була розроблена Л. Полінгом у 1928 році.

Дві гібридні хвильові функції можна побудувати з s- і p-хвильових функцій  $\Psi_1 = a_1s + b_1p_z$ ,  $\Psi_2 = a_2s + b_2p_z$ , де  $a_i, b_i$  – коефіцієнти, що визначаються певними квантомеханічними умовами. Аналіз показує, що побудовані хвильові функції дають однаковий розподіл електронної густини і спрямовані в напрямі осі z з валентним кутом 180°. Якщо міцність s-зв'язку взяти за одиницю, то міцність p-зв'язку становить 1,732. Міцність гібридного sp-зв'язку дорівнює 1,932, що перевищує міцність як s-, так і p-зв'язку. Одержаний результат, наприклад, пояснює лінійну централь-но-симетричну форму молекули BeF<sub>2</sub>.

Аналогічним чином можна знайти гібридні функції для sp<sup>2</sup>-електронів, що утворюють плоску симетричну конфігурацію з валентними кутами 120° і міцністю 1,991. Це пояснює, наприклад, трикутну форму молекули BF<sub>3</sub> та гексагональну форму графітової сітки.

Елементи IVB-підгрупи мають один s- і три p-електрони, що утворюють чотири еквівалентні гібридні хвильові функції з максимумами, спрямованими до вершин правильного тетраедра, з валентними кутами 109°28' і міцністю sp<sup>3</sup>-гібридних зв'язків, що дорівнюють 2. Ця гіб-



ридизація пояснює, наприклад, тетраедричну структуру алмазу й інших елементів IVB-підгрупи періодичної системи елементів.

Участь d-електронів у гібридизації підвищує міцність відповідних зв'язків. Найбільшу міцність зв'язків, що дорівнює трьом, мають гібридні хвильові функції із s-p-d-електронів.

### **1.3.5. Металічний зв'язок**

В атомах металів відбувається забудова порожньої валентної оболонки, у якій залишається багато вакантних енергетичних рівнів. Ця обставина знімає обмеження з насиченості, яке є характерним для ковалентного зв'язку. Як наслідок, металічний зв'язок утворюється атомами з невеликим числом валентних електронів. У кожному ковалентному зв'язку електронна пара, що здійснює зв'язок, усупільнюється двома сусідніми атомами. Металічний зв'язок, на відміну від ковалентного, – ненасичений і неспрямований. Атом металу прагне утворити якнайбільше число зв'язків; у результаті виникає кристал із щільним упакуванням атомів. У металі валентні електрони усупільнюються кристалом у цілому. Отже, метал становить структуру позитивно заряджених атомних іонів, занурених в електронну фермі-рідину (електронний газ).

## **1.4. Гетерополярний та іонний зв'язки**

### **1.4.1. Асиметрична молекула АВ**

Гетерополярні молекули та кристали складаються з атомів, що мають різну електронегативність, вони представляють поширений клас сполук. У цих молекулах валентний електрон рухається так, що значний час він проводить поблизу атома В, що має більшу електронегативність, ніж атом А. Під час утворення молекули відбувається перерозподіл густини валентних електронів у напрямі підвищення її поблизу атома В і зниження поблизу атома А.

Це приводить до виникнення в молекулі дипольного моменту. Хімічний зв'язок у таких молекулах має проміжний ковалентно-іонний характер.

#### **1.4.2. Іонний зв'язок**

У випадку іонного зв'язку валентний електрон електропозитивного атома захоплюється електронегативним атомом. В результаті утворюються іони  $A^+$  і  $B^-$ , як це спостерігається для сполук, утворених атомами лужних металів і галоїдів. Так, при переході  $3s^1$ -електрона Na на вільний  $3p$ -рівень Cl утворюються сферично симетричні іони  $Na^+$  і  $Cl^-$  із цілком заповненими  $sp$ -підоболонками й вільними валентними оболонками. Кожен із цих іонів діє як точковий позитивний або негативний заряд, який створює сферично симетричне кулонівське поле. Тому сили, що діють між іонами (іонний зв'язок), ненасичені й неспрямовані. Кожен іон прагне оточити себе максимально великим числом іонів протилежного знака. Таким чином, утворюється гігантська «молекула» – іонний кристал.

#### **1.4.3. Водневий зв'язок**

Найбільш електронегативні атоми F, O, N утворюють з атомами водню в молекулах HF, H<sub>2</sub>O, або NH<sub>3</sub> міцні зв'язки. Ці молекули є гетерополярними: частина електронної густини переміщується до електронегативного атома. Як наслідок, надлишок позитивного заряду з'являється на атомі водню, що приводить до утворення диполя. Дипольна взаємодія між молекулами приводить до такої їх орієнтації, при якій до найбільш електронегативних частин одних молекул приєднуються найбільш електропозитивні частини сусідніх молекул. В результаті виникає міжмолекулярна взаємодія типу O-H, у якій значну роль відіграє атом водню, розміщений між іншими електронегативними атомами. Це приводить до додаткової міжмолекулярної взає-

модії, яка називається водневим зв'язком. Атом водню виступає тут як атом-невидимка, тому довжиною водневого зв'язку називають відстань між електронегативними атомами, між якими розміщений атом водню. Енергія водневого зв'язку становить приблизно 5 ккал/моль, це значно менше енергії хімічного зв'язку, але помітно більше енергії ван-дер-ваальсових сил. Найявністю водневих зв'язків пояснюється, наприклад, аномальне підвищення температури плавлення і кипіння HF, NH<sub>3</sub> й особливо води, незвичайні електричні властивості сегнетової солі NKС<sub>4</sub>НО<sub>6</sub>·4Н<sub>2</sub>О, КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>. Водневий зв'язок поширений у природі й відіграє істотну роль у процесах, що проходять при кімнатній температурі. Насамперед це стосується біологічних систем.

### 1.5. Сили відштовхування

При значному зближенні атомів чи молекул між ними виникають сили відштовхування. Ці сили обумовлені кулонівським відштовхуванням ядер. Ефект відштовхування зростає під час проникнення ядер атомів усередину електронних оболонок через зменшення їх екранування периферійними оболонками. Крім того, при накладанні хвильових функцій електронів атомних основ вступає в дію принцип Паулі, що вимагає переміщення зайвих електронних пар на верхні рівні, що розщеплюються. Це приводить до підвищення потенціальної і кінетичної енергії електронів, що робить атомну систему нестійкою.

Задача розрахунку сил відштовхування між атомами та молекулами є складним квантовомеханічним завданням. Для найпростішого випадку проникнення протона в атом водню потенціал відштовхування має вигляд

$$U_{om} = 2E_o \left( 1 + \frac{a_0}{r} \right) e^{-\frac{2r}{a_0}}, \quad (1.24)$$

де  $E_0 = 13.5$  eВ – потенціал іонізації атома водню;  $a_0$  – радіус першої борівської орбіти.

Зміна сили відштовхування залежно від відстані між ними  $r$  характеризується такими цифрами:  $0,5a_0$  (29,8 eВ),  $a_0$  (3,5 eВ),  $2a_0$  (0,1 eВ).

Для інших атомів із заповненими електронними оболонками потенціал відштовхування також містить експоненту як домінуючий множник.

Для наближених розрахунків енергії відштовхування використовують дві напівемпіричні формули – степеневу й експонентну (потенціал Борн – Майєра, 1933 р.) вигляду  $b/r^n$  і  $b\ell^{-r/\rho}$ . Сталі  $b$ ,  $n$ ,  $\rho$  у цих співвідношеннях визначаються експериментально ( $n$ ,  $\rho$  – визначають за коефіцієнтом стисливості матеріалу).

Швидке наростання сил відштовхування при зближенні атомів забезпечує такі їх властивості, як малу стисливість рідин і твердих тіл, взаємну непроникність і твердість, що є істотними ознаками твердого стану. В мікроскопічному масштабі тверді тіла проникні, особливо при бомбардуванні іонами, елементарними частинками, і при дифузії атомів газів.

Різде зростання сил відштовхування дозволяє ввести таку важливу характеристику атомів і молекул, як кристалохімічні іонні, атомні та молекулярні радіуси.

## 1.6. Енергія зв'язку

### 1.6.1. Означення

Розглянемо різницю потенціальних енергій системи у двох станах

$$U = U_1 - U_0. \quad (1.25)$$

Початковий стан  $U_1$  відповідає газу, коли можна нехтувати взаємодією частинок. Кінцевий стан  $U_0$  відповідає

зрівноваженому розміщенню частинок у кристалі при абсолютному нулі температури. Вважаючи, що  $U_1 = 0$ , одержимо

$$U = -U_0. \quad (1.26)$$

Величина  $U_0$ , віднесена до одного моля кристала, називається енергією зв'язку.

Збільшення енергії зв'язку супроводжується зростанням міцності, твердості, температури плавлення, підвищенням частоти коливань частинок, збільшенням енергії сублімації.

### 1.6.2. Енергія зв'язку двохатомної молекули

Запишемо потенціал взаємодії двох частинок у вигляді суми потенціалів притягання і відштовхування:

$$U(r) = U_{прит} + U_{от} = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}. \quad (1.27)$$

При  $n > m$  одержимо залежність енергії від відстані у вигляді потенціальної ями. При  $m = 6$  і  $n = 12$  маємо потенціал Ленарда-Джонсона.

Обрана залежність  $U(r)$  може бути застосовна лише до центральних сил і не може бути використана у випадку ковалентних зв'язків.

З умови мінімуму  $\frac{\partial U(r)}{\partial r} = 0$  знаходимо зрівноважену відстань між частинками:

$$r_0 = \left( \frac{nb}{ma} \right)^{\frac{1}{n-m}} \quad (1.28)$$

та енергію зв'язку двохатомної молекули:

$$U_0 = U(r) = -\frac{1}{r^m} \left( 1 - \frac{m}{n} \right). \quad (1.29)$$

### 1.6.3. Енергія зв'язку кристала

Будемо вважати, що енергія зв'язку двох частинок не залежить від наявності інших. У цьому разі енергія зв'язку системи з  $N$  частинок, зокрема кристала, у наближенні парної взаємодії визначається формулою

$$U = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j U(\bar{r}_{ij}), \quad (1.30)$$

де  $(\mathbf{r}_{ij})$  – радіус-вектор  $i$ -ї та  $j$ -ї молекул. При сумуванні за цим способом «бігаючого вектора» кожен вектор входить у суму двічі  $(\mathbf{r}_{ij}$  і  $\mathbf{r}_{ji})$ , що пояснює появу множника  $\frac{1}{2}$  перед виразом.

В однорідних системах, включаючи кристали, в яких структурні конфігурації та енергетичні стани еквівалентних частинок однакові, подвійне сумування можна замінити сумуванням за координаційними сферами. Візьмемо будь-яку частинку і вважатимемо її центром сфери, що розширюється. У моменти послідовного перетину сферою центрів частинок будемо фіксувати радіуси координаційних сфер  $r_1, r_2, \dots, r_k, \dots$  і визначати кількість частинок на сферах  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k, \dots$  (координаційні числа). При такому способі сумування енергія зв'язку кристала виражається формулою

$$U = \frac{1}{2} N \sum_{k=1} \nu_k U(r_k). \quad (1.31)$$

Основний внесок в енергію зв'язку дає взаємодія з найближчими частинками, що знаходяться на першій координаційній сфері, радіус якої визначається кристалохімічним радіусом самої частинки  $r_a = r_1/2$ .

Виразимо радіуси координаційних сфер  $r_k$  через радіус  $r_1$  першої координаційної сфери  $r_k = \delta_k r_1$ , де коефіцієнти  $\delta_k$  визначаються типом кристалічної структури матеріалу. Вводячи в (1.31) потенціал (1.27), одержимо енергію зв'язку кристала у вигляді

$$\begin{aligned}
 U(r_1) &= \frac{N}{2} \left( -\frac{a}{r_1^m} \sum_k \frac{v_k}{\delta_k^m} + \frac{b}{r_1^n} \sum_k \frac{v_k}{\delta_k} \right) = \\
 &= \frac{N}{2} \left( -\frac{aA_m}{r_1^m} + \frac{bA_n}{r_1^n} \right).
 \end{aligned}
 \tag{1.32}$$

Вираз для енергії зв'язку кристала має також двочленну структуру як і співвідношення для двохатомної молекули. В (1.32) входять структурні суми вигляду

$$A_p = \sum_k \frac{v_k}{\delta_k^p}.
 \tag{1.33}$$

Для цього типу структури значення  $A_p$  можна розрахувати для будь-якого цілого  $p$ , що було зроблено для чотирьох типів кубічних структур. Зі збільшенням  $p$  значення  $A_p$  зменшуються і при  $p = 12$  вони близькі до значення отриманого для першого координаційного числа  $v_1$ .

З умови мінімуму  $\frac{\partial U(r_1)}{\partial r_1} = 0$  знайдемо зрівноважену

відстань між частинками в кристалі:

$$r_1 = r_0 \left( \frac{A_n}{A_m} \right)^{\frac{1}{m-n}},
 \tag{1.34}$$

де  $r_0$  – зрівноважена відстань  $d$  для двохатомної молекули.

Унаслідок того, що значення  $A_p$  зменшуються зі збільшенням  $p$ , кристалохімічний радіус  $r_1 < r_0$ . У кубічних кристалах атомні радіуси залежать від координаційного числа. Користуючись розрахованими величинами  $A_p$  для деякого інтервалу значень  $m$  і  $n$ , одержимо скорочення атомних радіусів при переході (поліморфному перетворенні) від структури з  $v = 12$  до структури з координаційним числом 8 на 2 – 2,8 %, і для структури з  $v = 6$  на 3,5 – 4 %.

З умови мінімуму знайдемо енергію кристала у зрівноваженому стані:

$$U = NU_0 A_m \left( \frac{A_m}{A_n} \right)^{\frac{1}{n-m}}, \quad (1.35)$$

де  $U_0$  – енергія зв'язку двохатомної молекули.

Оскільки  $A_m > A_n > 2$ , то енергія зв'язку кристала значно більша за сумарну енергію зв'язку двохатомного газу.

Для системи частинок, що взаємодіють за законом центральних сил, енергія кристала зростає зі збільшенням координаційного числа. Найбільш енергетично вигідною є структура зі щільною упаковкою атомів. Тому умову мінімуму потенціальної енергії можна замінити на умову мінімуму об'єму кристала:

$$V = V_{\min}. \quad (1.36)$$

Цей принцип називається принципом щільної упаковки частинок у кристалі.

## 1.7. Енергія іонних кристалів

Енергія взаємодії двох однозарядних іонів може бути наведена у вигляді

$$U(r) = \pm \frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n}. \quad (1.37)$$

Перший член рівняння виражає електростатичну взаємодію іонів. Використовуючи формулу (1.37), можна одержати вираз для енергії зв'язку іонного кристала:

$$U(r_1) = N \left( -\frac{e^2 A}{r_1} + \frac{B}{r_1^n} \right), \quad (1.38)$$

де  $A$  і  $B$  відповідають структурним сумах.

Величину  $A$  називають сталою Маделунга. Це сума знакозмінного ряду, що залежить від типу структури кри-



тала. З умови мінімуму  $\frac{dU}{dr_1} = \frac{e^2}{r_1^2} A - \frac{N}{r_1^{n+1}} B = 0$  одержимо

величину  $B$ :  $B = \frac{e^2 r_1^{n-1}}{n} A$ . Підставляючи  $B$  у формулу для енергії зв'язку іонного кристала, одержимо

$$U_o = -\frac{e^2 NA}{r_1} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (1.39)$$

Розрахунок енергії зв'язку іонного кристала NaCl за одержаною формулою дає значення, що відрізняється від експериментального лише на 2 відсотки.

## **1.8. Енергія зв'язку ковалентних кристалів і металів**

Викладені вище оцінки енергії зв'язку в молекулярних та іонних кристалах дають гарні результати тому, що конфігурація валентних електронів у цих твердих тілах не відчуває істотних деформацій порівняно з їх конфігурацією в ізольованих атомах (молекулярні кристали) або іонах (іонні кристали). У ковалентних кристалах і металах розподіл валентних електронів значно відрізняється від існуючого в ізольованих атомах або в ізольованих іонах цих речовин. Отже, для розрахунку їх енергії зв'язку не можна обмежитись обчисленням класичної потенціальної енергії системи недеформованих атомів або іонів. Навіть найпростіші розрахунки повинні тепер містити в собі обчислення рівнів енергії валентних електронів за наявності періодичного потенціалу іонних кістяків.

Із цієї причини для таких систем не існує моделі зв'язку, що була б порівнянна за своєю простотою з описаними вище моделями молекулярних та іонних кристалів. Під час проведення розрахунків із аналогічною точністю

тут використовують складні квантовомеханічні методи. Тому обмежимося лише загальними якісними зауваженнями про ковалентні кристали та наведемо ряд грубих і досить приблизних оцінок для металів, ґрунтуючись на моделі вільних електронів.

### **1.8.1. Зв'язок у ковалентних кристалах**

Спосіб, за допомогою якого електростатичним силам вдається з'єднати воедино атоми у ковалентні кристали, виявляється значно більш складним, ніж просте електростатичне притягання між точковими іонами або ван-дер-вальсова взаємодія.

Припустимо, що група атомів вуглецю розміщена у вузлах кристалічної ґратки алмазу, але стала цієї ґратки настільки велика, що енергія зв'язку дорівнює нулю. Зв'язок з'являється тоді, коли енергія системи може бути знижена за рахунок зменшення сталої ґратки до величини, що спостерігається експериментально.

Якщо зменшувати сталу ґратки матеріалу, то в деякий момент виникає перекриття хвильових функцій із центрами в різних вузлах. Якщо б зовнішні атомні оболонки були заповненими (як в атомах інертного газу або іонах, з яких складається іонний кристал), то подібне перекриття привело б до виникнення короткодіючого відштовхування між ядрами атомів і збільшило б енергію порівняно з її значеннями, характерними для ізольованих атомів. Однак відштовхування ядер при перекритті заповнених атомних оболонок обумовлене принципом Паулі, а також тим, що при заповнених зовнішніх оболонках вільні електронні рівні лежать набагато вище за молекули. Якщо ж зовнішні електронні оболонки заповнені лише частково (як у вуглеці), то при перекритті хвильових функцій сусідніх атомів електрони зовнішніх оболонок можуть із більшою свободою змінювати своє розміщення, оскільки вони можуть перехо-

дити на інші рівні із близькою енергією, що належить до тієї самої оболонки.

Виявляється, що в цих умовах перекриття зовнішніх оболонок звичайно приводить до зниження повної електронної енергії, при цьому електрони формують рівні, які не локалізовані поблизу окремого іонного остова. Просте пояснення цього відсутнє. Чим менше локалізована електронна хвильова функція, тим меншим може бути максимальний імпульс електрона відповідно до принципу невизначеності й тому тим нижчою є кінетична енергія електронів. Поряд із цим необхідно врахувати зміну потенціальної енергії для менш локалізованих рівнів. У результаті звичайно відбувається зниження енергії системи.

### 1.8.2. Зв'язок у металевих кристалах

Щоб одержати грубу теорію зв'язку в лужних металах, ми повинні додати до кінетичної енергії електронного газу повну електростатичну потенціальну енергію. Вона містить, зокрема, енергію притягання між позитивно зарядженими іонами й негативно зарядженим електронним газом, без якої метал взагалі не міг би існувати у зв'язаному стані.

Будемо розглядати іони в лужних металах як точкові заряди, локалізовані у вузлах ОЦК-ґратки, а електрони – як постійний компенсуючий фон негативного заряду. Повна електростатична енергія на один атом для такого розподілу може бути розрахована за допомогою методів, що використовуються при побудові елементарної теорії іонних кристалів. Результат для ОЦК-структури оцінюється як

$$U_{\text{електр}} = -24,3 \left( \frac{a_0}{r_v} \right) eV / \text{атом}, \quad (1.40)$$

де  $r_v$  – радіус сфери Вігнера – Зейца (об'єм, що припадає на один електрон, дорівнює  $4\pi r_v^3/3$ );  $a_0$  – борівський радіус ( $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  – характеризує радіус атома водню в основному стані й часто використовується як масштаб під час вимірювання атомних відстаней).

Електрична енергія притягання повинна зрівноважувати електронну кінетичну енергію при розрахунку на один атом. Оскільки в лужних металах є по одному вільному електрону на атом, то кінетична енергія оцінюється через енергію Фермі  $E_F$  як

$$U_{\text{кін}} = \frac{3}{5} E_F = 30.1 \left( \frac{a_0}{r_v} \right)^2 \text{ eB / атом} . \quad (1.41)$$

Крім зазначених видів енергії необхідно враховувати так звану обмінну енергію, що виникає внаслідок взаємодії тотожних частинок-електронів і не має простого класичного тлумачення:

$$U_{\text{обм}} = -12,51 \frac{a_0}{r_v} \text{ eB / атом} . \quad (1.42)$$

Відмітимо, що обмінна енергія становить приблизно половину електростатичної енергії. Це показує, що електрон-електронна взаємодія відіграє важливу роль у металічному зв'язку і повинна бути врахована в будь-якій послідовній теорії зв'язку.

Загальна енергія зв'язку на один атом дорівнюватиме

$$U = U_{\text{електр}} + U_{\text{кін}} + U_{\text{обм}} = 30.1 \left( \frac{a_0}{r_v} \right)^2 - 36,8 \frac{a_0}{r_v} \text{ eB / атом} . \quad (1.43)$$

Мінімальне значення енергії можна знайти, мінімізуючи отриманий вираз відносно  $r_v$  і підставляючи отримане відношення  $\frac{a_0}{r_v} = 1,63$  у (1.43). Цей результат на порядок

перевищує експериментальне значення енергії зв'язку для натрію, що свідчить про труднощі опису зв'язку в металах за допомогою простих моделей.

Спрощуючи модель, зокрема, вважаючи іони точками, ми нехтуємо принаймні двома важливими ефектами. Якщо іон має відмінний від нуля радіус, газ електронів провідності практично не здатний проникнути в ту частину об'єму металу, що займає іонний кістяк. Це означає, що густина електронного газу буде вищою, ніж ми вважали, тому його кінетична енергія також виявляється більш високою. Крім того, оскільки електронам провідності недоступні області, зайняті іонами, вони не можуть підходити так близько до позитивно заряджених іонів, як передбачалося в моделі, на основі якої отримано співвідношення (1.40). Тому варто очікувати, що електростатична енергія буде «менш негативною», ніж це було знайдено. Обидва ефекти повинні приводити до зростання зрівноваженого значення  $r_v / a_0$  зі збільшенням радіуса іона.

Таким чином, на сьогодні існують наближені методи розрахунку енергії зв'язку кристалів, використання яких дає результати, що задовільно погоджуються з експериментальними даними.

## РОЗДІЛ 2 ПРИНЦИПИ БУДОВИ ТВЕРДОГО ТІЛА

### 2.1. Близній і дальній порядки

Конденсована система може знаходитись у двох крайніх структурних станах – неупорядкованому та впорядкованому. У неупорядкованому стані координаційне число (число найближчих атомів) флюктує від частинки до частинки близько деякого середнього значення:

$$v = v_{ср} \pm \Delta v . \quad (2.1)$$

В упорядкованій структурі координаційне число структурно еквівалентних частинок строго визначене:

$$v = const . \quad (2.2)$$

Найпростішою моделлю впорядкованої структури, наприклад, може слугувати піраміда, складена з однакових за розміром кульок, а також будь-яка система, складена за певним регулярним законом з довільних за формою об'єктів.

Моделями тривимірної неупорядкованої структури можуть, наприклад, слугувати сипкі матеріали – пісок, крупа тощо, насипані в посудину та ущільнені під власною

вагою. При струшуванні речовина ущільнюється, внаслідок координаційне число частинок збільшується.

Ще одним прикладом неупорядкованих структур є рідини. Структурний перехід від газу до рідини можна здійснити шляхом стиснення газу. При достатньому ущільненні в такій структурі виникають кореляції в розміщенні найближчих сусідів. Так, центри атомів-сусідів розміщуюватимуться приблизно на однакових відстанях  $r$  від центральної частинки. Ця структурна кореляція називається ближнім порядком. Кореляція в розміщенні найближчих атомів викликає також кореляцію в розміщенні наступних атомів. Разом з тим зростає відносна неточність  $\Delta r/r$  у розміщенні атомів. Радіус області ближнього порядку або радіус кореляції визначає ступінь упорядкованості структури. У рідинах цей радіус становить декілька міжатомних відстаней.

При кристалізації рідини її структура перетворюється в упорядковану, що приводить до збільшення координаційного числа та до зменшення об'єму речовини. В тих речовинах, де об'єм у твердому стані виявляється більшим, ніж у рідкому, координаційне число атомів зменшується за рахунок дії спрямованих зв'язків. Зміна об'єму речовини під час кристалізації звичайно становить 3–5 %.

### 2.1.1. Функція радіального розподілу частинок

Характеристику неупорядкованості будь-якої системи дає функція радіального розподілу атомів. Експериментально цю функцію можна визначити з аналізу розсіювання рентгенівських променів або нейтронів у речовині.

Нехай  $\Psi(r)$  – імовірність знаходження деякої частинки (атома) в одиниці об'єму, розташованого на відстані  $r$  від частинки, обраної за початок полярної системи координат. Тоді число частинок в елементі об'єму  $dV$  буде

$$dn = \psi(r) dV . \quad (2.3)$$

Імовірність знаходження частинки в тонкому шарі товщиною від  $r$  до  $r + dr$  дорівнює

$$dn = \psi(r) 4\pi r^2 dr = \sigma(r) dr, \quad (2.4)$$

де  $\sigma(r)$  – функція радіального розподілу частинок.

Для безперервного середовища  $\Psi(r)$  – стала величина, зв'язана з густиною речовини. Отже, радіальна функція  $\sigma(r)$  має параболічний вигляд.

На рис. 2.1 наведена функція радіального розподілу атомів аморфного натрію, що отримана експериментально.

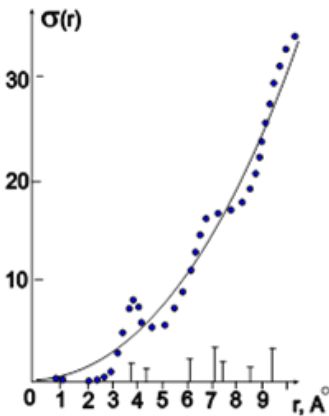


Рисунок 2.1 – Графік функції радіального розподілу для Na

Положення першого максимуму визначається діаметром атомів натрію (0,38 нм). Площа під першим максимумом визначає координатне число. Осциляції свідчать про те, що розподіл частинок у просторі не хаотичний, а відповідає ближньому порядку.

Положення точки перетину цього розподілу з параболою визначає радіус кореляції або радіус області ближнього порядку. На відміну від ближнього дальній порядок відзначається строгою кореляцією у взаємному розміщенні як ближніх сусідів-атомів, так і далеких. Функція радіального розподілу у цьому разі описує нескінченну послідовність концентричних координативних сфер. Абсциси цієї функції дорівнюють радіусам координативних сфер, а ординати – координативним числам.



### 2.1.2. Будова монокристалів і полікристалів

Дослідження показують, що монокристали реальних речовин мають блокову структуру. Розміри блоків становлять від  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  см. Ці блоки, які називаються областями когерентного розсіювання, або блоками мозаїки, можна вважати ідеальними монокристалами. Блоки розділені малокутовими межами. Кутова дезорієнтація блоків один відносно іншого має величину від десятків секунд до часток градуса.

Полікристалічні речовини – це зросток монокристалів, які, у свою чергу, складаються з областей когерентного розсіювання. Ці монокристали, або зерна (кристаліти), розділені багатокутковими межами (кутова орієнтація зерен у полікристалі довільна). Мало- та багатокуткові межі належать до двовимірних структурних дефектів матеріалів. При хаотичному розміщенні зерен фізичні властивості речовини у будь-якому напрямку усереднюються, тому полікристалічні матеріали мають ізотропні (такі, що не залежать від напрямку) властивості. За наявності в полікристалі переважної кристалографічної орієнтації зерен (кристалографічної зерен (кристалографічної текстури) анізотропні властивості монокристалів тією чи іншою мірою передаються полікристалу.

Порушення упорядкованості структури матеріалів за рахунок дезорієнтації кристалітів і блоків сильно впливає на так звані транспортні властивості кристалічних речовин. Це властивості, пов'язані з перенесенням маси, заряду, енергії або імпульсу (дифузія, електро- і теплопровідність, пластичність, каналювання частинок, інтерференція хвиль та ін.). У зв'язку з цим прийнято всі властивості речовин умовно поділяти на структурно-чутливі та структурно-нечутливі. До останніх належать такі фізичні характеристики речовини, як густина, теплоємність, пружні властиво-

сті тощо. Чутливість цих властивостей до наявності структурних дефектів невелика.

## 2.2. Щільні шарові пакування

У площині щільне укладання однакових за розмірами куль можливе лише одним способом з координаційним числом, що дорівнює 6 (рис. 2.2 а). Для такої структури існує одна поворотна вісь симетрії 6-го порядку.

У просторі є можливість укладання наступного шару куль або в лунки А, або в лунки В (рис. 2.2 б). Координаційне число такого пакування дорівнює 12. У структурі з щільним пакуванням є поворотна вісь симетрії третього порядку, спрямована нормально до шару куль (вісь  $X_3$  на рис. 2.3). Тому будь-яку кульову упаковку можна описати в гексагональних осях з періодом елементарної комірки

$$a = 2R, \quad c = nR \cdot 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad \text{і} \quad \text{відношенням осей} \quad \frac{c}{a} = n\sqrt{\frac{2}{3}},$$

де  $n$  – шаруватість пакування.

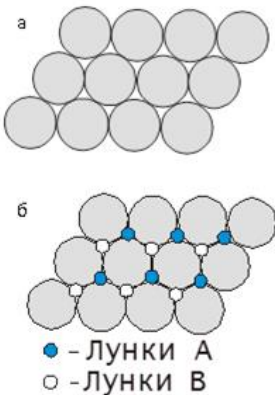


Рисунок 2.2 – Пакування шарів: а – у площині; б – у просторі

Щільному пакуванню відповідає найбільша енергія зв'язку, що припадає на одну частинку. Отже, реальні системи, що складаються з взаємодіючих куль-атомів, повинні утворювати щільно упаковані системи.

Просторове пакування характеризується як шаруватістю, так і законом чергування шарів. Наприклад, можуть існувати як двошарові АВАВАВ, так і тришарові АВСАВСАВС структури.

Ураховуючи взаємодію ли-

ше між найближчими сусідами, енергія зв'язку у всіх щільних пакуваннях однакова. У цьому разі утворюється структура зі статистичним чергуванням шарів. Взаємодія далеких сусідів приводить до того, що кристал, який утворюється, обирає періодичне пакування атомів з найменшою потенціальною енергією.

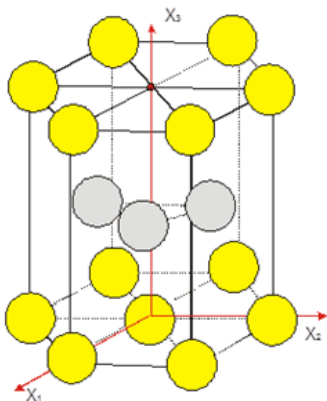


Рисунок 2.3 – Схематичне зображення гексагонального пакування

комірки кристалічної ґратки у цьому разі становить 1,633. Таке відношення спостерігається, наприклад, для кобальту. Для інших металів, що утворюють гексагональні ґратки, це відношення дещо відрізняється від ідеального і набуває таких значень: Re – 1,615, Zr – 1,592, Zn – 1,856, Ti – 1,586.

Базис такої структури містить 2 частинки з координатами  $[000, 2/3 \ 1/3 \ 1/2]$ .

Тришарове пакування ABC... – єдине із щільноупакованих, що має кубічну симетрію. У декартовій системі координат елементарною коміркою такої ґратки є куб. Базис містить 4 частинки з координатами  $[000, 1/2 \ 1/2 \ 0, 1/2 \ 0 \ 1/2, 0 \ 1/2 \ 1/2]$ . Координаційне число цього пакування, як і попереднього, – 12.

Фізично, найбільш важливими є щільні пакування атомів з найменшою шаруватістю. Структура з двошаровим пакуванням АВАВАВ... називається гексагональною щільноупакованою (ГЩ) і може бути зображена з використанням шестигранної призми (рис. 2.3). Ця призма складається із трьох гексагональних комірок, зв'язаних потрійною поворотною віссю симетрії. Відношення осей елементарної

Кубічна структура може бути описана в гексагональних координатах. За вісь  $c$  у цьому разі обирають тілесну діагональ куба  $c = a_c \sqrt{3}$ , де  $a_c$  – довжина ребра куба; за осі  $a_1 = a_2 = 2R$  – напрямки двох діагоналей граней  $a_c = 2R\sqrt{2} = a\sqrt{2}$ . Відношення осей  $c/a = 3\sqrt{2/3}$ . Це свідчить, що шаруватість структури вздовж напрямку  $X_3$  дорівнює  $n = 3$ .

Існують також більш складні пакування атомів (рис. 2.4). Наприклад, гексагональна чотиришарова ( $n = 4$ ), АВСВ АВСВ... Таке пакування є характерним для лантану, празеодиму, неодиму. Зі зростанням шаруватості число пакувань зростає. Так, п'ятишарових пакувань нараховується 3, шестишарових – 5 і т. д.

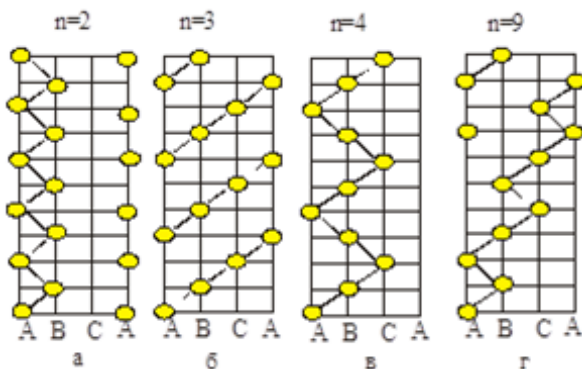


Рисунок 2.4 – Схеми  $n$ -шарових пакувань атомів

Енергії різних щільних пакувань мало відрізняються одна від одної. Енергетична близькість пакувань АВ... і АС... обумовлює появу у матеріалах **дефектів пакування** – порушення періодичної послідовності щільно спактованих шарів.

У гексагональній структурі АВАВСАВАВСАВАВСА помилки пакування шарів (літери, що характеризують та-

кий шар, виділені жирним) роблять кристал таким, що складається з прошарків гексагональної структури, розділених помилками пакування товщиною в один атомний шар.

У ГЦК-структурі ABCABCBCABCBCA кожна помилка (позначена буквою, що стоїть між однаковими символами) змінює напрямок укладання щільно спактованих шарів на зворотний. Таким чином, через площину укладено помилково проходить дзеркальна площина відбиття, що переводить наступну частину кристала у двійникове положення. Після другої помилки відновлюється вихідна орієнтація кристала. Таким чином, дефекти пакування в ГЦК-структурі становлять сендвіч із двійникових прошарків, розділених шарами помилок атомарної товщини.

Помилки пакування виникають при поліморфних перетвореннях, кристалізації, рекристалізації, пластичній деформації речовини. Так, у процесі поліморфного перетворення в кобальті (кубічно-гексагональна ґратка) легко виникають дефекти пакування із частотою одна помилка на 8 – 12 атомних шарів. У міді одна помилка припадає на  $10^4 - 10^6$  атомних шарів. Двійникові прошарки тут досить широкі і їх можна спостерігати в оптичний мікроскоп.

### 2.2.1. Коефіцієнт компактності

Коефіцієнт компактності  $q$  визначається як відношення об'єму частинок до об'єму елементарної комірки речовини

$$q = \frac{\sum z_i V_i}{V_a}, \quad z_i - \text{число частинок сорту } i \text{ в комірці, } V_i - \text{об'єм}$$

однієї частинки,  $V_a$  – об'єм елементарної комірки. Для шаруватої упаковки маємо

$$q = \frac{z4\pi R^3}{3V_a}. \quad (2.5)$$

З найкоротшого періоду, обумовленого контактом сусідніх кульок, знайдемо для кожної кристалічної структури співвідношення між  $R$  і  $V_a$ , в результаті одержимо такі значення  $q$  у %: а) проста кубічна ( $q = \frac{\pi}{6} = 52,3 \%$ ); б) об'ємоцентрована кубічна ( $q = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 68,1 \%$ ); в) гра-  
нецентрована кубічна ( $q = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 74,04 \%$ ).

### 2.3. Принцип щільного пакування

Принцип щільного пакування  $V = V_{min}$  визначає кристалічну структуру речовини, тоді коли між частинками діють ненасичені й неспрямовані зв'язки. У цьому разі енергетично вигідні структури з великими координаційними числами.

#### 2.3.1. Метали

Вимога ненасиченості й неспрямованості характерна для металевого зв'язку. Досліди свідчать, що метали кристалізуються здебільшого в трьох структурних модифікаціях – гра-нецентрованій кубічній (ГЦК), об'ємоцентрованій кубічній (ОЦК), гексагональній щільно упакованій (ГЦУ). Координаційні числа цих кристалічних ґраток 12, 8, 12 відповідно. У структурі з простою кубічною ґраткою з координаційним числом 6 не кристалізується жоден метал.

Експериментальні дослідження кристалічної структури різних речовин при збільшеному тиску показали, що при великих ступенях стискання ( $V/V_0 < 0,5$ , де  $V$  і  $V_0$  – атомні об'єми при тиску  $P$  й атмосферному тиску  $P_0$  відповідно) в них відбувається ряд структурних перетворень. При цьому фази, що виникають під впливом високого тиску (фази високого тиску), часто менш симетричні й мають меншу компактність пакування, ніж фази, що існують за нормаль-

них умов. Наприклад, структурний перехід під тиском 69 ГПа (що близький до величини пружних сталей матеріалу) з кубічної ОЦК-структури в ромбоedrичну спостерігається у ванадії. Ці результати є несподіваними для традиційної кристалохімії, де вважається, що при стисканні повинні виникати структури, в яких реалізуються все більш щільні пакування атомів з відповідним зростанням їх координаційного числа.

### 2.3.2. Іонні кристали

Іони атомів із заповненими валентними оболонками мають сферичну симетрію. Мінімум енергії кулонівської взаємодії вимагає реалізації конфігурацій, де відбувається чергування іонів різних знаків.

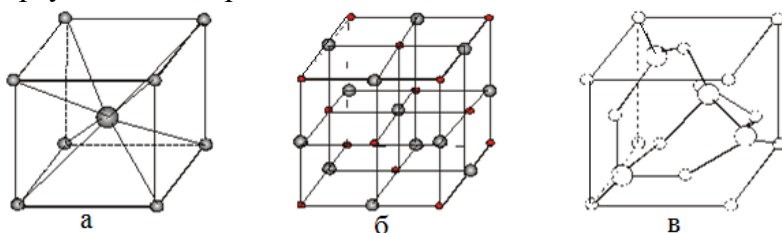


Рисунок 2.5 – Структури кристалів з координаційними числами: а) 8; б) 6; в) 4

В іонних кристалах кристалохімічні радіуси аніонів завжди більші, ніж радіуси катіонів. Число аніонів, яким може оточити себе катіон, залежить від відношення їх іонних радіусів. На рис. 2.5 показані три іонні структури в порядку зменшення відношення  $R_k/R_a$ , яке супроводжує зменшення координаційного числа елементів від 8 до 6 та 4. У кристалографії показано, що структури з координаційними числами 5 і 7 не задовольняють вимогу симетрії та еквівалентності аніонів. Так само, для координаційного числа 12 не можна організувати структуру, що задовольняє вимогу чергування різнойменних іонів.

Таким чином, для структур металів та іонних кристалів характерні великі значення першого координаційного числа ( $v > 4$ ), правильне і високосиметричне розміщення частинок. Такі структури називаються координаційними.

### 2.3.3. Молекулярні кристали

Молекули становлять групи атомів, з'єднаних міцними хімічними зв'язками, насиченими в межах молекули. Між собою молекули взаємодіють за допомогою сил Ван-дер-Ваальса. Під дією цих неспрямованих і ненасичених сил молекули теж можуть утворювати щільні пакування.

Однак самі молекули мають різноманітну форму – ланцюжка, кільця, спіралі тощо, тому щільно пакуються вони не так просто, це спостерігається для кульок. Геометричні умови щільного пакування приводять до того, що молекулярні кристали мають низьку симетрію. Винятком є сферично симетричні атоми інертних елементів, що утворюють при низьких температурах ГЦК-структуру. Ще одним винятком є двохатомні симетричні молекули (гантели), наприклад  $Cl_2$   $Br_2$   $I_2$  (рис. 2.6).



Експериментальні рентгенівські дані показують, що в кристалах хлоридів фіксується дві відстані між атомами,

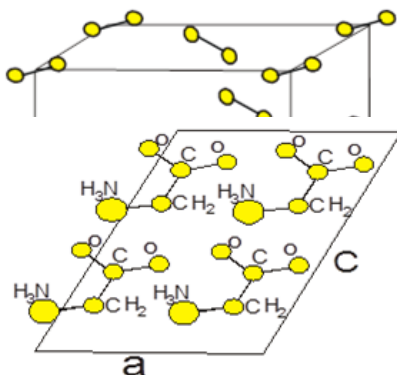


Рисунок 2.7 – Молекулярна структура кристала гліцину  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2$

які відрізняються на 65 %. Меншій відстані відповідає ковалентний зв'язок, більшій – ван-дер-ваальсовий. Звідси всі відстані між атомами в кристалах поділяють на внутрішньо молекулярні та міжмолекулярні. Елементарна комірка кристала хлориду має форму прямокутної призми із центрованими гранями. Вона схожа на

ГЦК-структуру, деформовану внаслідок несиметричних молекул. Молекулярне координаційне число дорівнює 12. Звертає увагу розміщення молекул «ялинкою», що викликано принципом щільної упаковки. Однак таке розташування атомів знижує симетрію кристала.

Якщо молекули мають більш складну форму, то вони утворюють низькосиметричні структури. На рис. 2.7 наведена молекулярна структура кристала гліцину  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2$ .

### 2.3.4. Ковалентні кристали

Відомо що ковалентні зв'язки насичені й спрямовані. У структурах з ковалентно зв'язаними атомами, координаційне число визначається кількістю ковалентних зв'язків, число яких, у свою чергу, визначається валентністю атома. Атоми з ковалентними зв'язками та валентністю 1, 2, 3, 4 не утворюють щільних пакувань частинок.

Одновалентні атоми утворюють лише двоатомні молекули (рис. 2.8 а). Для двоцвалентних атомів можливе

утворення ланцюжків лінійних або зигзагоподібних, а також кілець. Наприклад, кристали ромбічної сірки побудовані із зигзагоподібних комплексів, складених з 8 атомів. Такі самі комплекси утворює моноклінний селен (див. рис. 2.8 в, г). Для тривалентних атомів можливі пірамідальна і плоска конфігурації (рис. 2.9 а, б). Пірамідальні конфігурації спостерігаються в ромбоєдричних кристалах миш'яку, сурми, вісмуту. Плоскі конфігурації атомів утворюються в графіті.

Чотиривалентні атоми утворюють тетраедричні високосиметричні зв'язки, що приводить до структур координаційного типу. Таку структуру (структура типу алмаза) має ізоморфна група речовин (алмаз, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn).

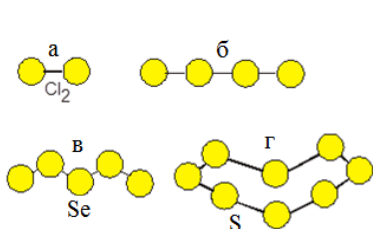


Рисунок 2.8 – Конфігурації атомів із валентністю 1 (а) та 2 (б, в, г)

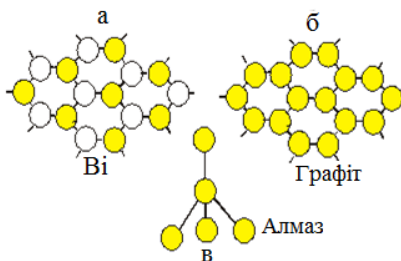


Рисунок 2.9 – Конфігурації атомів із валентністю 3 та 4

Усі кристали з ковалентними зв'язками за структурною ознакою можна розділити на чотири типи: 1) координаційні, 2) шаруваті, 3) ланцюгові, 4) острівні (молекулярні). Геометрія структури, що лежить в основі цієї класифікації, відбиває анізотропію зв'язків і, у свою чергу, проявляється в анізотропії властивостей кристалів.

## РОЗДІЛ 3 ПРИНЦИПИ БУДОВИ ТВЕРДОГО ТІЛА

### 3.1. Конденсовані системи

Під конденсованими системами розуміють тверді тіла та рідини. Вони характеризуються стисливістю (об'ємною пружністю) в мільйони разів меншою, ніж стисливість газів. Так, стисливість кристала NaCl дорівнює  $0,3 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ , рідкої ртуті –  $3,8 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ , тоді як стисливість повітря при атмосферному тиску дорівнює  $10^{-5} \text{ м}^2/\text{Н}$ . Це пояснюється тим, що конденсовані системи на відміну від газів побудовані із частинок, що контактують між собою, тобто відстані між атомами дорівнюють їх діаметрам. У газах при атмосферному тиску середня відстань між частинками у десять разів більша, ніж розмір атома.

Тепловий рух частинок-атомів у конденсованих системах є коливальним, а в газах – поступальним. Лише в рідкісних випадках частинки конденсованої системи здійснюють перескоки в сусідні вакантні вузли або вільні міжвузля. Це явище називається дифузією. Коливальний рух

атомів квантується, що визначає виникнення у твердих тілах цікавих квантових явищ, які, однак, проявляються здебільшого при низьких температурах.

Конденсовані системи при заданій кількості речовини займають певний об'єм  $V$ , у межах якого атоми утримуються внутрішніми силами, тоді як гази прагнуть зайняти весь наданий їм об'єм. При високих та надвисоких тисках у тисячі й мільйони атмосфер, можна спостерігати стискання твердих тіл зі зменшенням їх об'єму  $\Delta V/V \sim 20\text{--}30\%$ . При цьому відбувається перехід речовини в металевий стан, а потім у стан плазми, при якому тверде тіло як таке перестає існувати.

У порядку зростання ступеня організації атомно-молекулярної структури можна виділити чотири типи конденсованих систем: рідини, аморфні речовини, рідкі кристали та монокристали. Вкажемо деякі характеристики цих типів.

**Рідини** – зрівноважені, ізотропні, структурно-непорядковані системи, що характеризуються текучістю  $\varphi$  ( $\varphi = 1/\eta$ , де  $\eta$  – в'язкість), тобто здатністю легко змінювати свою форму. Для ідеальної рідини модуль зсуву  $G = 0$ .

**Аморфні речовини** – сильно незрівноважені, ізотропні, структурно-непорядковані системи, що мають механічні властивості твердих тіл; для них, зокрема, модуль зсуву не дорівнює нулю. Ці системи, як правило, одержують при екстремальних умовах. Про ступінь їх незрівноваженості можна робити висновки за вибуховістю аморфної сурми, мимовільним розтріскуванням скляних виробів та ін. Одним із різновидів аморфних речовин є скло. Іноді його виділяють в окремий тип конденсованих систем.

**Рідкі кристали** – зрівноважені, анізотропні, частково структурнопорядковані системи, що мають значну текучість.

**Монокристали** – зрівноважені, анізотропні, структурно строго впорядковані системи.

Конденсовані системи характеризуються текучістю, пластичністю, крихкістю. Поняття текучості, пластичності та крихкості відносні й залежать від умов експерименту (температури, часу спостереження, швидкості навантаження). Наприклад, лід може бути крихким при різких ударах, але при повільних деформаціях має велику пластичність. Так, гірські льодовики – це крижані ріки, що повільно стікають із гір у долини. Вони цілком заповнюють ложі льодовика. При великих перепадах висот швидкість течії льодовика різко зростає, деформація стає крихкою, тому утворюються льодопади. Це хаотичне накопичення крижаних брил, що утворюються внаслідок крихкого руйнування тіла льодовика.

Підвищення швидкості деформації сприяє крихкому руйнуванню як твердих тіл, так і рідин. Так, струмінь суміші трансформаторного масла з каніфоллю при ударі бойком із невеликою швидкістю пластично деформується. При швидкості удару, що перевищує 23 м/с, спостерігається розлам і виколування окремих частин струменя.

Основні способи одержання конденсованих систем такі: конденсація пари, конденсація атомного або молекулярного пучка, кристалізація пересиченого рідкого розчину, охолодження розплаву, поліморфні й фазові перетворення у твердому стані. Згадаємо ще про хімічний спосіб злиття двох різних розчинів прекурсорів, при якому в результаті хімічної реакції практично миттєво випадає тверда фаза в дрібнодисперсному вигляді.

## **3.2. Кристалізація**

### **3.2.1. Термодинамічні процеси під час кристалізації**

Зрівноважений стан системи при  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  визначається мінімумом вільної енергії  $F = U - TS$ , де

$$U = U_{cb} + \int_0^T C_p dT \quad - \text{внутрішня енергія, що дорівнює сумі}$$

енергії зв'язку частинок  $U_{cb}$  та теплової енергії,

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad - \text{ентропія системи. На рис. 3.1 показані тем-}$$

пературні залежності вільної енергії та її складових для ртуті. Як бачимо, внутрішня енергія та ентропія речовини з підвищенням температури зростають. При температурі плавлення  $T_0$  ці величини стрибкоподібно змінюються. Це обумовлено наявністю прихованої теплоти плавлення  $q$  і вказує на те, що процес кристалізації є фазовим перетворенням першого роду. Вільна енергія твердого тіла  $S$  та

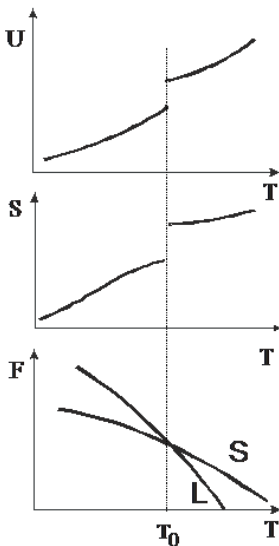


Рисунок 3.1 – Температурні залежності внутрішньої енергії, ентропії та вільної

енергії для ртуті рідкої фази  $L$  зі збільшенням температури зменшується через вплив ентропійного члена. Для рідкої фази швидкість зменшення  $F$  більша, ніж для твердої фази. Із цієї причини при температурах, менших за ту, що відповідає точці перетину кривих, стійкою є тверда фаза  $S$ , а при вищих температурах – рідка фаза  $L$ . Точка перетину кривих  $S$  і  $L$  не є особливою точкою, тому можливе як переохолодження розплаву, так перегрівання твердого тіла.

Щоб розпочався процес кристалізації, необхідні певні умови. Насамперед необхідне переохолодження розчину, тобто охолодження речовини нижче температури утворення нової фази ( $\Delta T = T_0 - T$  – ступінь переохолодження (рис. 3.2)). Атоми у вузлах кристалічної ґратки втрачають частину енергії, що виділяється у вигляді теплоти. Тому, коли утворюються перші кристали, підвищується температура речовини і зменшується ступінь її переохолодження.

Розглянемо термодинаміку утворення зародка (центра) кристалізації. Фазовий перехід «розплав – кристал» є гетерогенним. При температурі переходу  $T_0$  у рівновазі знаходяться дві фази: розплав і кристал. При переохолодженні на величину  $\Delta T = T_0 - T$  розплав стає метастабільним відносно стійкої при даних умовах кристалічної фази. Для початку спонтанного процесу кристалізації необхідне виникнення кристалічного зародка (центра кристалізації). Енергетичний баланс цього процесу визначається сумою двох членів, перший із них дорівнює зменшенню внутрішньої об'ємної енергії зародка за рахунок виділення теплоти кристалізації  $q$ , другий обумовлений роботою утворення поверхні  $s$  зародка, за рахунок внутрішньої енергії системи і пропорційній їй поверхневій енергії  $\sigma$  на межі розділу фаз.

Об'єм зародка  $v$  малий порівняно з об'ємом розплаву  $V$ . Це дозволяє знехтувати зміною об'єму системи при утворенні зародка. У такому випадку процес кристалізації є ізотермічним та ізохоричним, а рівновага системи визначається мінімумом вільної енергії. Зміна вільної енергії  $\Delta F$  при утворенні зародка дорівнюватиме

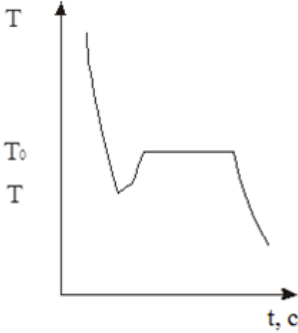


Рисунок 3.2 – Типова крива охолодження розплаву

Для зародка радіуса  $r$  одержимо

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 \left( \frac{q\Delta T}{T_0} \right) + 4\pi r^2 \sigma. \quad (3.1)$$

де  $q$  – теплота плавлення одиниці об'єму кристала. Із формули (3.1) випливає, що рівновага «кристал–розплав» є нестійкою. Це наочно помітно з кривої  $\Delta F(r)$  (рис. 3.3), що має максимум при такому радіусі:

$$r_k = \frac{2\sigma T_0}{q(T_0 - T)}, \quad (3.2)$$

де  $r_k$  – критичний радіус зародка.

Критичний радіус зародка можна знайти з умови  $\frac{d\Delta F}{dr_k} = 0$ .

Усі зародки з  $r$ , більшими за  $r_k$ , будуть рости, оскільки процес росту супроводжується зменшенням вільної енергії системи.



Максимум кривої, зображеної на рис. 3.3, визначає роботу утворення критичного зародка  $\Delta F_k = W$ . Підставляючи співвідношення (3.2) в (3.1), одержимо

$$W = \Delta F_k = -\frac{4\pi\sigma}{3} r^2 + 4\pi\sigma r^2 = \frac{4}{3} \pi\sigma r^2 = \frac{1}{3} \sigma s.$$

Отже, робота утворення зародків нової фази дорівнює 1/3 поверхневої енергії критичного зародка. Ця робота значно зменшується при утворенні зародків на стінках посудини або поверхнях домішкових фаз.

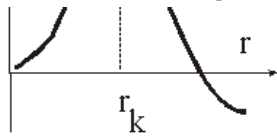
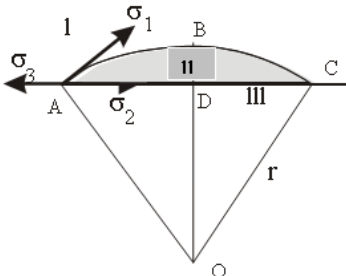


Рисунок 3.3 – Робота утворення зародка нової фази

Розглянемо утворення з пари (фаза I) сферичного зародка рідини ABC (фаза II) на плоскій твердій поверхні (фаза III), що межує з фазою I (рис. 3.4).

Робота утворення зародка у випадку його утворення на твердій поверхні дорівнює

$$W = \frac{1}{3} \sigma \cdot s = \frac{1}{3} [\sigma_1 s_1 + (\sigma_3 - \sigma_2) s_2],$$

де  $\sigma_1$  – поверхневий натяг на межі «зародок – підживлювальна фаза I»;  $\sigma_2$  – те саме на межі «зародок – тверда поверхня»;  $\sigma_3$  – те саме на межі «поверхня – підживлювальна фаза I». При рівновазі виконується умова  $\sigma_2 - \sigma_3 = \sigma_1 \cos \theta$ , де  $\theta$  – крайовий кут. Площа  $s_1$  поверхні сферичного сегмента ABC і площа  $s_2$  основи сегмента дорівнюють

$$s_1 = 2\pi r h = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta), \quad s_2 = \pi r \sin^2 \theta.$$

Отже,

$$W = \frac{1}{3} \pi r^2 \sigma_1 [2(1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta \cos \theta]$$

Рисунок 3.4 – Утворення зародка на стінці АС (фаза III) За відсутності змочування крайовий кут  $\theta$  дорівнює  $\pi$  (наприклад, випадок крапель ртуті на поверхні скла). Робота утворення вільного сферичного зародка в гомогенній фазі дорівнює:  $W = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma$ . Отже, вона становить 1/3 поверхневої енергії

краплі. При неповному змочуванні ( $\theta < \pi$ ) робота  $W$  зменшується, тобто робота утворення зародка на поверхні розділу менша за роботу утворення вільного зародка. При повному змочуванні, тобто при  $\theta = 0$  (наприклад, розтікання краплі води на чистій поверхні скла), робота  $W$  дорівнює нулю. У цьому разі утворення нової фази (конденсація пари) відбувається вже при дуже малому перенасиченні.

Одержані висновки справедливі й для випадку утворення кристалічних зародків, що пояснює велику роль стінок та включень домішок у прискоренні процесу кристалізації. Робота утворення зародків особливо знижується для частинок ізоморфних домішок або кристалічних частинок, які мають з речовиною, що кристалізується, подібну кристалічну будову по деяких гранях. Наприклад, при епітаксимальному рості кристалічних плівок на кристалічних підкладках, а також у переохолоджених хмарах при розсіюванні в них кристалічного порошку йодистого срібла або аналогічних речовин, що мають подібну з льодом структуру, для утворення осаду.

Наявність потенціального бар'єра, що представляє роботу утворення зародка, визначає схильність системи до переохолодження. Процес кристалізації в такому разі можна викликати шляхом введення кристалічної затравки, тобто невеликого кристала тієї самої речовини, орієнтованого певним чином для того, щоб виростити кристал потрібної кристалографічної орієнтації. Випадкові домішки та неоднорідності стінок кристалізатора сприяють неконтрольова-

ному початку кристалізації і можуть перешкоджати заданому режиму росту кристалів.

За відсутності домішок можливе спонтанне утворення зародків за рахунок енергії теплових флуктуацій розплаву. Ймовірність утворення зародка у цьому разі визначається формулою Больцмана:

$$C = \exp\left\{-\frac{\Delta F}{kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{\sigma s}{3kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{aT_0^2}{kT(T_0 - T)^2}\right\},$$

$$\text{де } a = \frac{16\pi\sigma^3}{3q^2}.$$

Ця ймовірність зростає зі збільшенням ступеня переохолодження. При зниженні температури зменшується і швидкість дифузії, коефіцієнт якої дорівнює  $D = Ae^{-Q/kT}$ , де  $Q$  – енергія активації дифузії. Це еквівалентно зростанню в'язкості розплаву. З урахуванням в'язкості ймовірність утворення зародків визначається формулою

$$C \approx \exp\left\{-\frac{1}{kT}\left[Q + \frac{aT_0^2}{(T_0 - T)^2}\right]\right\}.$$

Унаслідок дії двох протилежних факторів ця функція має екстремуми, що задаються рівнянням  $ax^2(3-x) = Q(x-1)$ ,  $x = T_0/T$ , з якого можна одержати  $T$ .

### 3.2.2. Кінетика процесу кристалізації

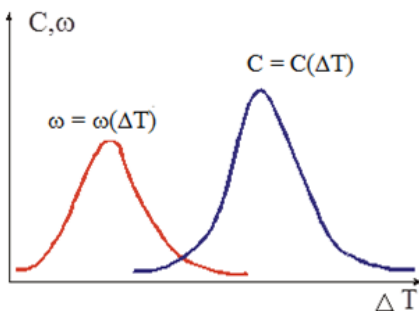


Рисунок 3.5 – Залежність лінійної швидкості росту ( $\omega$ ) і швидкості утворення центрів кристалізації ( $C$ ) від переохолодження  $\Delta T$

Спостереження показують, що при охолодженні розплаву до температури кристалізації

він переходить у кристалічний стан не миттєво і не одночасно по всьому об'єму. Кристалізація починається з одного або декількох центрів і поширюється з кінцевою швидкістю, захоплюючи поступово весь об'єм нестійкої фази. Кінетика процесу кристалізації описується двома чинниками: по-перше, швидкістю утворення центрів кристалізації в одиниці об'єму розплаву за одиницю часу  $C$  (розмірність  $\text{м}^3\text{с}^{-1}$ ), що пов'язана з імовірністю утворення зародка; по-друге, з лінійною швидкістю росту зародка  $\omega$  – швидкістю переміщення грані кристала, що росте, за нормаллю до грані (розмірність  $\text{м с}^{-1}$ ).

Розглянемо залежність від температури величин  $C$ ,  $\omega$  і в'язкості  $\eta$  у переохоложеному бетолі – органічній сполуці з температурою плавлення 368 К.

Криві  $C(\Delta T)$  і  $\omega(\Delta T)$  мають максимуми (рис. 3.5). Це пояснюється тим, що при малих ступенях переохолодження (внаслідок пропорційного зростання різниці вільних енергій розплаву і кристала  $\Delta F = F_s - F_l$ ) спостерігається зростання  $\omega$  і  $C$ , а при великих ступенях переохолодження (внаслідок зростання в'язкості) – зменшення  $\omega$  і  $C$ . В'язкість бетолу (табл. 3.1) при зниженні температури на 323 К збільшується більше ніж у 40000 разів, відповідно зменшується рухливість частинок розплаву.

Таблиця 3.1 – Залежність в'язкості бетолу від температури

Температура, К	50	40	30	20	10	0
В'язкість, $\text{м}^2/\text{с}$	0,014	0,036	0,157	2,65	46,0	580

Максимуми кривих  $C(\Delta T)$ ,  $\omega(\Delta T)$  для бетолу (рис. 3.5) зміщені один відносно одного за шкалою температур на 333 К. Центри кристалізації в області максимуму швидкості росту ще не утворюються, а в області максимуму швидкості утворення центрів кристалізації лінійна швидкість росту дуже мала. Це гальмує сумарну швидкість кристалізації, а повний час кристалізації всього об'єму розплаву зростає. Кристалізацію можна прискорити, якщо, остудивши розплав до температури, що відповідає максимуму кривої  $C(\Delta T)$ , вичекати якийсь час, поки не утворяться центри кристалізації, а потім, нагріваючи систему, повернути її в область максимуму швидкості росту, де почнеться швидкий ріст центрів кристалізації.

Схильність розплаву до переохолодження феноменологічно визначається ступенем розбіжності максимумів кривих  $C(\Delta T)$ ,  $\omega(\Delta T)$  за температурою. Близьке положення максимумів визначає велику схильність системи до кристалізації і труднощі її одержання в аморфному стані. Значний взаємний зсув кривих  $C(\Delta T)$ ,  $\omega(\Delta T)$  за шкалою температур визначає велику схильність системи до переохолодження і труднощі одержання її в кристалічному стані. Наприклад, кристал кварцу після плавлення і подальшого охолодження завжди утворюється у вигляді кварцового скла (плавлений кварц) і ніколи з розплаву не вдається одержати кварц не лише у вигляді монокристалу, а навіть полікристалу (кристали кварцу в природних і штучних умовах ростуть з лужних розчинів у гідротермальних умовах – при підвищених температурах і високих тисках).

Можливі й інші варіанти взаємного розміщення кривих  $C(\Delta T)$ ,  $\omega(\Delta T)$ . Якщо максимум кривої швидкості кристалізації настає раніше максимуму кривої числа зародків, то великий ступінь переохолодження приводить до появи великих кристалів, тому що швидкість кристалізації при цьому висока, а кількість зародків мала. Якщо максимуми

кривих збігаються, то утворюється дрібнодисперсна полікристалічна структура.

Викладена картина феноменологічно пояснює розподіл рідин на ті, що легко і важко кристалізуються. Для з'ясування причин такого поділу потрібно звернутися до кристалохімії і мікроскопічної картини явища. Елементарний акт кристалізації складається з декількох етапів: наближення частинки розплаву до фронту росту кристала на відстань дії міжатомних сил притягання, захоплення атома (молекули) фронтом росту і розміщення його в одному з локальних мінімумів потенціальної енергії.

Для частинок складної конфігурації, що утворюють спрямовані зв'язки (кварц –  $\text{SiO}_2$ , силікати), або тих, що мають несферичну форму (органічні молекули), необхідна ще додаткова орієнтація, після якої «виступи» частинки повинні потрапити у відповідні западини потенціальної ями, утвореної іншими частинками, що вже закріпилися на фронті росту. Наприклад, у кварці структурними елементами є тетраedr  $\text{SiO}_4$  і куточкова група  $\text{SiO}_2$ , які при потраплянні на фронт росту кристала повинні набути потрібної орієнтації для утворення і насичення зв'язків з атомами, що знаходяться на фронті росту.

Описана картина показує, наскільки делікатною і відповідальною для одержання ідеального кристала за сценарієм, що задається центром кристалізації, є елементарна операція входження і закріплення в структурі кристала кожного його атома. Хаотичність і масовість елементарних актів кристалізації обумовлює велику ймовірність виникнення структурних порушень і помилок пакування атомів, що утруднює вирощування досконалих кристалів.

### **3.3. Методи отримання монокристалів**

Монокристал – утворення, що має одну кристалічну структуру за всім об'ємом. Деякі монокристали характери-

зуються особливими фізичними властивостями: алмаз дуже твердий; сапфір, кварц, флюорит – винятково прозорі; ниткоподібні кристали корунду рекордно міцні, тощо. Є монокристали, що чуттєві до зовнішніх впливів (світла, механічного напруження, магнітних та електричних полів, радіації тощо), тому вони застосовуються в різного роду перетворювачах у радіоелектроніці, квантовій електроніці, акустиці та ін. У зв'язку з цим виникає потреба у вирощуванні монокристалів різних розмірів і форм: від мікрокристалів, плівок, ниткоподібних кристалів вагою в декілька міліграмів, до великих монокристалів вагою в десятки кілограмів.

Зараз штучно отримано більш ніж  $10^5$  синтетичних кристалів різних неорганічних речовин. Деякі з них не трапляються в природі, зокрема кристали напівпровідників, п'єзоелектриків, а також оптичні та оптоелектричні кристали, кристали – імітатори дорогоцінних каменів на основі алюмоітрієвих гранатів (гранатити) та двоокисів цирконію і гафнію (фіаніти). Органічних синтетичних кристалів різноманітних сполук, що не трапляються в природі, відомо близько  $\sim 10^5$ . Серед них найбільше застосування знаходять органічні сцинтилятори (нафталін, антрацен) і сегнетоелектрики (тригліцинсульфат). З іншого боку, із 3000 кристалів, що становлять різноманіття природних мінералів, штучно вдається вирощувати лише кілька сотень, з яких для практичних застосувань істотне значення мають лише 20 – 30 (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Штучні монокристали

№	Назва	Хімічна формула	Величина кристалів	Сфери застосування
1	Кварц	SiO <sub>2</sub>	Від 1 до 15 кг, 300 200 150 мм	П'єзоелектричні перетворювачі, ювелірні вироби, оптичні прилади
2	Корунд. Рубін.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> з домішкою Cr. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> з домішкою Fe	Стрижні діам. 60–100 мм, довж. до 3 м; пластини 140 · 300 · 30 мм	Приладобудування, годинникова промисловість, ювелірні вироби, рубіновий лазер, квантові підсилювачі, сапфірові підкладки і вікна
3	Германій Кремній	Ge Si	Від 100 г до 10 кг	Напівпровідникові прилади
4		KCl, NaCl	Від 1 до 100 кг, 300·300·800 мм	Сцинтилятори
5		KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Від 1 до 25 кг, 100·100·600 мм	П'єзоелементи
6	Тригліцин-сульфат	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	До 1 кг	Піроелектричні елементи
7	Дигідрофосфат калію	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Від 1 до 40 кг, 500·500·300 мм	П'єзоелементи, нелінійні кристали, електрооптичні кристали
8	Алюмоітрієвий гранат	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	40·40·150 мм 30· 200·150 мм	Твердотільні лазери, ювелірні вироби
9	Залізоітрієвий гранат	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	30·30·30 мм	Акустика, електроніка



Продовження табл. 3.2

№	Назва	Хімічна формула	Величина кристалів	Сфери застосування
10	Гадоліній-галієвий гранат	$Gd_3Ga_5O_{12}$	20-80-200 мм	Підкладки для магнітних плівок
11	Алмаз	C	Від 0,1 до 3 мм	Абразивний матеріал
12	Ніобат літію	$LiNb_3$	10-20-200 мм	П'єзoelementи, акустoelectpичні та електрооптичні елементи
13	Нафталін	$C_{10}H_8$	До кількох кг	Сцинтиляційні лічильники
14	Біфталат калію	$C_8H_5O_4K$	До 1 кг	Рентгенівські аналізатори, нелінійна оптика
15	Сульфід кадмію	CdS	20-20-100 мм	Напівпровідникові прилади
16	Кальцит	$CaCO_3$	10-30-30 мм	Оптичні прилади
17	Сульфід цинку	ZnS	20-20-100 мм	Напівпровідникові прилади
18	Арсенід галію	GaAs	20-20-100 мм	Напівпровідникові прилади
19	Фосфід галію	GaP	20-20-100 мм	Напівпровідникові прилади

Продовження табл. 3.2

№	Назва	Хімічна формула	Величина кристалів	Сфери застосування
20	Молібдати рідкоземельних елементів	$Y_2(Mo_4)_3$	100·10·100 мм	Твердотільні лазери
21	Двоокис цирконію (з додаванням $Y_2O_3$ до 10 %). Двоокис гафнію (з додаванням $Y_2O_3$ до 10 %)	$ZrO_2$  $HfO_2$	Блоки близько 2 кг, стовпчасті кристали 100·10· 50 мм	Ювелірні вироби, оптика
22	Вольфрамат кальцію	$CaWO_4$	10·10·100 мм	Твердотільні лазери
23	Алюмінат ітрію	$YAl_3$	Довж. до 1 м, діам. 3-20 см	Твердотільні лазери
	Алюміній (труби)	Al		Металургія

Методи вирощування монокристалів умовно поділяються на кристалізацію з розплаву, розчину, газової фази та твердої фази (рекристалізацію), а також кристалізацію при поліморфних перетвореннях.

Вирощування монокристалів з розплаву відбувається трьома основними методами, а саме: Бриджмена, Кіропулоса, Вернейля. Для одержання монокристалічної затравки в цих методах користуються явищем геометричного відбору: якщо, наприклад, на дні посудини одночасно виникає велика кількість дрібних кристалітів, то при подальшому рості їх число зменшується, і, врешті-решт, виживає один, який і продовжує рости. Причина відбору здебільшого пов'язана з анізотропією росту граней монокристала.

При вирощуванні монокристалів методом Бриджмена – Стокбаргера (Обреїмова – Шубнікова) застосовують повільний рух тигля 1 з розплавом уздовж печі 3, зі швидкістю 10–15 мм/годину (рис. 3.6.). Температура в області діафрагми 6 підбирається такою, що дорівнює температурі кристалізації речовини. За допомогою цієї самої діафрагми задається необхідний градієнт температур. Завдяки тому, що тигель має конічне дно, при повільному

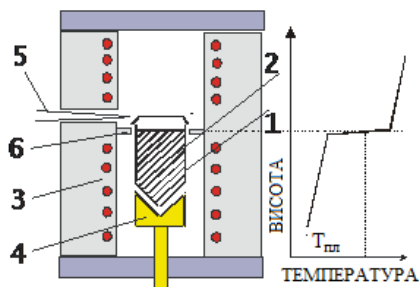


Рисунок 3.6 – Схема методу Бриджмена: 1 – тигель; 2 – кристал; 3 – піч; 4 – холодильник; 5 – термопара; 6 – діафрагма

опусканні тигля розплав у конусі виявляється в області температур нижчих температури кристалізації. Відбувається утворення дрібних кристалів, з яких, завдяки геометричному відбору залишається лише один монокристал. Джерелом тепла звичайно служать або печі опору, або печі з високочастотним нагріванням. Метод Бриджмена є одним із найпростіших ме-

тодів вирощування монокристалів.

тодів. Він дозволяє отримувати монокристали різних розмірів (наприклад, кристали фтористого кальцію вагою до 20 кг і більше). Однак через наявність тигля при охолодженні в монокристалі можуть виникати механічні напруження, що призводять до утворення внутрішніх дефектів. Тому до тигля ставлять особливі вимоги: його стінки повинні бути полірованими і не взаємодіяти з речовиною, що кристалізується.

Під час кристалізації за методом Кіропулоса (Чохральського) монокристал 2 (рис. 3.7) витягують з розплаву 1. На півсфері холодильника 4 (стрілками показано напрям руху охолоджувальної рідини або газу), зануреного в розплав, утворюється полікристалічний нарост, із якого при зіткненні з поверхнею розплаву продовжує рости лише один монокристал. Швидкість витягування монокристалу з розплаву становить 1–10 мм/год. Температура поверхні розплаву весь час підтримується такою, що дорівнює температурі кристалізації речовини.

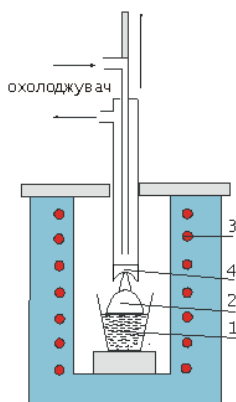


Рисунок 3.7 – Схема методу Кіропулоса: 1 – тигель із розплавом; 2 – кристал; 3 – піч; 4 –холодильник



Рисунок 3.8 – Схема методу Вернейля

Якщо до холодильника закріпити затравку у вигляді маленького монокристалу, то отримують монокристал заданої орієнтації. Метод Кіропулоса дозволяє отримати мо-

нокристали без внутрішніх напружень. Цей метод використовується для одержання напівпровідникових кристалів кремнію і германію.

Методи Бриджмена і Кіропулоса – тигельні методи. Це обмежує одержання досить чистих монокристалів, тому що є можливість потрапляння домішок з тигля.

Під час кристалізації методом Вернейля (рис. 3.8) порошок речовини, з якої потрібно одержати монокристал (розмір частинок 2–100 мікронів), з бункера через киснево-водневе полум'я подається на свічку. Коли конус спеченої маси речовини досягає певної величини та форми, вершина конуса оплавляється, і завдяки відбору при подальшому надходженні шихти починається ріст монокристала. Свічка рухається вниз зі швидкістю 10–15 мм/год. Цей метод дозволяє проводити кристалізацію на самій затравці. Метод Вернейля – безтигельний метод кристалізації тугоплавких речовин (рубіну, феритів, вольфрамату кальцію та ін.).

Основними методами кристалізації з розчину є:

- низькотемпературний (розчинник – вода, спирти, кислоти та ін.);
- високотемпературний або метод кристалізації з розчину в розплаві (розчинник – розплавлені солі та ін.);
- метод гідротермального синтезу.

В усіх цих методах необхідне перенасичення може бути досягнуте випаровуванням (хімічним впливом та ін.) розчинника або зміною його температури (або тиску).

Вирощування монокристалів із розчинів при низьких температурах проводиться у кристалізаторі (рис. 3.9), що складається із двох посудин. Розчин із затравками знаходиться у внутрішній посудині, а між посудинами циркулює термостатна рідина (вода). Повільним зниженням температури (для більшості речовин розчинність при цьому спадає) домагаються необхідного пересичення і росту монокристалу. Платформа з кристалами в розчиннику обертається.

Цим методом отримують кристали сегнетової солі, дигідрофосфату амонію і калію та ін.

Вирощування монокристалів методом гідротермального синтезу проводиться в автоклаві – вертикальному пристрої, де підтримується високий тиск (рис. 3.10). Цей метод базується на залежності розчинності й швидкості хімічних реакцій від тиску (для багатьох речовин зі збільшенням тиску розчинність зростає). Розчинниками, як правило, є розчини кислот і лугів. Необхідне пересичення задається перепадом температури між верхньою і нижньою частинами автоклава ( $T_2 > T_1$ ). Сталість пересичення забезпечується розчиненням речовини, що знаходиться на дні автоклава. Перенесення маси речовини у верхню частину автоклава, де знаходиться кристал – затравка, здійснюється за рахунок конвекції. Цим методом отримують монокристали кварцу, кальциту, турмаліну та ін.

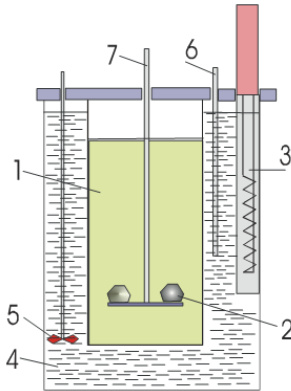


Рисунок 3.9 – Схема кристалізатора: 1 – розчин; 2 – кристал; 3 – піч із терморегулятором; 4 – термостатна рідина; 5 – мішалка; 6 – термометр; 7 – утримувач

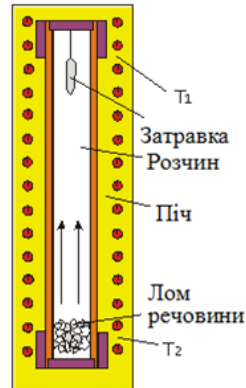


Рисунок 3.10 – Схема методу гідротермального синтезу

Кристалізація з газової фази досягається такими методами: випаровуванням речовини у вакуумі; випаровуванням в інертному газі, де передача речовини, що кристалізу-

ється, здійснюється спрямованим потоком газу (рис. 3.11); осадженням продуктів хімічної реакції на поверхні монокристала, що росте. Кристалізацією з газової фази отримують, як правило, монокристалічні плівки та пластини.

Метод рекристалізації базується на тому факті, що в зразках, підданих попередній деформації при високих тем-

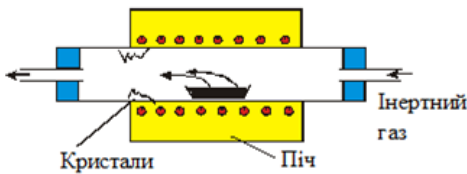


Рисунок 3.11 – Схема кристалізації з газової фази

пературах у твердому стані одні зерна, що становлять вихідний полікристалічний зразок, ростуть за рахунок інших. Цим методом отримують монокристали металів (у формі дроту або пластин).

### 3.3.1. Отримання штучних алмазів

Алмази трапляються в природі надзвичайно рідко. Упродовж року їх добуток в усьому світі становить порядку 9 тонн, а з початку промислових розробок добуто приблизно 200 тонн алмазів. Разом з тим потреба в алмазах надзвичайно висока. Створивши штучні алмази, наука переборолала «алмазну кризу», що неминуче катастрофічно вплинула б на розвиток технічного виробництва.

Одна з найбільш затребуваних властивостей алмазу – його твердість. Під твердістю розуміють опір даного тіла проникненню в нього іншого, більш твердого тіла. Для оцінки твердості німецьким мінералогом Ф. Моосом були обрані за еталони десять мінералів. Кожен наступний мінерал за шкалою Мооса залишає подряпину на попередньому. Алмазу була присвоєна твердість 10 балів, а іншим мінералам від 9 до 1. Твердість сталі оцінюється за цією шкалою приблизно в 6,5 бала. Пізніше були розроблені й кількісні методи визначення твердості речовин. Виявилося,

що твердість алмазу перевищує твердість його найближчого сусіда за шкалою Мооса – корунду – в 5–7 разів.

Деякі інші властивості алмазу також унікальні. Алмаз дуже стійкий в агресивних середовищах. Він має високу теплопровідність й одночасно високий питомий електроопір, що становить  $10^{12} - 10^{14}$  Ом см. Густина алмазу становить  $3,51 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Він має досить великий відносний коефіцієнт заломлення, що дорівнює 2,6.

Упродовж усього свого розвитку людство намагалося з'ясувати природу алмазу і розробити методи отримання штучних алмазів.

У 1772 р. відомий французький хімік А. Лавуазьє нагрів алмаз за допомогою сконцентрованою величезною лінзою сонячного випромінювання. Було виявлено, що алмаз згоряє у повітрі з виділенням вуглекислоти. У 1812 р. англійські вчені Г. Деві та М. Фарадей повторили дослід Лавуазьє і, ретельно проаналізувавши продукти згоряння алмазу, дійшли висновку, що алмаз складається з чистого вуглецю.

У 1913 р. У. Л. Брегг і його батько, відомий англійський фізик У. Г. Брегг методом рентгеноструктурного аналізу визначили кристалічну структуру алмазу (рис. 2.5 в). Згодом була з'ясована природа сильного зв'язку атомів вуглецю в ґратці алмазу ( $sp^3$  гібридизація, див розділ 15).

У 1939 р. О. І. Лейпунський опублікував статтю у журналі «Успехи химии» під назвою «Об искусственных алмазах», де провів теоретичний аналіз умов утворення графіту із алмазу і визначив області стабільного існування алмазу. Їм була отримана діаграма стану алмаз – графіт (рис. 3.12), що дало основу для наукового підходу до проблеми отримання штучних алмазів. Виявилось, що для отримання алмазної модифікації вуглецю необхідні високі температури й дуже високі тиски.



У 1940 р. американський фізик П. У. Бриджмен розробив камеру надвисокого тиску, що одержала назву ковадла Бриджмена. Камера Бриджмена дозволила досягти тиску

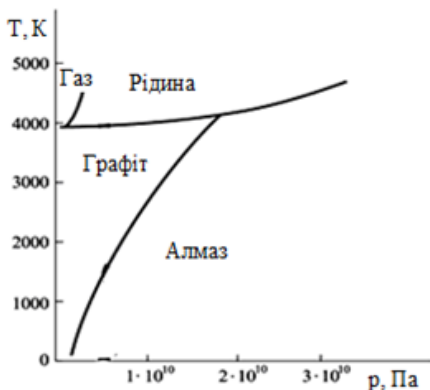


Рисунок 3.12 – Діаграма рівноваги алмаз – графіт

ментальні передумови для штучного синтезу алмазу із графіту.

У березні 1955 р. американські вчені Ф. Бапді, Г. Холл, Г. Стронг і Р. Уїнторф із фірми «Дженерал електрик», повідомили, що у грудні 1954 р. вони синтезували алмаз. Однак ще до цього, у лютому 1953 р., синтез алмазу був здійснений у шведському місті Упсала Х. Ліандером, К. Лільбладом, Е. Лундбладом і Г. Валліном при тиску  $80 \cdot 10^2$  МПа і температурі 2773 К. Відкриття зберігалось у таємниці доти, поки не з'явилася публікація фірми «Дженерал електрик». Після цього синтез алмазів самостійно був проведений у цілому ряді країн світу.

Перші штучні алмази Радянського Союзу були отримані наприкінці 50-х років в Інституті фізики високих тисків АН СРСР групою вчених та інженерів під керівництвом Л. Ф. Верещагіна.

до 400 000 атмосфер. У 1947 році він зробив спробу синтезу алмазу, піддавши графіт одночасній дії високого тиску та високої температури, однак бажаного результату не одержав.

Таким чином, наприкінці 40-х років минулого століття були створені як теоретичні, так й експериментальні

Після того як були отримані перші штучні алмази й остаточно відпрацьовані параметри процесу, АН СРСР передала установку для синтезу алмазів до Києва Українському науково-дослідному інституту синтетичних надтвердих матеріалів та інструменту (зараз він входить до системи Академії наук України). Тут у короткі терміни було вирішене завдання промислового випуску алмазів.

Процес синтезу здійснюється в камері високого тиску при температурі 2073 – 2773 К і тиску більше  $50 \cdot 10^2$  МПа за наявності каталізаторів – хрому, нікелю заліза, марганцю, платини, кобальту та інших металів. Було встановлено, що алмази утворюються при кристалізації вуглецю з його розчину в розплаві металу-каталізатора.

Камера високого тиску, що використовується для синтезу штучних алмазів (рис. 3.13), складається із шістьох симетрично розміщених пуансонів (на рисунку зображені чотири із шести пуансонів), виготовлених з карбіду вольфраму. Вони мають форму усічених пірамід, між кінцевими гранями яких розміщений кубик з пірофіліту, що має розміри дещо більші розмірів камери. Пірофіліт – мінерал, що

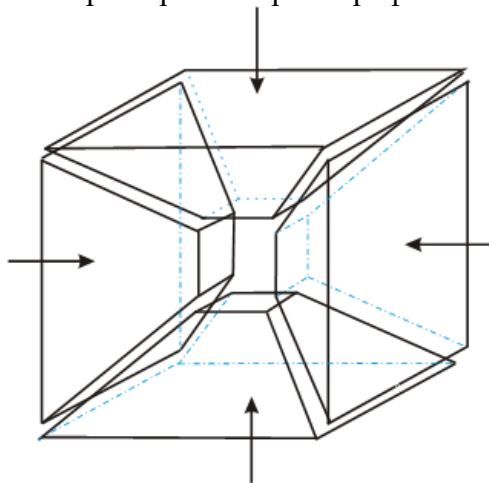


Рисунок 3.13 – Схематичне зображення камери високого тиску

передає тиск від пуансонів до зразка і, деформуючись, забезпечує тим самим герметизацію камери. В пірофіліті висвердлюється отвір, куди вставляється невеликий контейнер із шарами графіту і металу-розчинника, що чергуються (метал виконує роль не лише розчинника, а й каталізатора). Потужним гідравлічним пресом пуанسونи зводяться в одну точку, стискаючи кубик.

Необхідна температура забезпечується пропусканням електричного струму через два протилежні пуанسونи, вона контролюється термопарою. Вимірювання тиску базується на тому, що в деяких металах при поліморфних перетвореннях, викликаних зміною тиску, стрибкоподібно змінюється електричний опір. Наприклад, вісмут I переходить у вісмут II при тиску в 25000 атмосфер, при цьому його електричний опір зменшується на 83 %. Вісмут II переходить у вісмут III при  $P = 27000$  атмосфер зі збільшенням опору вдвічі. При тиску 89000 атмосфер вісмут V переходить у вісмут VII зі значним зменшенням опору.

Щоб алмаз знову не перейшов у графіт по закінченні процесу синтезу, спочатку знижують температуру до кімнатної і лише потім знижують тиск. Із отриманого брикета виділяють алмази розчиненням неалмазної складової у кислоті.

Перші кристали синтетичних алмазів мали низьку міцність і недосконалу форму. Сьогодні синтезуються кристали, міцність яких дорівнює або навіть перевищує міцність природних кристалів. Варіюючи режим, параметри та вихідні матеріали синтезу, можна отримати кристали із задалегідь заданими формою та властивостями. Так, наприклад, при відносно низьких температурах здебільшого ростуть кристали кубічної форми, при високих – октаедричної форми, а при проміжних – кубооктаедри.

Вчені навчилися синтезувати досить великі, масою в декілька каратів, полікристали алмазу типу баласів

(1963 р.) і карбонадо (1966 р.) – природних різновидів полікристалічних алмазів. Цей синтез здійснений при тиску 80000 атмосфер і температурі близькій до 1473 К.

Пізніше в США був запатентований спосіб отримання алмазів з газової фази (з метану або інших вуглеводнів) при тиску, нижчому ніж  $10^3$  МПа. Суть методу полягає в тому, що створюється пересичена вуглецем газова фаза. При цьому надлишкова поверхнева енергія, що утворюється на межі графіт-повітря, сприяє формуванню зародків алмазів. Подібний метод був розроблений у СРСР Б. В. Дерягиним і Д. В. Федосєєвим. При тисках, нижчих за атмосферний, їм вдалося одержати на затравках з алмазу ниткоподібні кристали синтетичного алмазу з газової фази. Швидкість росту кристалів була дуже низькою – близько 0,1 мкм/год.

У 1961 році американськими вченими П. Карлі та Д. Джемісоном запропонований вибуховий метод отримання алмазів. При спрямованому вибуху в спеціальній камері створюються тиск понад  $200 \cdot 10^2$  МПа і температура до 2273 К, при цьому в графіті утворюються дрібні (до 10–30 мкм) кристали алмазу. Недоліками «вибухового» методу синтезу алмазів є короткочасність процесу синтезу та неможливість втручання в хід кристалізації. Але метод має і свої переваги – відносну простоту та дешевину.

В інституті надтвердих матеріалів АН України була відпрацьована подібна методика отримання алмазів.

Сьогодні світове виробництво синтетичних алмазів становить більш ніж 200 млн кар/рік, що покриває 80 % потреби промисловості в технічних алмазах. Головні центри виробництва алмазів – США, ПАР, Англія, Японія, Україна (Київ), Росія (Москва, Новосибірськ), Білорусь (Мінськ).

Синтетичні алмази застосовуються для виробництва алмазно-абразивного інструмента, брусків, кругів шліфу-

вальних і відрізних, паст для шліфування, склорізів, різців, бурових коронок, доліт і т. ін., а також у приладобудуванні.

Алмази ювелірних розмірів і якості навчилися отримувати у 1970 р. Їх вартість значно вища, ніж природних алмазів, однак останнім часом вона різко знижується.

### **3.3.2. Виробництво фіанітів**

Фіаніти – це виключно синтетичні кристали на основі окису цирконію і гафнію з додаванням декількох відсотків домішок - стабілізаторів (окисів кальцію, урану, рідкоземельних елементів, елементів групи заліза та ін. Ці кристали вперше отримані у ФІАНі (Фізичний інститут Академії наук СРСР).

Фіаніти мають кубічну кристалічну ґратку. Отримують їх кристалізацією з розплаву методом Вернейля. Фіаніти можуть бути безбарвні або пофарбовані в різні кольори. Фіаніти є гарною імітацією ювелірного алмазу. Вони мають унікальну сукупність властивостей: високу температуру плавлення, високу твердість (7,5–8,5 за шкалою Мооса), високий показник заломлення світла порядку 2,25, густину  $(6,5-10) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , високу стійкість до дії кислот і лугів. Із фіанітів виготовляють ювелірні вироби, високотемпературні оптичні лінзи і «вікна» приладів, вони використовуються як конструкційні матеріали, здатні протистояти високим температурам і хімічно агресивним середовищам, а також як лазерний матеріал.

### **3.4. Склування (твердіння розплаву)**

Розглянемо зміну властивостей речовини під час охолодження рідин, що важко кристалізуються. Якщо кристалізація рідини неможлива за викладеними раніше причинами, то при її охолодженні у всьому об'ємі відбувається

гомогенний процес поступового твердіння рідини, що супроводжується зміною її фізичних властивостей. Цей процес обумовлений зменшенням енергії теплового руху частинок розплаву і проявляється насамперед у значному підвищенні в'язкості розплаву і відповідному зменшенні текучості. Так, при сильному переохолодженні в'язкість рідини досягає при низьких температурах значень  $10^{13}$  Па·с, що відповідає значенням в'язкості твердих тіл. На кривій  $\eta(T)$  можна виділити інтервал найбільш швидкої зміни в'язкості, обмежений зверху температурою склування  $T_g$ , а знизу

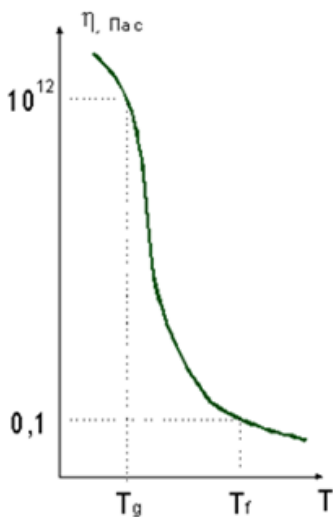


Рисунок 3.14 – Температурна залежність в'язкості рідини при склуванні

температурою розрідження  $T_f$  (рис. 3.14). Механічні властивості переохолодженої рідини нижче точки  $T_g$  (твердість, міцність, пружні модулі та інші) такі самі, як і у твердих тіл.

Рідина, переохолоджена до температури  $T_g$ , одержала назву «скло» у широкому розумінні слова. Умовна межа між рідиною і склом проводиться при значенні в'язкості  $10^{12}$  Па·с. Для порівняння відзначимо, що при 273 К в'язкість води дорівнює 0,017 Па·с, в'язкість льоду дорівнює

$10^{14}$  Па·с. Отже, при кристалізації води її в'язкість змінюється приблизно на 16 порядків. При переохолодженні в'язкість води зберігає низьке значення. Велика в'язкість льоду пояснюється утворенням у структурі льоду (взагалі будь-якого кристала) впорядкованої тривимірної сітки міжмолекулярних зв'язків.

На рентгенограмах від скла, як і від рідини, спостерігається дифузійне гало на відміну від чітких дифракційних ліній, характерних для кристалічних речовин. Атомна структура скла, як і рідини, характеризується ближнім порядком, що поширюється на кілька найближчих координаційних сфер, тобто на області радіусом 0,5 нм. За межами цих областей розподіл частинок статистично неупорядкований.

Через плутанину, що часто виникає, зміст поняття «скло» вимагає досить чіткого визначення. Склом називають усі рентгеноаморфні тіла, що отримують шляхом переохолодження розплаву, незалежно від їх хімічного складу та температурної області переохолодження і які досягають унаслідок поступового збільшення в'язкості механічних властивостей твердих тіл. При цьому процес переходу з рідкого стану в склоподібний повинен бути оборотним. Це визначення розмежовує поняття скла й аморфного матеріалу.

Скло є метастабільною, незрівноваженою системою – настільки сильно переохолодженою рідиною, що вона втратила характерну рису рідкого стану, а саме текучість. Прояв незрівноваженості склоподібного стану можна іноді бачити в райдужності старого скла – своєрідному пофарбованому помутнінні, викликаному утворенням монокристалів.

Спінове скло – це кристалічні й некристалічні магнетики з упорядкованим розміщенням спінів у малих областях, але з різним орієнтуванням результуючих спінів цих областей. Результуючі спіни областей можуть бути повернуті в магнітному полі. При низьких температурах спіни «заморожуються», і повернути їх у магнітному полі вже не вдається.

## 3.5. Аморфізація

### 3.5.1. Особливості аморфів

Загальна теорія кристалізації рідин допускає можливість такого сильного переохолодження розплавів, при якому число центрів і швидкість росту кристалів дорівнюють нулю і рідина густіє, перетворюючись у скло, не зазнаючи кристалізації. Утворення аморфної структури принципово можливе для всіх металів і сплавів, але довгий час досягти такого стану в металах не вдавалося. З розвитком техніки швидкого охолодження такі стани спочатку отримали в сплавах благородних металів (Au, Pd) з домішкою 17–25 % елементів напівпровідників (Si, Ge), а на сьогодні у промислових умовах отримують аморфні стани багатьох бінарних і багатокомпонентних сплавів. Ці сплави містять приблизно 80 % перехідних металів (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Pr та ін.) або благородних металів, і приблизно 20 % елементів - аморфізаторів (B, C, N, Si, P, Ge та ін.). Склад аморфних сплавів близький до формули  $M_{80}X_{20}$ , де M – один або кілька перехідних металів, а X – один або декілька аморфізаторів. Як приклад можна навести сплави  $Au_{81}Si_{19}$ ,  $Pd_{81}Si_{19}$ ,  $Fe_{80}B_{20}$ ,  $Fe_{70}Cr_{10}P_{15}B_5$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}S_{14}B_6$ ,  $Fe_{80}P_{13}B_7$ .

Аморфізатори знижують температуру плавлення і забезпечують досить швидке охолодження розплаву нижче його температури склування так, що в результаті утворюється аморфна фаза. Аморфізаторами можуть бути і метали. Відповідно аморфні металеві сплави поділяються на сплави «метал-неметал» і «метал-метал».

Аморфні металеві сплави отримують швидким гартуванням розплавів при швидкостях охолодження рідкого металу  $10^4$ – $10^6$  К/с. Вважається, що за рахунок швидкого затвердіння атоми речовини виявляються замороженими в тих положеннях, що вони займали, будучи в рідкому стані. Однак дотепер немає прямих експериментальних методів,



що могли б дати остаточну відповідь щодо структури аморфних сплавів. За допомогою рентгенівської, нейтронної та електронної дифракції показано, що в аморфних металевих сплавах існує на відстанях 2–3 сусідніх атомів ближній порядок. Очевидно, в аморфах елементарна комірka, характерна для кристалів, також зберігається, однак при зіткненні елементарних комірок у просторі порядок їх порушується і стрункість рядів атомів, характерна для дальнього порядку, відсутня. Відсутність дальнього порядку забезпечує відсутність кристалічної анізотропії, меж блоків, зерен та інших дефектів структури, типових для полікристалічних сплавів. Наслідком такої аморфної структури є незвичайні магнітні, механічні, електричні властивості й корозійна стійкість аморфних металевих сплавів.

Значний інтерес до аморфів, що спостерігається останнім часом, пояснюється двома причинами. Одна з них пов'язана з великою гомогенністю та однорідністю їх будови, що можуть бути отримані в аморфах, тоді як залежно від типу і концентрації структурних порушень фізичні властивості реальних кристалів тієї самої речовини можуть значно змінюватися (швидкість дифузії, електропровідність тощо). Інша причина полягає в тому, що висока міцність, яка наближається до теоретичної, у поєднанні з високою пластичністю і високою корозійною стійкістю роблять аморфи перспективними зміцнювальними елементами у виробках.

Характерною рисою аморфних сплавів є висока межа пружності і межа текучості за майже повної відсутності деформаційного зміцнення. Так, наприклад, аморфний сплав  $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$  має  $\sigma_{0,2} = 3600$  МПа, а  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{V}_{28}$  –  $\sigma_{0,2} = 4500$  МПа. Високі механічні властивості мають аморфні сплави на основі кобальту. Аморфні сплави нерідко крихкі при розтяганні, але досить пластичні при вигині й стисканні. Вони можуть піддаватися холодній прокатці.

Широке промислове застосування мають аморфні ферромагнітні сплави системи «метал-неметал». Аморфні сплави на основі заліза, кобальту і нікелю з домішками 15–20 % аморфізаторів (В, С, Si, Р) використовують як магнітно-м'які матеріали (матеріали з вузькою петлею гістерезису, тобто з високими значеннями магнітної індукції і низькою коерцитивною силою). Магнітно-м'які аморфні сплави поділяють на дві основні групи: а) аморфні сплави на основі заліза (наприклад, сплав  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{3,5}\text{B}_{13,5}\text{C}_2$ ) з високими значеннями магнітної індукції  $B$  (1,60–1,61 Тл) і низькою коерцитивною силою  $H_c$  (32–35 мА/см); б) аморфні сплави на основі кобальту (наприклад, сплав  $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4(\text{Mo},\text{Si},\text{B})_{30}$ ), що мають невелику індукцію насичення, але високі механічні властивості та низьку коерцитивну силу ( $H_c = 2\text{--}3$  мА/см). Унаслідок дуже високого питомого електроопору аморфні сплави характеризуються низькими втратами на вихрові струми, і в цьому є їх головна перевага.

Магнітно-м'які аморфні сплави застосовуються в електротехнічній та електронній промисловості (магнітопроводи трансформаторів, сердечників, підсилювачів, дросельних фільтрів та ін.). Рівень електромагнітних втрат в аморфних сплавах із високою магнітною індукцією виявляється значно меншими, ніж у всіх відомих кристалічних сплавах.

Сплави з високим вмістом кобальту йдуть на виготовлення магнітних екранів і магнітних голівок, де важливо мати матеріал з високим опором зношенню.

Важливим класом металевих аморфів є сплави рідкоземельних елементів з перехідними металами. Вважається перспективним використання електричних і акустичних властивостей аморфів (високий і слабко залежний від температури електричний опір, слабке поглинання звуку). Ряд аморфів мають близький до нуля коефіцієнт теплового розширення. Аморфні сплави на основі заліза із 3–5 % Cr

мають високу корозійну стійкість. Гарну корозійну стійкість мають також сплави на основі нікелю.

Аморфи належать до метастабільних систем. Незрівноваженість аморфів виявляється, наприклад, при нагріванні. При температурах понад 0,5 температури плавлення в них відбуваються необоротні процеси кристалізації з виділенням великої кількості теплоти. Процес кристалізації можна перервати охолодженням, і тоді структура сплаву буде складатися з дрібних кристалітів, оточених склоподібною фазою. Тому для стабільної роботи виробів з аморфних сплавів необхідно, щоб їх температура не перевищувала деякої заданої для кожного сплаву робочої температури. При подальшому охолодженні перехід в аморфний стан не відбувається, що й відрізняє аморфи від скла.

### **3.5.2 Методи отримання аморфних металів**

Надвисокі швидкості охолодження рідкого металу для одержання аморфної структури можна реалізувати різними способами. Розроблені такі методи: катапультивання краплі на холодну пластину; розпилення струменя газом або рідиною; центрифугування краплі або струменя; вплив лазерними імпульсами на поверхню металевих сплавів зі швидким відводенням теплоти масою основного металу; конденсація пари на сильно охолоджену підкладку з температурою  $T < T_{кр}$ ; видавлювання розплаву в охолоджену рідину. Використання цих методів дозволяє отримувати стрічку різної ширини й товщини, дріт, тонкі плівки та порошки.

**Отримання стрічки.** Найбільш ефективними способами промислового виробництва аморфної стрічки є охолодження струменя рідкого металу на зовнішній (гартування на диску) або внутрішній (відцентрове гартування) поверхнях обертових барабанів, а також прокатка розплаву між холодними валками, виготовленими з матеріалів із високою теплопровідністю.

На рис. 3.15 наведені принципові схеми цих методів. Розплав, отриманий в індукційній печі, видавлюється нейтральним газом із сопла і густіє при зіткненні з поверхнею обертового охолоджуваного тіла (холодильника). У методах відцентрового гартування і гартування на диску розплав охолоджується лише з одного боку. Основною проблемою методу є одержання достатнього ступеня чистоти зовнішньої поверхні, що не стикається з холодильником. Метод прокатки розплаву дозволяє одержати гарну якість обох поверхонь стрічки, що особливо важливо для аморфних стрічок, що використовуються для виготовлення голівок магнітного запису. Для кожного методу є свої обмеження за шириною стрічок. Якщо при відцентровому гартуванні ширина стрічки становить до 5 мм, то прокаткою отримують стрічки шириною 10 мм і більше. Метод гартування на диску, для якого потрібна більш проста апаратура, дозволяє в широких межах змінювати ширину стрічки залежно від розмірів плавильних тиглів. Цей метод дозволяє виготовляти як вузькі стрічки шириною 0,1–0,2 мм, так і широкі – до 100 мм.

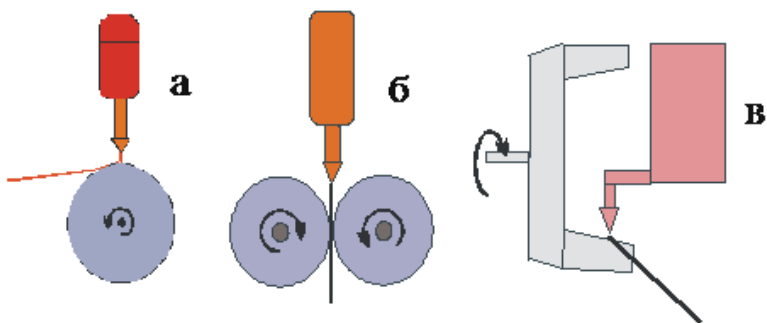


Рисунок 3.15 – Методи отримання аморфної стрічки: а) загартування на диску; б) прокатка розплаву; в) відцентрове загартовування

Тонкі шари металевих аморфів отримують методом іонно-плазмового напилювання. Іони аргону, що мають велику енергію, опромінюють поверхню мішені. Атоми речовини, що розпорошуються, залишають мішень й осаджуються на холодну підкладку. Процес виконують таким чином, щоб атоми, які залишають мішень, мали невелику кінетичну енергію. Потрапляючи на підкладку, вони прилипають до її поверхні, тобто заморожуються. Цей процес осадження атомів на холодні підкладки еквівалентний охолодженню зі швидкістю  $10^{10}$  К/с.

Для отримання тонкого аморфного дроту використовують методи швидкого охолодження при витягуванні волокон з розплаву.

### **3.6. Рідкі кристали**

Рідкі кристали – це проміжні (мезоморфні) фази, що мають одночасно властивості кристала – анізотропію і рідини – текучість. Рідкі кристали задовольняють термодинамічне поняття фази. Вони існують у визначеному температурному інтервалі, нижче за який кристалізуються в цілком упорядкований кристал, а вище «плавляться» в ізотропну рідину. Рідкі кристали є молекулярними речовинами і мають структурну впорядкованість, проміжну між кристалічною та рідинною. Фізичними властивостями рідких кристалів, унаслідок рухливості їх структури, легко керувати, і це одна з причин їх великого теоретичного й практичного значення. На сьогодні відомо більше десяти тисяч речовин, що мають рідкокристалічні властивості.

Відкриття рідкокристалічного стану належить австрійському ботаніку Ф. Рейнітцеру, який у 1888 р., нагріваючи отримані їм кристали нової речовини – холестерилбензоату, винайшов, що при температурі 418 К вони плавляться, перетворюючись у мутну в'язку рідину. При подальшо-

му нагріванні до 452 К речовина просвітлюється, стаючи прозорою і менш в'язкою. Перші дослідження цього явища проводив фізик О. Леман, якому і належить термін «рідкі кристали» (надалі з'явилися синоніми – мезофаза, анізотропні рідини та ін.). Необхідно відмітити, що ще в 1861 р. професор Львівського університету Планер опублікував статтю «Нотатка про холестерин». У цій роботі відмічалось, що холестерин хлорид при охолодженні після плавлення виявляє в падаючому світлі яскраво-фіолетовий колір, а при подальшому охолодженні знову повертається в кристалічний стан. Однак якогось значення цьому явищу Планер не надав.

У 1922 р. була запропонована класифікація рідких кристалів, що містила **нематичні, смектичні та холестеричні фази**. Зусиллями вчених різних країн, зокрема й вітчизняних, усебічно досліджувалися фізичні властивості рідких кристалів.

Так, у 30-х роках у Ленінграді група вчених на чолі з В. К. Фредеріксом і В. Н. Цветковим проводила досить ґрунтовні дослідження, у результаті яких були закладені основи фізики, фізико-хімії та електрооптики рідких кристалів. Основний електрооптичний ефект у нематиках – переоорієнтація молекул з позитивною діелектричною анізотропією в електричному полі – й у нас у країні, і за кордоном так і називається – «ефект Фредерікса», а величину, що характеризує ступінь орієнтаційного впорядкування в нематиках, називають «параметром порядку за Цветковим».

На початку 30-х років минулого століття К. Озеєн заклали основи континуальної (феноменологічної) теорії мезофази. У 1959 р. В. Майєр і А. Заупе запропонували молекулярно-статистичну теорію нематичної мезофази. Однак рідкі кристали до того часу викликали чисто академічний інтерес і не знаходили практичного застосування.

У 1963 р. у США був зареєстрований патент, де пропонувалося використовувати найважливішу властивість холестеричних кристалів – зміну кольору з температурою для візуалізації теплових полів. Інтерес до рідких кристалів помітно зріс. У 1968 р. американські вчені відкрили принципово новий шлях створення індикаторів для систем відображення інформації, що базується на використанні електрооптичних ефектів у нематичних рідких кристалах. Це викликало величезну кількість робіт і з синтезу нових мезогенних речовин, і з теорії рідкокристалічного стану, і з дослідження фізичних властивостей мезофаз, і з розробленням конкретних пристроїв, комірок, дисплеїв. За кілька років був пройдений шлях від перших індикаторів для електронних годинників до екранів з кольоровим рухомим зображенням.

У зв'язку з мізерно малим споживанням енергії рідкі кристали є поки що найбільш ефективними і практично незамінними матеріалами для малогабаритних портативних пристроїв з автономними джерелами живлення.

Установлено, що структура та властивості рідких кристалів насамперед визначаються тим, що їх молекули мають подовжену форму. Між молекулами діють два типи зв'язків: бічні й кінцеві. Бічні зв'язки приводять до паралельної орієнтації молекул, а кінцеві прагнуть зорієнтувати їх у ланцюжки. Паралельна орієнтація молекул викликає анізотропію, а слабкість молекулярної взаємодії пояснює появу текучості.

У *нематичних* (від грецького «німа» – нитка) рідких кристалах осі молекул орієнтуються паралельно одна одній, тоді як самі молекули довільно зміщені одна відносно одної (рис. 3.16). У результаті в речовині виникає лінійна орієнтація молекул. Нематики оптично одновісні й позитивні. Швидкість поширення світла паралельно оптичній осі, що збігається з напрямком осей молекул, більше швидкості

ті поширення світла перпендикулярно до осі ( $V_{\omega} > V_{\varepsilon}$ ). Звідси для показників заломлення звичайного  $n_{\omega}$  і незвичайного  $n_{\varepsilon}$  променів маємо співвідношення  $n_{\omega} < n_{\varepsilon}$ , що характеризує оптично позитивні кристали. Нематики реагують на електричні й магнітні поля. Так, в'язкість параазоксіанізола сильно змінюється при прикладанні

слабкого магнітного поля перпендикулярно до напрямку течії.

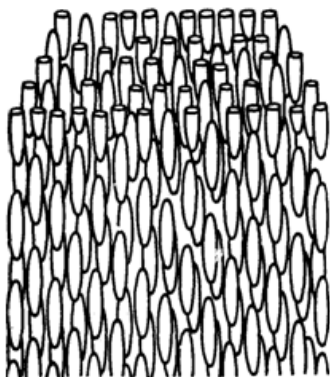


Рисунок 3.16 – Модель надмолекулярної структури нематичного рідкого кристала

У 1973 р. англійські хіміки одержали алкілціанобіфеніли, а потім й інші речовини з подібною структурою (ціанофенілциклогексани тощо). Ці речовини вдало поєднали в собі цілий ряд корисних властивостей, що обумовили їх широке практичне застосування в електрооптичних комірках. Висока анізотропія діелектричної проникності забезпечує

низьку граничну напруженість; хімічна й електрохімічна стабільність дозволяє протягом тривалого часу (роками) зберігати незмінними електрофізичні характеристики. Ряд цих речовин утворюють мезофазу при кімнатній температурі із широким температурним інтервалом існування, завдяки чому на їх основі без особливих труднощів вдається одержувати стабільні композиції з робочим інтервалом температур від 223 до 373 К і більше. Крім того, ці речовини досить прості за своєю структурою і можуть бути отримані з відносно дешевої і доступної сировини.

У *сметичних* (від грецького «смеґма» – мило) кристалах молекули не лише орієнтуються паралельно один одному, а й вибудовуються в плоскі шари товщиною в одну молекулу (рис. 3.17). Прикладом сметиків є плівка



мильної бульбашки, зовнішня і внутрішня поверхні якої смектичні шари.

У 1975 р. був відкритий ще один клас рідких кристалів – рідкокристалічні сегнетоелектрики, або хіральні смектики-С. Зараз це тип мезофаз, який найбільш широко досліджений. Якщо у смектиків-А директор (одиничний вектор, що характеризує напрям переважальної орієнтації молекул) перпендикулярний до смектичних шарів, а в смектиків-С утворює деякий кут із нормаллю до шарів (кут нахилу), то у хіральної смектики-С директор описує спіраль, вісь якої перпендикулярна до смектичних шарів (рис. 3.17). Наявність у молекул хіральної смектики-С поперечної складової дипольного моменту приводить до виникнення спонтанної поляризації.

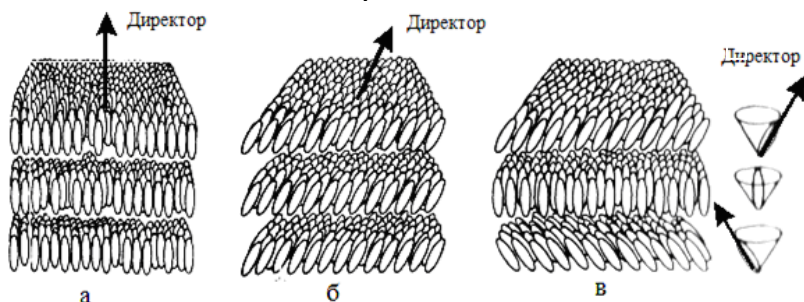


Рисунок 3.17 – Моделі надмолекулярної структури рідких кристалів: а – смектики-А; б – смектики-С; в – хіральної смектики-С

Для смектики-С також характерні різні ефекти, пов'язані з переорієнтацією молекул під впливом електричного поля. При цьому за цілим рядом параметрів (швидкодія, контраст та ін.) пристрої на смектиках-С перевершують відповідні пристрої на нематиках. Широке застосування рідкокристалічних сегнетоелектриків стримується відносною складністю отримання відповідних речовин і більш високими порівняно з нематиками вимогами до однорідності товщини комірок відображення інформації.

**Холестеричні** рідкі кристали одержали свою назву в зв'язку з тим, що багато сполук, що містять холестерин, мають рідкокристалічні фази (сам холестерин такої фази не утворює).

Холестерики мають структуру змішаного смектично-нематичного типу. Молекули розташовуються в паралельних шарах, як у смектиках, але в кожному шарі осі молекул паралельні шару за нематичним типом (рис. 3.18).

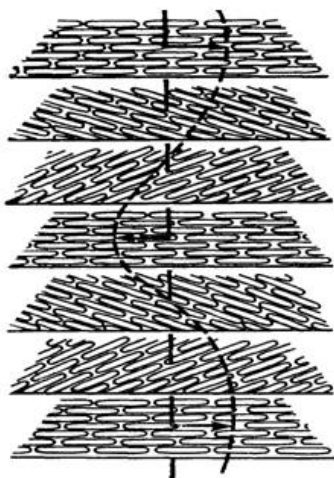


Рисунок 3.18 – Модель надмолекулярної структури холестеричного рідкого кристала

Кожен наступний шар повернутий відносно попереднього на певний кут. Причина повороту шарів пов'язана з просторовими перешкодами, обумовленими формою молекул. Молекула холестерину має здебільшого плоску будову з метильними групами  $\text{CH}_3$ , розміщеними над площиною молекули і під нею. Виступи, що утворюються, приводять до повороту осей молекул у кожному шарі відносно осей попереднього шару в середньому на  $15^\circ$ . Результуючий поворот зростає зі збільшенням числа шарів, що приводить до утворення спіральної структури з кроком  $\sim 300$  шарів.

Холестерики оптично одновісні й негативні ( $n_o > n_e$ ), тому що напрями осей молекул на відміну від нематиків і смектиків перпендикулярні до оптичної осі. Спіральна структура холестериків приводить до появи оптичної активності, тобто до обертання площини поляризації світла. Лінійно поляризоване світло, що проходить уздовж оптичної осі, перпендикулярне до молекулярних шарів, послідовно змінює напрям електричного вектора за спіраллю на

кут, пропорційний числу попередніх шарів, тобто товщині кристала. Серед звичайних кристалів значну оптичну активність має альфа-кварц, що повертає площину поляризації на  $20^0$  при проходженні світлом товщини в 1 мм. Оптична активність холестериків значно більша – вона досягає  $18000^0$ , що становить 50 повних обертів на міліметр товщини. Холестерики мають рекордно високу оптичну активність серед усіх відомих речовин.

Оптична властивість, що є загальною для трьох типів рідкокристалічних речовин, – це подвійне променезаломлення. Неполаризований промінь світла, що падає на поверхню такої речовини, розщеплюється на дві лінійно поляризовані компоненти (звичайний і незвичайний промені) зі взаємно перпендикулярними напрямками електричних векторів (площин поляризації). Швидкості поширення і коефіцієнти заломлення звичайного і незвичайного променів різні. Вони виходять із шару речовини паралельними пучками. Перевірка на подвійне променезаломлення – найбільш зручний спосіб установлення рідкокристалічного стану речовини.

Лабільність структури холестериків визначає їх фізичні властивості. Молекулярна структура холестерика досить тонко зрівноважена внутрішніми молекулярними силами, і цю рівновагу легко порушити. Будь-яке мале збурення (оптичне, теплове, електричне та ін.), що порушує слабку взаємодію між молекулами, приводить до помітної зміни фізичних властивостей холестерика, насамперед оптичних властивостей (відбивання і проходження світла, подвійне променезаломлення, оптична активність, колір).

Необхідно підкреслити, що вчені України внесли значний внесок в отримання, дослідження і застосування холестеричних рідких кристалів. Основний традиційний напрям застосування холестериків – термографія, тобто індикація температур і візуалізація теплових полів.

Найбільш наочним оптичним перетворенням у холестериках, є варіація їх кольору при невеликій зміні температури. Так, у плівці, що складається із суміші трьох холестериків, можна домогтися зміни кольору в межах усього видимого спектра при зміні температури в інтервалі 4 К. Для холестерилпаралгонату зміна всієї колірної гама спектра відбувається в інтервалі температур, що становить частку градуса. Подібні плівки можна використовувати для спостереження температурного поля на поверхні тіла людини з метою виявлення хворих органів. Наносячи холестерик на об'єкт, можна проводити, наприклад, дефектоскопію транзисторів, інтегральних схем, друкованих плат. Елемент із підвищеним виділенням теплоти буде виявлений за ділянкою іншого кольору на термограмі.

Крім контактних методів, холестерики дозволяють здійснити дистанційну термографію, коли теплове поле на поверхні рідкокристалічного термоіндикатора створюється під час поглинання теплового потоку, що випромінюється досліджуванним об'єктом. Найбільше поширення одержали методи дистанційної рідкокристалічної термографії при візуалізації інфрачервоного (ІЧ) та надвисокочастотного (НВЧ) радіовипромінювання. Холестерики знайшли застосування як фільтри, в яких можна плавно регулювати смугу пропускання, для виготовлення лазерів, що перебудовуються. Тут також використовується залежність оптичних властивостей від температури.

Розглянемо механізм зміни кольору холестерика під дією температури. Період спіральної структури холестерика – порядку довжини хвилі видимого світла. На такій періодичній структурі спостерігається селективне відбивання світла, що описується формулою Вульфа–Бреггів  $\lambda = 2d \sin \theta$ . Якщо період  $d$  дорівнює 500 нм, то під кутом  $45^\circ$  холестерик селективно відбиває світло з довжиною хвилі 700 нм (червоний колір), а під кутом  $30^\circ$  – світло з довжиною хвилі 500 нм (синій колір). При фіксованому

куті відбивання плівка холестерика здається пофарбованою в один колір. Зміна температури приводить до зміни кроку спіральної структури холестерика, отже, параметра  $d$  дифракційної ґратки.

Крім температури, ще цілий ряд зовнішніх впливів може змінювати крок спіралі холестерика. Так, за допомогою холестеричних рідких кристалів можна виявляти пари хімічних речовин в атмосфері (хеміхромія). Абсорбуючись шаром мезофази, хімічна речовина стає одним із компонентів холестеричної суміші, зрівноважена концентрація якої визначається вмістом пари в атмосфері. Відповідно змінюється і крок спіралі, тобто колір. У ряді випадків вдається виявляти наявність в атмосфері речовин у кількостях, що не перевищують  $10^{-5}$  моль/л.

Холестерики можуть слугувати датчиками  $\gamma$ -випромінювання. Під його впливом може відбуватися частковий розпад або інша зміна хімічної структури молекул речовин, що приводить до зміни кроку спіралі. На аналогічному принципі базується візуалізація УФ-променів шаром холестерика.

Для смектиків відстань між молекулярними шарами становить декілька часток нанометра. У цьому разі селективно будуть відбиватися рентгенівські промені. Відстань між шарами в хіральних нематиках вимірюється мікронами, і вони селективно відбивають випромінювання в інфрачервоній області.

### 3.7. Фазові переходи речовини

Позначимо буквами G, L, F, S відповідно газоподібний, рідкий, рідкокристалічний і твердий стани речовини. Схема звичайних фазових переходів має вигляд  $G \leftrightarrow L \leftrightarrow S$ , де стрілки вказують можливі напрями переходу.

У твердому стані поширене явище поліморфізму – алотропії. Для плутонію відомо, наприклад, 6 кристалічних

модифікацій, для води – 12. У таких випадках наведена схема має продовження:  $L \leftrightarrow S_1 \leftrightarrow S_2 \leftrightarrow \dots$ . Схема  $L \leftrightarrow F \leftrightarrow S$  (рис. 3.19) описує випадок появи рідкокристалічної фази. Подвійні стрілки показують оборотність фазового переходу (енантіотропія). Фазові переходи в капринокислому холестерині, наприклад, описуються схемою (а), у якій фігурують дві кристалічні фази, при цьому перехід  $F_2 \rightarrow S$  необоротний (здійснюється лише в одному напрямі). Це явище називається монотропією. На рис. 3.19 б, в наведені ще дві схеми можливих фазових переходів у речовинах, що утворюють мезофази.

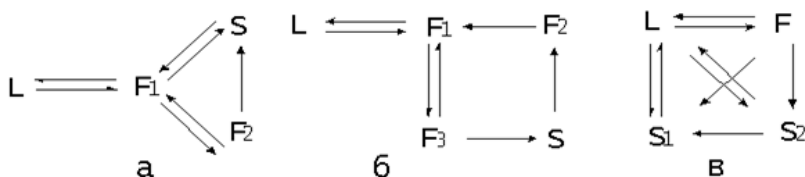


Рисунок 3.19 – Фазові перетворення: а – капринокислий холестерин; б – оцтовокислий холестерин; в – ефіранізолпараамаінокорична кислота

Рідкі кристали широко використовуються як модельні системи під час вивчення фазових переходів, а також загальних питань фізики дефектів у конденсованих середовищах.

### 3.8. Тверді розчини

#### 3.8.1. Тверді розчини заміщення і проникнення

До твердих розчинів належать такі фази, у яких співвідношення між компонентами можуть змінюватися без порушення однорідності. Рентгенографічно встановлене існування двох типів твердих розчинів – заміщення і проникнення.

Для утворення твердих розчинів заміщення необхідне (але недостатнє) виконання таких умов:

1. Наявність хімічної спорідненості атомів А і В, що визначається одним типом утворених ними хімічних зв'язків (металевий, ковалентний, іонний). Ця умова називається **валентним фактором**. Валентний фактор визначається як різниця валентності елемента А та елемента В.

2. Близькість атомних радіусів (**розмірний фактор**).

За виконання цих умов утворюються тверді розчини заміщення в широкому діапазоні концентрацій, аж до всіх можливих (необмежена розчинність). Однак для необмеженої розчинності необхідно, щоб обидва елементи утворювали ізоморфні структури. У протилежному разі неможливий плавний перехід від структури, властивої атомам А, до структури, властивої атомам В.

Велику схильність до утворення твердих розчинів заміщення виявляють метали. Наприклад, системи Cu-Ni, Fe-Cr, Pt-Au Ti-Zr мають необмежену розчинність. Елементи з ковалентним зв'язком також можуть утворювати необмежені розчини заміщення. Наприклад, Si-Ge, As-Sb, As-Vi, Se-Te. Але більшість бінарних систем мають обмежену розчинність.

Тверді розчини проникнення утворюють різнорідні елементи. У щільно упакованих структурах атоми проникнення займають октаедричні пустоти, радіус яких становить 0,41 радіуса атома матриці. Тому в ці пустоти проникають елементи з невеликими радіусами, такі як С, О, N. Вони утворюють важливий клас сполук – оксиди, карбіди, нітриди з перехідними металами. Ці фази проникнення мають ряд цікавих механічних, електричних, надпровідних властивостей.

Для визначення типу твердого розчину порівнюють результати вимірювань густини піктометричним та рентгенографічним способами.

Рентгенографічна густина визначається за такою формулою:

$$\rho_x = \frac{ZAm_h}{a^3},$$

де  $Z$  – число атомів у елементарній комірці;  $A$  – середня атомна вага;  $m_h$  – маса атома водню;  $a$  – довжина ребра елементарної комірки.

### 3.8.2. Вплив валентного фактора

Розглянемо роль валентного фактора у твердих розчинах заміщення на прикладі сплавів міді з елементами В підгрупи періодичної системи елементів з різною валентністю, розташованих, як і мідь, у 4 періоді. У 1В-підгрупі поряд із Cu розміщені Ag і Au. Для пар цих металів валентний фактор дорівнює 0. Дійсно, системи мідь–золото, срібло–золото – це необмежені тверді розчини. Однак сплави мідьсрібло утворюють евтектику з дуже малою розчинністю компонентів. Це вказує на обмеженість валентного критерію.

Якщо простежити сплави міді з елементами того самого періоду – Zn (валентність  $v = 2$ ), Ga ( $v = 3$ ), Ge ( $v = 4$ ), As ( $v = 5$ ), то внаслідок відмінності структури цих чистих елементів, з міддю вони не можуть утворювати безперервні тверді розчини. В таких сплавах утворюються обмежені тверді розчини в  $\alpha$ -фазі (із ГЦК-граткою). Так, гранична розчинність цинку в міді 38 ат. %, а для сплавів міді з Ga, Ge і As розчинність зменшується в 2, 3 і 4 рази, тобто обернено пропорційно валентному фактору.

Зі збільшенням концентрації другого елемента в сплаві електронна концентрація (кількість вільних електронів, що припадає на один атом) зростає до 2 у сплавах з Zn, до 3 з Ga та ін. Гранична розчинність в  $\alpha$ -фазі визначається концентрацією електронів, що дорівнює 1,36. Далі ГЦК-структура стає нестійкою. З'являється нова стійка структура  $\beta$ -Cu-Zn (ОЦК) з більш високим значенням



критичної електронної концентрації, що дорівнює 1,5. Юм-Розері показав, що при певних електронних концентраціях також утворюються:  $\gamma$ -фаза з гігантським кубічним об'ємом (52 атоми);  $\varepsilon$ -фаза з ГЦУ-упаковкою і  $\eta$ -фаза – багатий цинком твердий розчин. Ці фази існують у багатьох інших системах, що складаються з металів першого і другого періодів, наприклад Ag-Cd, Ag-Zn, Au-Zn, Mn-Zn, Cu-Sn.

Електронна концентрація для певної фази однакова для всіх систем. Електронна концентрація в стійкій  $\gamma$ -фазі дорівнює 21/13, що відповідає таким сполукам, як  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$  або  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ . Електронна концентрація для  $\varepsilon$ -фази становить 7/4, як, наприклад, у  $\text{CuZn}_3$  або  $\text{Ag}_5\text{Al}_3$ . Розглянуті фази одержали назву «електронні сполуки», або фази Юм-Розері.

Пояснення особливих значень електронних концентрацій, за яких відбувається перебудова структури, було дано Джонсом (1931 р.) на підставі уявлень про зони Брилюєна в рамках електронної теорії.

### 3.8.3. Розмірний фактор

Розмірний фактор визначається відносною різницею атомних радіусів елементів:

$$\varepsilon = (R_A - R_B) / R_A.$$

Як показує досвід, для утворення необмежених твердих розчинів розмірний фактор не повинен перевищувати 15 %. Зі збільшенням розмірного фактора збільшуються локальні деформації і напруження в кристалічній ґратці навколо атома домішки. Чим більший розмірний фактор, тим менша розчинність елемента. Залежно від знака розмірного фактора у сплавах заміщення збільшується або зменшується параметр кристалічної ґратки.

## РОЗДІЛ 4 ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ

### 4.1. Розвиток уявлень про дефекти кристалів

Багатотікова практика виготовлення та застосування металевих та напівпровідникових виробів дала розуміння того, що саме мікроскопічна будова матеріалів визначає їх властивості. Наприкінці першої половини 19-го століття російським металургом П. П. Аносовим були зроблені перші спроби вивчення мікроструктури сталей за допомогою оптичного мікроскопа.

Біля джерел науки про дефекти кристалічної будови стояли такі видатні вчені, як Я. І. Френкель, А. Ф. Йоффе, В. Вольтерра, Дж. І. Тейлор та ін. Саме Френкель разом із Йоффе ввели в 1926 р. у фізику поняття «вакансія» і пізніше (через 10 років) першими розглянули деякі статистичні та термодинамічні властивості точкових дефектів, назвавши їх дірками (сучасний термін «вакансії») і дисоційованими атомами або іонами (міжвузловими атомами). Теоретична праця Я. І. Френкеля і Т. А. Конторової (1937 р.) відіграла важливу роль у розвитку уявлень про дислокації (як це не парадоксально, незважаючи на те, що в ній дислокації навіть не згадуються). Тут потрібно зазначити, що розвиток теорії дислокацій нерозривно пов'язаний з розглядом і спробами пояснити механізм пластичної деформації.

Математичне визначення дислокацій у суцільному середовищі вперше було дано ще у 1907 році італійським математиком і механіком В. Вольтерра. Відповідно до його праць, дислокації є особливим видом напруженого стану деформованого тіла. Застосування уявлень про дислокації до процесу пластичної деформації вперше було здійснене в працях Л. Прандтля і У. Долінгера на початку 30-х років.

Однак вирішальне значення для прийняття дислокаційних уявлень відіграли праці відомого англійського вченого, фізика і механіка Дж. І. Тейлора, англійського фізика Е. Орована та італійського фізика М. Поляні, опубліковані в 1934 році. При цьому найбільшій увазі заслуговує праця Тейлора, у якій була зроблена спроба кількісного розрахунку критичного напруження сколу, і форми кривої зміцнення.

Перші експериментальні докази наявності у кристалах точкових дефектів були отримані американським вченим Е. В. Мюллером, а наявність дислокацій – радянськими вченими І. В. Обраїмовим, Л. В. Шубніковим і Г. Г. Лемлейном. Найбільш вражаючі зображення дислокацій були отримані одним із засновників методики електронної мікроскопії П. В. Хіршем у 1956 році. У наш час іонні та тунельні мікроскопи дозволяють «бачити» як окремі вакансії, так і ядра дислокацій.

На основі теорії дислокацій сьогодні розглядаються питання міцності й пластичності матеріалів, кристалізації з розплаву, фазові та структурні перетворення у твердому стані та багато інших проблем сучасного матеріалознавства. Останніми роками, у зв'язку з розвитком нанотехнологій особливо актуальним стає питання про керування властивостями матеріалів за допомогою створення спеціальних дефектних структур.

## **4.2. Види точкових дефектів**

До точкових дефектів відносять вакансії, міжвузлові атоми, атоми домішок, розчинені за способом заміщення або проникнення.

Вакансія утворюється, коли атом залишає своє місце у вузлі кристалічної ґратки. Міжвузловий атом – це власний

атом, що впроваджений між атомами, розташований у вузлах кристалічної ґратки.

Якщо вакансії та атоми заміщення можуть знаходитись у будь-яких вузлах ґратки матеріалу, то міжвузлові та домішкові атоми проникнення можуть розміщуватися переважно в таких місцях (порожнинах), де для них існує більше вільного простору. Розміри та розміщення цих порожнин можна визначити, якщо розглядати атоми як тверді сфери.

У ГЦК-структурі, де коефіцієнт компактності становить 0,741, майже 1/4 простору, зайнятого кристалом, припадає на порожнини між кулями. Існують два типи таких порожнин. Перший розташований між чотирма кулями: у лунці, утвореній трьома кулями одного шару, знаходиться куля наступного шару, відповідно ця лунка немовби прикрита цією кулею (рис. 4.1 б). Центри цих чотирьох куль утворюють тетраедр, тому порожнина називається *тетраедричною*. В тетраедричну порожнину можна вписати сферу радіусом  $0,22 r$ , де  $r$  – радіус атомів-куль. На рис. 4.1 в, г хрестиками показане розміщення тетраедричних порожнин. Вони лежать на просторових діагоналях куба на відстанях від вершин елементарної комірки, що дорівнюють одній чверті довжини діагоналі.

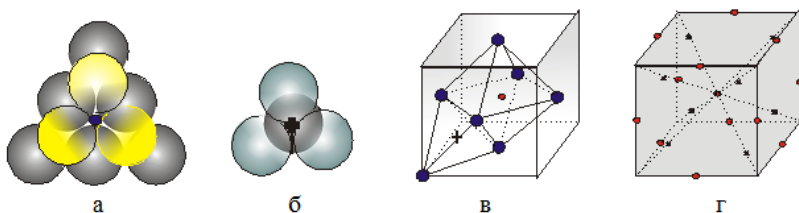


Рисунок 4.1 – Октаедрична (а) і тетраедрична (б) порожнини в щільній упакувці і їх положення у ГЦК-ґратках (в, г):

+ – тетраедричні , • – октаедричні

Друга за типом порожнина розміщена між шістьма дотичними кулями: три кулі в одному шарі знаходяться над трьома кулями іншого шару так, що лунки двох шарів утворюють одну велику порожнину (рис. 4.1 а). Центри цих шести куль розміщені по вершинах октаедра, і тому порожнина між ними називається *октаедричною*. В октаедричну порожнину можна вписати сферу радіусом  $0,41 r$ . Розташування октаедричних порожнин на рис. 4.1 в, г показані точками. Одна така точка знаходиться в центрі елементарної комірки, а інші – посередині ребер. Усі порожнини структурно еквівалентні, тому що атоми в центрах граней структурно еквівалентні атомам біля вершин елементарних комірок. На кожен атом ГЦК-гратки припадають дві тетраедричні та одна октаедрична порожнини.

У гексагональній щільно упакованій (ГЩУ)-структурі, як і в ГЦК, на кожен атом припадають дві тетраедричні та одна октаедрична порожнини, у які можна вписати сфери радіусом  $0,22 r$  і  $0,41 r$  відповідно. Коефіцієнт компактності ГЩУ-гратки також дорівнює  $0,7405$  (ці значення характеризують гратку із співвідношенням осей  $c/a = 1,633$ ).

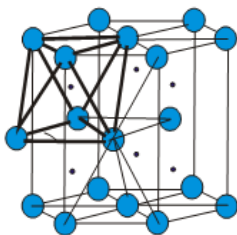
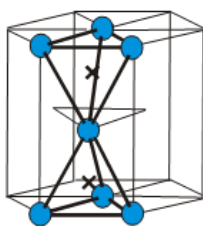


Рисунок 4.2 – Октаедричні (+) і тетраедричні (●) порожнини у ГЩУ-структурі

Тетраедрична порожнина знаходиться між трьома атомами базисної площини та одним атомом усередині об'єму гексагональної призми, а октаедрична – між трьома атомами базисної площини і трьома атомами всередині об'єму гексагональної призми (рис. 4.2).

Тетраедрична порожнина знаходиться між трьома атомами базисної площини та одним атомом усередині об'єму гексагональної призми, а октаедрична – між трьома атомами базисної площини і трьома атомами всередині об'єму гексагональної призми (рис. 4.2).

Об'ємцентрична кубічна ґратка (ОЦК) не належить до щільно упакованих; коефіцієнт компактності тут дорівнює 0,68. У зв'язку з цим на перший погляд здається, що порожнини в такій структурі повинні мати більші розміри, ніж у ГЦК- і ГЦУ-ґратках. Насправді ж у цьому разі спостерігається прямо протилежна картина. На рис. 4.3 в показана елементарна комірка ОЦК-структури з октаедричними і тетраедричними порожнинами. Точка в центрі правої бічної грані відмічає положення октаедричної порожнини, що оточена чотирма атомами по вершинах цієї грані (на відстані  $a\sqrt{2}/2 = 0,71a$ ) і двома атомами, що центрують об'єми двох сусідніх комірок (на відстані  $0,5a$  від центра порожнини). Більш детально октаедричне оточення з  $(4 + 2)$  атомів показано на рис. 4.3 а.

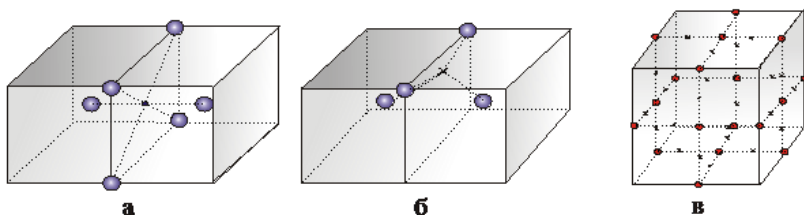


Рисунок 4.3 – Октаедрична (а) і тетраедрична (б) порожнини в ОЦК-структурі і їх положення в елементарній комірці: + – тетраедричні, ● – октаедричні

Таким чином, октаедрична порожнина в ОЦК-ґратці явно незрівноважена. Вона досить невелика, тому що атоми, які знаходяться в центрі об'ємів двох сусідніх елементарних комірок, сильно виступають один назустріч іншому в напрямі до грані. В октаедричну порожнину можна вписати кулю радіусом лише  $0,154r$ .

Октаедричні порожнини в середині ребер елементарної комірки структурно еквівалентні порожнинам у центрі граней, тому що атоми біля вершин куба структурно еквівалентні атомам у центрі об'єму елементарних комірок

(атоми у центрі об'єму комірок «однієї» ґратки є атомами у вершинах кубічних комірок «іншої» такої самої ґратки, що зміщена відносно першої на половину просторової діагоналі куба).

На рис. 4.3 б тетраедрична порожнина оточена чотирма атомами: двома на ребрі куба і двома в центрі об'єму суміжних комірок, тобто також на ребрі кубічної комірки «зміщених» ґраток. Ці пари атомів розміщені на взаємно перпендикулярних прямих. Тетраедрична порожнина в ОЦК-структурі більша, ніж октаедрична (на відміну від ГЦК- і ГЦУ-ґраток); у ній можна розташувати кулю радіусом  $0,291 r$ . Але це все одно менше, ніж розмір октаедричних порожнин у гранично щільних упаковках.

На кожен атом в ОЦК-структурі припадає три октаедричні та шість тетраедричних порожнин.

Якщо у порожнину кристалічної ґратки потрапляє атом, розмір якого перевищує її розмір, то цей атом повинен розсунути сусідні. При цьому навколо тетраедричної порожнини відразу зміщуються чотири атоми в напрямках досить щільної упаковки, що викликає значну зміну перекриття електронних хмар.

Навколо октаедричної порожнини при розміщені у ній атома зміщуються два атоми вздовж ребра куба, тобто вздовж напрямку з малою щільністю упаковки атомів. Тому домішкові атоми проникнення в ОЦК-ґратках можуть легко розміщуватися в менших за розміром октаедричних порожнинах. Так розміщуються, наприклад, атоми вуглецю в ґратці  $\alpha$ -заліза. У молібдені ж атоми вуглецю займають тетраедричні порожнини. Отже, два типи порожнин у ОЦК-ґратках не дуже різняться між собою за енергією впроваджених атомів.

Міжвузловий атом основного металу, що розміщується в центрі найбільшої порожнини кристалічної ґратки, повинен викликати дуже сильні зміщення сусідніх атомів. Напри-

клад, у ГЦК-структурі в октаедричну порожнину вписується, як зазначалося раніше, сфера радіусом лише  $0,41r$ . Розрахунки показують, що замість поодинокого міжвузлового атома, що знаходиться в октаедричній порожнині в ГЦК-гратках, енергетично більш вигідна стабільна конфігурація із двох міжвузлових атомів. Ця конфігурація називається **розщепленням за напрямом  $\langle 100 \rangle$** , або **гантеллю  $\langle 100 \rangle$** . Замість атома, що повинен розміщуватися в центрі граней двох суміжних комірок, тобто у вузлі, знаходяться два міжвузлові атоми за напрямом  $\langle 100 \rangle$ : атом у центрі грані немовби розщепився на два міжвузлові атоми, утворивши гантель. Потрібно підкреслити, що надлишковим, «зайвим» тут є один атом, а не два на кінцях гантелі. Проникнення одного атома в міжвузловину викликало зміщення сусіднього з вузла кристалічної гратки. У цьому вузлі утворюється центр гантельної конфігурації – середина відстані між двома зміщеними атомами.

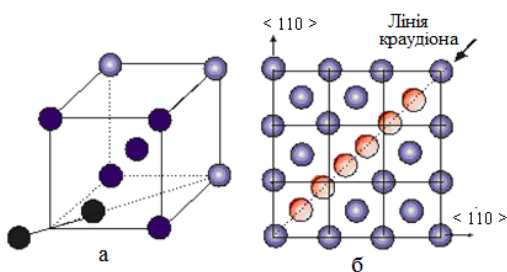


Рисунок 4.4 – Гантель  $\langle 110 \rangle$  в ОЦК-гратці (а) і краудіон  $\langle 110 \rangle$  в ГЦК-гратці (б)

В ОЦК-структурі найбільш стійка порівняно з одиночним міжвузловим атомом гантель  $\langle 110 \rangle$ : атом біля вершини елементарної комірки немовби «розщеплюється» на два атоми вздовж напрямку  $\langle 110 \rangle$  (рис. 4.4 а). Існування гантелей як основних конфігурацій міжвузлових атомів і кристалографічна орієнтація їх осей експериментально встановлені під час вивчення дифузійного розсіювання рентгєнівських променів.

Зайвий атом може створити також ущільнений ланцюжок атомів – **краудіон** (рис. 4.4 б). У краудіоні ланцюжок з



( $n+1$ ) атомів вміщується на відрізок, де в нормальному положенні повинні були б знаходитися  $n$  атомів (шість замість п'яти на рис. 4.4 б).

### 4.3. Спотворення ґратки навколо точкових дефектів

Навколо порожнього вузла або міжвузлового атома кристалічна ґратка спотворюється. Точковий дефект можна розглядати в першому наближенні як центр стискання або розтягнення в пружному середовищі. Напруження і деформація навколо такого центра зменшуються обернено пропорційно третьому ступеню відстані від нього. Помітні зміщення спостерігаються лише на відстані одного-двох атомних діаметрів від центра дефекту. Ця область називається *ядром дефекту*.

Розрахунковими методами на основі сил міжатомної взаємодії показано, що в ГЦК-ґратках навколо вакансії найближчі сусіди зміщені вбік вакансії. Другий шар атомів

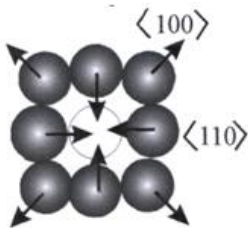


Рисунок 4.5 – Зміщення атомів навколо вакансії у ГЦК-ґратці

зміщений у напрямку від вакансії. На рис. 4.5 показане розташування атомів у площині куба  $\{100\}$  навколо вакансії (пунктирне коло) у центрі грані кубічного об'єму (атоми не зміщені, тому що місце майбутньої вакансії поки що заповнене). Атоми першого шару знаходяться відносно вакантного вузла у напрямках  $\langle 110 \rangle$ , а атоми другого шару – у напрямках  $\langle 100 \rangle$ . Напрями зміщення атомів обох шарів зазначені стрілками. Таким чином, у різних напрямках зміщення мають різний знак і різну величину.

У ГЦК-структурі розрахункова величина зміщення атомів першої координаційної сфери, що спрямована

вбік вакансії, становить близько 2 % міжатомної відстані, а величина зміщення в протилежному напрямку атомів другої координаційної сфери на порядок менша. Розрахунки показують, що ці зміщення в ОЦК-гратках у кілька разів більші, але все одно не перевищують 10 % міжатомної відстані.

У чисто іонних кристалах навколо вакансій найближчі сусіди зміщені назовні, тому що всі вони мають заряд одного знака. Справа у тому що на місці вакансії раніше знаходився іон із зарядом іншого знака, що притягував своїх сусідів. Наприклад, вакансія негативного іона несе позитивний ефективний заряд і відштовхує своїх найближчих позитивно заряджених сусідів.

Із наведених даних бачимо, що навколо вакансій зміщення сусідніх атомів дуже невеликі й становлять частки міжатомної відстані. Звісно, що навколо міжвузлового атома в щільній упаковці зміщення сусідів більші, ніж навколо вакансій. Швидке загасання атомних зміщень при віддаленні від точкового дефекту означає, що міжатомні сили є силами близькодії, які різко зменшуються при збільшенні відстані. Оскільки вакансія прагне стягнути кристалічну гратку матеріалу до себе, то її варто розглядати як центр всебічного розтягнення. Міжвузловий атом – це центр напруги стискання.

#### **4.4. Термодинаміка точкових дефектів**

Точкові дефекти підвищують енергію кристала, тому що на утворення кожного дефекту витрачена певна енергія. Основна частка енергії утворення точкового дефекту пов'язана з порушенням періодичності атомної структури і сил зв'язку між атомами. Так, точковий дефект у металі взаємодіє з усім електронним газом. Відділення позитивного іона з вузла аналогічне внесенню точкового від'ємного

заряду; від цього заряду відштовхуються електрони провідності, що викликає підвищення їх енергії. Теоретичні розрахунки показують, що енергія утворення вакансії в металах становить приблизно 1 еВ, а міжвузлових атомів – 3–4 еВ.

Незважаючи на збільшення внутрішньої енергії під час утворення вакансій і міжвузлових атомів, кристал у зрівноваженому стані має певну кількість точкових дефектів. Це пов'язано з тим, що зрівноважений стан характеризується не мінімумом внутрішньої, а мінімумом вільної енергії  $F = U - TS$ . Під час утворення точкових дефектів зростає внутрішня енергія кристала  $U$ , але одночасно через зростання ентропії збільшується зв'язана енергія  $TS$ . При певній, характерній для даної температури концентрації точкових дефектів, зростання ентропійного члена  $TS$  перекидає збільшення внутрішньої енергії системи, і вільна енергія системи виявляється зниженою через наявність дефектів.

Одержимо формулу для розрахунку зрівноваженої концентрації вакансій. Для цього необхідно мінімізувати вільну енергію щодо числа вакансій. При введенні вакансій у кристал вільна енергія змінюється на величину

$$\Delta F = \Delta U - TS . \quad (4.1)$$

Позначимо енергію утворення однієї вакансії через  $E_0$ . За умови, що вакансії не взаємодіють, і  $E_0$  не залежить від  $n$ , загальне збільшення внутрішньої енергії кристала під час утворення у ньому  $n$  вакансій буде  $\Delta U = nE_0$ .

При введенні вакансій у кристал збільшення ентропії  $\Delta S$  складається з двох складових – конфігураційної і коливальної ентропій. Точкові дефекти значно збільшують конфігураційну ентропію кристала. Якщо ідеальний кристал складається з  $N$  однакових атомів, то для нього характерна

лише одна структурна конфігурація; якщо атоми поміняти місцями, то нічого не зміниться, оскільки атоми одного сорту розрізнити неможливо. Замінивши всього лише один атом на вакансію, ми збільшуємо число можливих структурних конфігурацій з 1 до  $N$  (вакансія може знаходитися в кожному з  $N$  вузлів кристалічної ґратки). При збільшенні числа вакансій різко зростає число можливих способів їх розміщення по вузлах кристалічної ґратки. За наявності  $N$  вузлів і  $n$  вакансій число способів їх розміщення (число структурних конфігурацій) дорівнює  $N!/(N-n)! \cdot n!$ . Через вакансії конфігураційна ентропія, що має назву також ентропії зміщення, зростає на

$$\Delta S_{\text{зм}} = k \ln \left[ \frac{N!}{(N-n)! n!} \right]. \quad (4.2)$$

Поблизу точкових дефектів частота коливань атомів виявляється зміненою. Наприклад, навколо вакансії атоми-сусіди зв'язані менш жорстко, пружні модулі локально знижені й частота коливань атомів, що оточують вакансію, нижча. У результаті збільшується число ймовірних мікростанів й ентропія додатково зростає. Позначимо коливальну ентропію під час утворення однієї вакансії через  $S_0$ . При введенні  $n$  вакансій у кристал коливальна ентропія збільшується на  $nS_0$ .

Таким чином, під час утворення  $n$  вакансій загальне збільшення ентропії становить  $\Delta S = \Delta S_{\text{см}} + nS_0$ :

$$\Delta S = k \ln \left[ \frac{N!}{(N-n)! n!} \right] + nS_0 \quad (4.3)$$

Звідси зміна вільної енергії дорівнює

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = nE_0 - T \left\{ k \ln \left[ \frac{N!}{(N-n)! n!} \right] + nS_0 \right\}. \quad (4.4)$$

Щоб позбутися факторіалів, використаємо формулу Стірлінга  $\ln x! = x \ln x - x$  (співвідношення працює при великих значеннях  $x$ ).

Тоді

$$\Delta F = nF_0 - kT \{ N \ln N - (N - n) \ln(N - n) - n \ln n \} - nTS_0. \quad (4.5)$$

Тепер для виконання умови мінімізації вільної енергії прирівняємо до нуля першу похідну від  $\Delta F$  за  $n$ :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial n} = E_0 - kT \ln \left[ \frac{(N - n)}{n} \right] - TS_0 = 0. \quad (4.6)$$

Звідси одержимо

$$\frac{n}{(N - n)} = e^{\frac{S_0}{k}} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}}. \quad (4.7)$$

Оскільки  $N \gg n$ , можна написати

$$\frac{n}{N} = C_v = e^{\frac{S_0}{k}} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}}, \quad (4.8)$$

де  $C_v$  позначає зрівноважену концентрацію дефектів (атомну частку вакансій).

У ГЦК-металах відношення  $S_0/k$  близьке до одиниці. Тому багато оцінювальних розрахунків рівноваженої концентрації вакансій можна вести за спрощеною формулою, нехтуючи коливальною ентропією:

$$C_v = e^{-\frac{E_0}{kT}}. \quad (4.9)$$

Ця формула показує, що реальна концентрація вакансій повинна сильно залежати від температури. Наприклад, якщо прийняти що енергія утворення вакансії становить 1,1 еВ, то

одержимо такі значення концентрації вакансій у матеріалі:  $10^{-19}$  ( $T = 300$  K);  $10^{-8}$  ( $T = 700$  K);  $10^{-5}$  ( $T = 1100$  K);  $10^{-4}$  ( $T = 1350$  K).

Той самий висновок і кінцеві формули справедливі й для міжвузлових атомів. Розрахунок зрівноваженої концентрації вакансій (міжвузлових атомів) можна провести, лише знаючи величину енергії утворення дефекту. Розрахувати теоретично цю величину досить важко, тому при розрахунку концентрації точкових дефектів доводиться задовольнятися лише наближеними оцінками. Вони дають дуже важливу інформацію про точкові дефекти. Наприклад, у щільних упаковках енергія утворення вакансій у кілька разів менша за енергію утворення міжвузлових атомів. Оскільки енергія утворення дефекту входить у показник ступеня формули (4.9), то навіть незначне розходження в  $E_0$  обумовлює величезну різницю в концентрації вакансій і міжвузлових атомів.

У щільних упаковках, характерних для більшості металів, вакансії є основними власними точковими дефектами в умовах термодинамічної рівноваги.

Енергію утворення вакансії  $E_0$  можна приблизно оцінити, виходячи з емпіричного співвідношення між  $E_0$  і  $E_d$  – енергії активації самодифузії, що визначає температурну залежність коефіцієнта дифузії  $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$ .

У ГЦК-металах  $E_0 = 0,5\text{--}0,6 E_d$ , в ОЦК металах  $E_0 = 0,55\text{--}0,65 E_d$ .

Енергія активації самодифузії приблизно пропорційна температурі плавлення металів. Відомо емпіричне співвідношення  $E_d/T_{пл} = 150$  Дж/моль·К. З урахуванням цього можна зробити висновок, що при великій різниці в точках плавлення більш високу енергію утворення вакансій варто очікувати у більш тугоплавкого металу. Це і зрозуміло – значна різниця в температурах плавлення означає розбіжність у величині сил міжатомного зв'язку, а видалення атома з

вузла ґратки вимагає повного або часткового розриву між-атомних зв'язків.

## 4.5. Міграція точкових дефектів

### 4.5.1. Міграція вакансій

Атоми, що знаходяться у коливальному русі, безупинно обмінюються енергією. Через хаотичність теплового руху енергія нерівномірно розподілена між різними атомами. У певний момент атом може одержати від сусідів такий надлишок енергії, що він займе сусіднє положення у кристалічній ґратці, якщо воно вільне. Так здійснюється міграція (переміщення) вакансій в об'ємі кристалів. Якщо один з

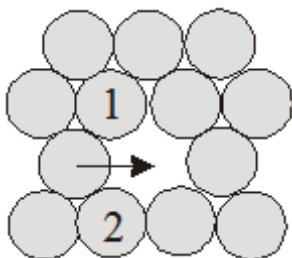


Рисунок 4.6 – Переміщення атома на вакантне місце

атомів, що оточують вакансію, переміститься у вакантний вузол, то вакансія відповідно переміститься на його місце. Послідовні елементарні акти переміщення визначеної вакансії здійснюються різними атомами. На рис. 4.6 показано, що в шарі щільно упакованих куль (атомів) для переміщення однієї з куль у вакантне місце вона повинна дещо розсунути кулі 1 і 2 (або повинна стиснутися сама). У ГЦК-ґратках для переміщення атома з центра передньої грані у вакантний вузол, що знаходиться у центрі бічної грані, необхідно трішки розсунути чотири інші атоми, показаних на рис. 4.7 темними кружечками і які є спільними сусідами, що рівновіддалені від вакантного вузла. Отже, у ГЦК-ґратках «протискування» між чотирма сусідами необхідне для переходу кожного з атомів у вакантний вузол. Отже, для переходу з положення у вузлі, де енергія атома мінімальна, у сусідній

вакантний вузол, де енергія також мінімальна, атом повинен пройти через стан із підвищеною потенціальною енергією, перебороти енергетичний бар'єр (рис. 4.8). Для цього атому і необхідно одержати від сусідів надлишок енергії, яку він втрачає, «протискуючись» у своє нове положення. Висота енергетичного бар'єра  $E_M$  (рис. 4.8) називається **енергією міграції вакансії**, а точніше – **енергією активації міграції вакансії**. При пересуванні атома у вакантний вузол зміщення сусідніх атомів невелике, тому й енергія міграції вакансії відносно невелика.

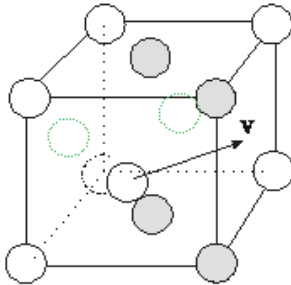


Рисунок 4.7 – Переміщення атома у вакантний вузол (v) у ГЦК-гратці



Рисунок 4.8 – Зміна енергії атома при переміщенні його у вакантний вузол

У ГЦК-металах перевальне положення, що відповідає максимуму вільної енергії, є серединою шляху при зсуві атома, що рухається до вакансії. Частота перескоків дефекту в нове положення визначається як

$$v = v_0 \ell^{\frac{S_M}{k}} \ell^{\frac{-E_M}{kT}} \quad (4.10)$$

де  $v_0$  – частота коливань у напрямі точки перевалу, тобто частота спроб переходу в сусідній вузол ( $10^{13} \text{ c}^{-1}$ );  $S_M$  і  $E_M$  – ентропія та енергія активації міграції вакансії.



У разі, коли вакансійний механізм дифузії – головний, коефіцієнт самодифузії пропорційний концентрації і рухливості вакансій, а енергія активації самодифузії  $E_d$  дорівнює сумі енергій утворення і міграції вакансій:  $E_d = E_0 + E_m$  (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Енергетичні характеристики вакансій (експериментальні дані)

Метал	$E_0$ , eВ	$E_m$ , eВ	$E_0 + E_m$ , eВ	$E_d$ , eВ
ГЦК-гратка				
Au	0,95	0,83	1,78	1,76
Ag	1,13	0,66	1,79	1,76
Cu	1,28	0,71	1,99	2,07
Al	0,67	0,62	1,29	1,28
Nt	1,51	1,43	2,94	2,90
ОЦК-гратка				
W	3,60	1,70	5,30	5,70
Mo	3,20	1,30	4,50	4,50

#### 4.5.2. Міграція міжвузлових атомів

Механізм міграції гантельної конфігурації міжвузлового атома з вихідного положення 1 – 2 у нове положення 5 – 6 показаний на рис. 4.9. У міграції гантелі в сусіднє положення беруть участь три атоми: атоми 1 і 2 вихідної гантельної конфігурації та атом із нормального положення у вузлі 3. Гантельний атом 1 зміщується в найближчий вузол 4, а атоми 2 і 3 – у положення 5 і 6, що властиві для нової гантелі. При цьому вісь гантелі  $\langle 100 \rangle$  ГЦК-гратки повертається на  $90^\circ$ .

Краудіонна конфігурація міжвузлового атома повинна легко пересуватися вздовж осі краудіону шляхом естафетних переміщень атомів.

Розрахунки показали, що енергія активації міграції гантелі в ГЦК металах за механізмом, зображеним на рис. 4.9, становить близько 0,1 еВ. Експериментальні значення енергії знаходяться в інтервалі від 0,01 еВ (Pb) до 0,15 еВ (Ni). Ці величини набагато менші за енергію активації міграції

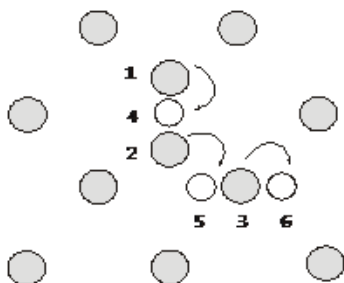


Рисунок 4.9 – Міграція гантелі  $\langle 100 \rangle$  в ГЦК-гратках

вакансій. Це справедливо і для ОЦК металів. Потрібно підкреслити, що гантелі дуже рухливі навіть при температурах нижчих за 100 К, коли рухливість вакансій значно зменшена. Але це зовсім не означає, що в процесах самодифузії основним є механізм міграції міжвузлових атомів. Через високу енергію утворення міжвузлових атомів їх зрівноважена концентрація дуже мала порівняно зі зрівноваженою концентрацією вакансій, що і відіграє головну роль у процесах самодифузії, особливо при температурах вищих за кімнатну.

### 4.5.3. Міграція домішкових атомів

Атоми домішок заміщення мігрують за допомогою *вакансійного механізму* так само, як і атоми основного металу, але відповідні елементарні акти міграції відбуваються в цьому разі значно рідше, тому що ймовірність перебування вакансії поруч із атомом домішки менша, ніж ймовірність перебування вакансії поруч із атомом основного металу.

Маленькі за розміром атоми домішок проникнення на відміну від великих міжвузлових атомів можуть інтенсивно мігрувати в кристалічних гратках, тому що при їх переміщенні з однієї порожнини в сусідню потрібно, щоб

атоми, які заважають цьому процесу, розсунулися лише трішки. Особливо легко мігрують маленькі атоми домішок проникнення в ОЦК-гратках, тому що тут октаедричні й тетраедричні порожнини несильно різняться між собою за енергією проникнення атомів. Саме тому дифузія домішок проникнення тут іде швидко. Атоми можуть безупинно переходити з порожнини одного типу в сусідню порожнину іншого типу, у той час як у ГЦК-гратах одна октаедрична порожнина відділена від іншої октаедричної порожнини площиною із щільною упаковкою атомів.

Упрованжені атоми домішок можуть дифундувати міжвузлями швидше, ніж атоми основного металу, що переміщуються за допомогою вакансійного механізму. Це пов'язано з тим, що біля кожного впроваженого атома завжди є кілька порожнин, куди він може переміститись, атому ж основного металу для дифузії необхідно щоразу чекати, коли поруч із ним виявиться вакансія. Саме тому, наприклад, атоми заліза дифундують у сталі набагато повільніше атомів вуглецю, що мігрує міжвузлями.

#### **4.5.4. Джерела і стоки точкових дефектів**

Вакансії утворюються внаслідок флуктуацій енергії під час хаотичного теплового руху атомів, при пластичній деформації, при ядерному опроміненні металів, а також під час інших процесів.

Теплові вакансії утворюються за механізмом Шоткі (рис. 4.10). Атом поверхневого шару, одержуючи надлишок енергії від сусідів, випаровується з кристала або, що ще легше, переходить в адсорбований шар. На місце, де був атом поверхневого шару, переходить сусідній атом із більш глибокого шару і т. д. Так утворюється вакансія, що переміщується всередину кристала. Джерелом теплових вакансій є, таким чином, вільні поверхні кристала, а також порожнини й тріщини всередині нього, межі зерен і дисло-

кації. При пластичній деформації рух дислокацій з порогами приводить до утворення незрівноваженого надлишку вакансій. Вакансії можуть утворюватися також при анігіляції крайових дислокацій протилежного знака.

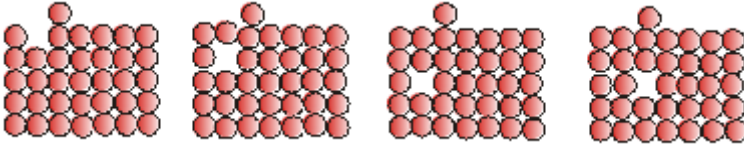


Рисунок 4.10 – Утворення вакансії за механізмом Шоткі

При опроміненні металів частинками з великою енергією атоми вибиваються з вузлів ґратки, внаслідок чого утворюється френкелівська пара – міжвузловий атом і вакансія.

Вільні поверхні, межі зерен і дислокації слугують джерелами вакансій, поки кристал ще не насичений ними. Якщо ж кристал пересичений вакансіями, наприклад при загартуванні, то ці джерела можуть діяти як стоки – місця, куди мігрують (стікають) вакансії і де вони зникають. Вакансія і міжвузловий атом можуть анігілювати при зустрічі.

## 4.6. Комплекси точкових дефектів

### 4.6.1. Вакансійні комплекси

При взаємодії між собою точкові дефекти одного або різного видів можуть поєднуватися в пари і більші комплекси, що називаються також кластерами.

При випадкових зіткненнях самотніх вакансій вони можуть поєднуватися в пари (дивакансії). При цьому зменшується їх сумарна поверхня, і відповідний виграш у поверхневій енергії забезпечує стійкість спареної вакансії. Енергію утворення дивакансії можна оцінити в такий спосіб. Якщо видалити атом, що в щільній кристалічній упа-

ковці є сусідом ізольованої вакансії, то утвориться дивакансія. Число зв'язків, що розриваються, на одиницю менше, ніж при утворенні одиночної вакансії. Отже, енергія утворення дивакансії менша, ніж енергія двох окремих вакансій. Різниця між сумарною енергією утворення двох ізольованих вакансій та енергією утворення дивакансії – це енергія зв'язку вакансії  $E_{зв}$ . Звідси енергія утворення дивакансії дорівнює  $(2E_0 - E_{зв})$ . Знаючи цю енергію, можна розрахувати зрівноважену концентрацію дивакансій, використовуючи той самий термодинамічний підхід, що й для окремих вакансій.

Якщо в кристалічній ґратці  $N$  вузлів і координаційне число дорівнює  $z$ , то маємо  $zN/2$  пар сусідніх вузлів. У цьому разі  $n_2$  дивакансій можна розмістити парами у сусідніх вузлах такою кількістю способів:

$$\frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left(\frac{zN}{2} - n_2\right)! n_2!}$$

Конфігураційна ентропія з появою  $n_2$  дивакансій зростає на

$$\Delta S_{см} = k \ln \frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left(\frac{zN}{2} - n_2\right)! n_2!}. \quad (4.11)$$

Якщо знехтувати коливальною ентропією, то зміна вільної енергії з появою  $n_2$  дивакансій у кристалі становитиме

$$\Delta F = n_2(2E_0 - E_{св}) - kT \ln \frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left(\frac{zN}{2} - n_2\right)! n_2!}. \quad (4.12)$$

Використовуючи формулу Стірлінга і прирівнюючи першу похідну від  $\Delta F$  за  $n_2$  до нуля, одержимо формулу для зрівноваженої концентрації дивакансій:

$$C_2 = \frac{z}{2} \ell^{-\frac{2E_0 - E_{ce}}{kT}}. \quad (4.13)$$

Звідси

$$C_2 = \frac{z}{2} \ell^{-\frac{2E_0}{kT}} \ell^{\frac{E_{ce}}{kT}}. \quad (4.14)$$

Вираз  $\exp(-2E_0/kT)$  є квадратом зрівноваженої концентрації моновакансій. У такий спосіб з аналізу формул одержуємо, що зрівноважена концентрація дивакансій зв'язана зі зрівноваженою концентрацією моновакансій таким співвідношенням:

$$C_2 = C_1^2 \frac{z}{2} \ell^{\frac{E_{ce}}{kT}}. \quad (4.15)$$

Енергія зв'язку дивакансій у різних металах має значення від 0,06 до 0,5 еВ.

Унаслідок того, що  $(2E_0 - E_{36}) > 0$ , зрівноважена концентрація дивакансій зростає з підвищенням температури. Легко одержати, що

$$\frac{C_2}{C_1} = A \ell^{-\frac{E_0 - E_{ce}}{kT}}. \quad (4.16)$$

Оскільки  $E_0 > E_{36}$ , то з підвищенням температури відношення зрівноваженої концентрації дивакансій до концентрації моновакансій зростає. Однак і при температурах близьких до точки плавлення в ГЦК-металах в умовах термодинамічної рівноваги не більше 20 % загального числа вакансій зв'язані в дивакансії. Наступні розрахункові дані показують, як сильно, експоненціально, зростає відношення  $C_2/C_1$  при підвищенні температури (розрахунок зробле-

ний для  $E_0 = 1$  еВ і  $E_{зв} = 0,3$  еВ): при 300 К  $C_2/C_1 = 1,6 \cdot 10^{-10}$ , при 1000 К  $C_2/C_1 = 4 \cdot 10^{-6}$ , при 1200 К  $C_2/C_1 = 2,9 \cdot 10^{-2}$ . При кімнатній температурі в умовах термодинамічної рівноваги існуванням дивакансій можна знехтувати. Роль дивакансій зростає, якщо кристал пересичений вакансіями, що утворилися внаслідок гартування металу.

Розрахунок показує, що енергія міграції дивакансій приблизно вдвічі менша, ніж моновакансій, унаслідок чого дивакансії виявляються більш рухливими. При переході одного з атомів матеріалу в дивакансію немає тих труднощів (такого високого потенціального бар'єра), як при переході атома у моновакансію. Дивакансія легко мігрує шляхом почергового переходу в неї одного із сусідніх атомів. Наприклад, атом 3 (рис. 4.11) перейде в положення 1 і дивакансія виявиться в положенні 2, 3. Потім атом 4 перейде

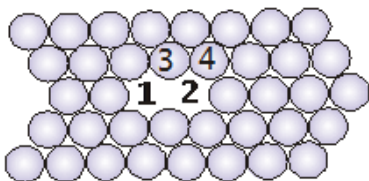


Рисунок 4.11 – До механізму міграції дивакансії

в положення 2 і дивакансія зміститься в положення 3, 4 і т. д. Вважають, що дивакансії роблять помітний внесок у дифузійні процеси через свою велику рухливість.

Ще більш рухливі тривакансії. Так, наприклад, енергія активації міграції моно-, ди-, і тривакансій у золоті становлять 0,83; 0,70 і 0,53 еВ відповідно.

Було показано, що в ГЦК-гратках енергетично вигідне утворення комплексу з чотирьох вакансій по вершинах тетраедра, у центрі якого є атом, який потрапив туди при невеликому переміщенні з вузла гратки, що знаходиться в одній із вершин тетраедра. Такий комплекс із чотирьох вакансій, як правило, містить тривакансію як одну з граней тетраедра (рис. 4.12). Для міграції зазначеного комплексу необхідне повернення атома із центра тетраедра у вільний

вузол на його вершині й переміщення в центр тетраедра іншого сусіднього атома. Через такий складний процес тетраедричний комплекс із чотирьох вакансій виявляється практично нерухомим.

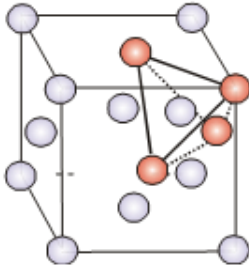


Рисунок 4.12 – Тетраедричний комплекс вакансій у ГЦК-ґратці

Таким чином, коли вакансії зустрічаються з моновакансіями, утворюючи тетраедричні комплекси, вони закріплюються на місці й перестають рухатися. Розглянуті комплекси можуть служити центрами «конденсації» інших вакансій. Таким шляхом утворюються вакансійні пори – великі скупчення вакансій.

Якщо враховувати лише прагнення до зменшення поверхневої енергії, то потрібно зробити висновок, що всі вакансії повинні злитися разом в одну порожнину. Але це неможливо, тому що такий перехід від безладу до порядку в кристалічних ґратках повинен був би супроводжуватися різким зменшенням ентропії. Питання про об'єднання великої кількості вакансій дуже складне і поки що не вирішене.

#### 4.6.2. Комплекси міжвузлових атомів

У ГЦК-структурі стійкою є пара сусідніх паралельних гантелей  $\langle 100 \rangle$ . Енергія зв'язку в такій парі близька до 1 еВ. В ОЦК-ґратках стійка пара паралельних сусідніх гантелей  $\langle 111 \rangle$ . Енергія активації міграції цих пар така сама низька, як і одиночних гантелей.

Можливе утворення плоских кластерів із великої кількості паралельних гантелей. Такі кластери є немовби плоскими включеннями з міжвузлових атомів.



Комплекси «*власний дефект - домішковий атом*». Вакансії і міжвузлові атоми можуть утворювати стійкі комплекси з атомами розчиненого елемента (домішки). Така взаємодія обумовлена, по-перше, їх пружним притяганням і, по-друге, зменшенням енергії системи через перерозподіл електронів.

Пружне притягання атома розчиненого елемента до вакансії або гантелі обумовлене частковою взаємною компенсацією пружних деформацій різного знака навколо точкових дефектів різного виду. Так, наприклад, взаємне пружне притягання вакансії та домішкового атома – це наслідок того, що порожнина, виявившись поблизу домішкового атома, частково компенсує поле пружної деформації довкола нього. Зрівноважена концентрація комплексів вакансія – домішковий атом у випадку слабких розчинів заміщення визначається так:

$$C_k = AzC_n \ell^{-\frac{E_0 - E_{cv}}{kT}}, \quad (4.17)$$

де  $A$  – ентропійний фактор;  $z$  – координаційне число;  $C_n$  – концентрація домішок (в атомних частках);  $E_0$  – енергія утворення моновакансій;  $E_{cv}$  – енергія зв'язку вакансії з домішковим атомом.

Чим вища температура і більша енергія зв'язку, тим вища зрівноважена концентрація комплексів вакансія – домішковий атом.

Комплекс вакансія – домішковий атом значно більш рухливий, аніж атом того самого елемента, що не має прикріпленої до нього вакансії. Такий атом - одинак мігрує в кристалі, перескакуючи у вакантний вузол, коли той випадково виявляється поруч. У комплексі ж завжди поруч з розчиненим атомом знаходиться «своя» вакансія.

При обміні місцями розчиненого атома та вакансії всередині комплексу сам комплекс залишається нерухомим –

розчинений атом зміщується лише на одну міжатомну відстань (рис. 4.13). Міграція на великі відстані можлива лише за участі в його русі сусідніх атомів основного металу, що обмінюються місцями з вакансією, яка весь час залишається зв'язаною зі своїм розчиненим атомом. Чергування обміну місцями вакансії та розчиненого атома всередині комплексу та обмінів місцями вакансій комплексу і сусідніх атомів основного металу за безперервної участі однієї вакансії в цих обмінах обумовлює швидку міграцію атомів розчиненого елемента.

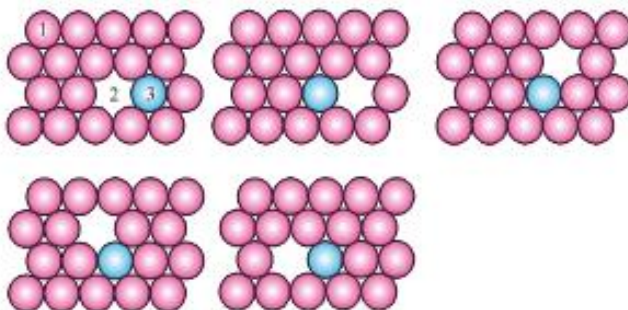


Рисунок 4.13 – Міграція комплексу вакансія – домішковий атом: 1 – атом основного елемента; 2 – вакансія; 3 – атом розчиненого елемента

Утворення комплексів забезпечує швидку дифузію атомів розчиненого елемента, а також зменшує частку вільних вакансій і відповідно їх участь в інших дифузійних процесах. Так, у старіючому сплаві Al-Cu атоми основного легуючого елемента – міді мають порівняно низьку енергію зв'язку з вакансіями, атоми домішок Cd, In та ін. – більш високу. Ці домішки відіграють роль пасток для вакансій у загартованому сплаві, зменшують їх участь у транспортуванні атомів міді до зон Гінье–Престона, що утворюються у твердому розчині, тобто сповільнюють старін-

ня. Вакансії, що формують з атомами розчиненого елемента стійкі комплекси, називаються домішковими на відміну від вільних теплових вакансій.

Комплекс *міжвузловий атом – домішковий атом* найпростіше подати у вигляді змішаної гантельної конфігурації: на одному кінці гантелі знаходиться атом основного металу, а на іншому – атом домішки заміщення. Енергетична стійкість такої змішаної пари обумовлює захоплення домішкою міжвузлового атома.

## **4.7. Поведінка вакансій під час гартування та відпалювання**

### **4.7.1. Гартування**

Зі зниженням температури зрівноважена концентрація вакансій зменшується за експонентою. При гартуванні цей процес не встигає пройти, як наслідок, у матеріалі виникає надлишкова концентрація вакансій – метал пересичується вакансіями.

При гартуванні в умовах пересичення вакансіями вони схильні до утворення дивакансій. Розрахунок показує, що якщо енергія зв'язку дивакансії становить  $< 0,3$  еВ, то в процесі гартування більше 50% вакансій перетворюються в дивакансії. Чим вища температура гартування (більша вихідна концентрація моновакансій) і менша швидкість охолодження, тим більше моновакансій об'єднується у комплекси.

Можливе також утворення дисків вакансій діаметром до 10 нм, при закритті яких утворюються дислокації і тривимірні скупчення вакансій – мікропорожнини радіусом кілька десятків нанометрів.

Моновакансії і більш рухливі дивакансії в умовах пересичення в період гартування спрямовуються до стоків – меж зерен, дислокацій та ін., у результаті концентрація ва-

кансій у загартованому металі виявляється зниженою. Однак подалі від стоків кристалічна ґратка загартованого металу вакансіями пересичена.

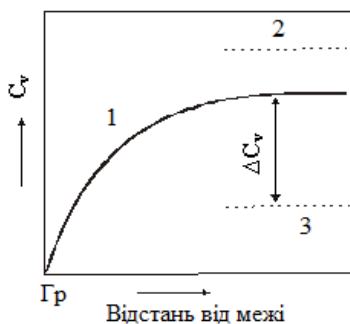


Рисунок 4.14 – Розподіл концентрації вакансій поблизу межі зерна

випливають унаслідок гартування.

Частина вакансій при охолодженні захоплюється атомами домішок.

На рис. 4.14 показаний розподіл вакансій у зерні поблизу його межі відразу після гартування (1). Зрівноважена концентрація вакансій при температурі гартування (2) і при кімнатній температурі (3):  $\Delta C_v$  – перевищення вакансіями, що

#### 4.7.2. Відпалювання

Нагрівання металу з надлишковою концентрацією вакансій приводить до того, що незрівноважений надлишок вакансій завдяки стокам (зовнішня поверхня зразка, межі зерен, дислокації, вакансійні кластери) зникає. Також можлива анігіляція вакансій при зустрічі з міжвузловими атомами. Процес зникнення дефектів у пересиченому ними металі називають відпалюванням.

Якщо взяти, що число стоків стало, а самі стоки мають необмежену ємність, то залежність концентрації вакансій від часу відпалювання підлягає рівнянню хімічної реакції першого порядку:

$$-\frac{dn}{dt} = Kn, \quad (4.18)$$

де  $n$  – концентрація вакансій у момент часу  $t$ .

Константа швидкості реакції  $K = \alpha D$ , де  $D$  – коефіцієнт самодифузії, а  $\alpha$  залежить від геометрії стоку.

Інтегрування рівняння реакції в інтервалі  $n = n_0$  при  $t = 0$  і  $n$  при  $t = t$  дає залежність концентрації вакансій від часу відпалювання

$$n = n_0 e^{-Kt} . \quad (4.19)$$

Отже, концентрація вакансій експоненціально зменшується при збільшенні часу відпалювання. Насправді ж зміни концентрації вакансій при відпалюванні після гартування металу більш складні через мінливість числа стоків під час відпалювання, рекомбінації вакансій і міжвузлових атомів, утворення комплексів вакансія – домішковий атом, дивакансій і вакансійних кластерів.

## 4.8. Методи визначення концентрації вакансій енергії утворення та міграції вакансій

### 4.8.1. Концентрація вакансій та енергія їх утворення

При збільшенні концентрації вакансій змінюються питомий об'єм і довжина зразка, а також виникає додатковий електроопір за рахунок розсіювання електронів провідності на вакансіях. Вимірювання цих властивостей використовують для визначення концентрації вакансій.

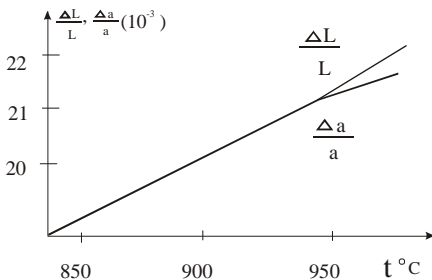


Рисунок 4.15 – Зміна довжини зразка ( $\Delta L/L$ ) і періоду ґратки ( $\Delta a/a$ ) при термічному розширенні срібла

Перші прямі визначення зрівноваженої концентрації вакансій були виконані методом паралельного вимірювання довжини зразка (дилатометрія) і періоду кристалічної ґратки (рентгенографія) під час нагрівання (рис. 4.15).

У процесі утворення вакансії за рахунок переміщення атома з об'єму кристала на його поверхню, об'єм кристала збільшується на об'єм однієї вакансії  $\Omega$  мінус величина релаксованого об'єму  $\Delta\Omega$  за рахунок зміщення атомів, які оточують вакансію, з їх зрівноважених положень.

Відносна зміна періоду кристалічної ґратки  $\Delta a/a$ , викликана релаксацією атомів навколо рівномірно розподілених точкових дефектів, дорівнює відносній зміні об'єму кристала, обумовленого цією самою релаксацією:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{n\Delta\Omega}{N\Omega}, \quad (4.20)$$

де  $N\Omega$  – початковий об'єм кристала з  $N$  вузлами;  $n\Delta\Omega$  – релаксований об'єм кристала через наявність  $n$  вакансій, а коефіцієнт  $1/3$  уведений для переходу від об'ємних (малих) змін до лінійних.

Величина  $C_v = n/N$  – концентрація вакансій. Звідси

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{C_v}{3} \frac{\Delta\Omega}{\Omega}. \quad (4.21)$$

Повна зміна об'єму під час утворення вакансій обумовлена не лише зміною періоду ґратки через атомну релаксацію навколо вакансій, але й утворенням вакантних вузлів. Повна відносна зміна об'єму кристала

$\frac{\Delta V}{V} = \frac{n(\Omega + \Delta\Omega)}{N\Omega}$ , де  $(\Omega + \Delta\Omega)$  - об'єм однієї вакансії з урахуванням її релаксованого об'єму ( $\Delta\Omega < 0$ ).

Від малих об'ємних змін можна перейти до змін довжини зразка

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{3\Delta L}{L}.$$

Отже,

$$\frac{3\Delta L}{L} = C_v \left(1 + \frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right).$$

Підставляючи в цю формулу значення  $\Delta\Omega/\Omega$  з (4.21), одержимо

$$\frac{3\Delta L}{L} = C_v \left(1 + \frac{3\Delta a}{C_v a}\right),$$

або остаточно

$$C_v = 3\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right). \quad (4.22)$$

Знаючи зрівноважену концентрацію вакансій при різних температурах, за формулами (4.8) і (4.9) можна обчислити енергію їх утворення  $E_0$ .

Розглянутим методом можна визначити концентрацію вакансій  $C_v > 5 \cdot 10^{-5}$  (точність рентгенівського вимірювання  $\Delta a/a$  не перевищує  $10^{-5}$ ). Така концентрація вакансій спостерігається при температурах близьких до точки плавлення металу. Результати визначення концентрації вакансій цим методом наведені у таблиці.

Таблиця 4.2 – Концентрації вакансій у металах при температурах, близьких до температури плавлення

Метал	Au	Ag	Cu	Al	Pb	Li	Na	Mg	Cd
$C_v \cdot 10^{-4}$	7,2	1,7	2,0	9,4	1,7	4,4	7,5	7,2	4,5

На сьогодні для визначення зрівноваженої концентрації вакансій та енергії їх утворення застосовують метод анігіляції позитронів. Позитрони від радіоактивного джерела ( $^{22}\text{Na}$  або  $^{58}\text{Co}$ ) потрапляють до зразка, де через певний час анігілюють. Зі зростанням температури зразка час життя позитронів у ньому зростає. Це пов'язують зі збільшенням концентрації вакансій і з тим, що позитрони захоплюються вакансіями. Оскільки поблизу вакансії електронна густина знижена, то час життя позитронів, захоплених вакансіями та анігілюючих у них, на 20–80 % більший,

ніж у позитронів, що анігілюють в об'ємі ґратки (далі від вакансії). Концентрацію вакансій при різних температурах та енергію їх утворення обчислюють за даними про час життя позитронів. Припускають, що швидкість захоплення позитронів прямо пропорційна концентрації вакансій. Зазначений метод завдяки високій чутливості дозволяє вимірювати дуже малі концентрації вакансій.

Резистометричний метод визначення концентрації вакансій базується на тому, що надлишкова концентрація «заморожених» під час ґартування металу вакансій дає приріст електроопору  $\Delta\rho$ . Зразок нагрівають до певної температури, а потім його заґартовують до температури рідкого гелію. При цьому величина  $\Delta\rho$  становить основну частину загального електроопору. Концентрацію вакансій розраховують визначивши спочатку енергію їх утворення  $E_0$ . Якщо приріст  $\Delta\rho$  прямо пропорційний концентрації вакансій, що виникають при ґартуванні, то зі зростанням цієї температури він повинен змінюватися за експонентою:

$$\Delta\rho = A\ell^{-\frac{E_0}{kT_{зак}}} \quad (4.23)$$

Звідси одержуємо

$$\ln \Delta\rho = \ln A - \frac{E_0}{k} \frac{1}{T_{зак}} \quad (4.24)$$

За тангенсом кута нахилу прямої у координатах  $\ln\Delta\rho$  та  $1/T_{зак}$  визначають  $E_0$ , а за значенням  $E_0$ , використовуючи формулу  $C_v = \exp(-E_0/kT)$ , розраховують  $C_v$  при різних температурах.

Сучасна резистометрія дозволяє визначати концентрації вакансій починаючи від  $10^{-7}$ .

#### 4.8.2. Енергія активації міграції вакансій

Енергію активації міграції вакансій  $E_m$  визначають, аналізуючи кінетику зміни електроопору під час відпалю-



вання металу після гартування. Вважається, що зменшення опору пропорційне зниженню концентрації вакансій.

$$\frac{d\rho}{dt} = -f(\rho)K_0 \ell^{-\frac{E_M}{kT}}, \quad (4.25)$$

де  $K_0$  – деякий кінетичний коефіцієнт, а функція  $f(\rho)$  дає поправку на зміну типу і кількості вакансійних стоків під час відпалювання.

Розглянемо один з методів визначення  $E_M$  – **метод перетинів**. За експериментальними даними будують залежності електроопору від часу відпалювання матеріалу при декількох температурах, швидко нагріваючи до цих температур загартовані зразки. Інтегруючи рівняння (4.25), одержуємо

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{f(\rho)} = -K_0 t \ell^{-\frac{E_M}{kT}}. \quad (4.26)$$

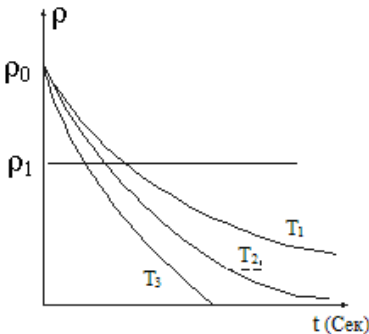


Рисунок 4.16 – Залежність електроопору загартованого металу від часу відпалювання при температурах  $T_3 > T_2 > T_1$

На рис. 4.16 наведені залежності електроопору загартованого металу від часу відпалювання при трьох температурах ( $T_3 > T_2 > T_1$ ). Проведемо паралельно осі абсцис пряму (перетин) при довільному значенні  $\rho_1$ . Час досягнення цього електроопору залежить від температури відпалювання. Помітимо, що ліва частина рівняння при  $\rho = \rho_1$  стала

і не залежить від температури відпалювання:

$$-K_0 t \ell^{-\frac{E_M}{kT}} = \text{const.}, \quad (4.27)$$

Отже,

$$t_1 \ell^{-\frac{E_M}{kT_1}} = t_2 \ell^{-\frac{E_M}{kT_2}}, \quad (4.28)$$

звідки одержимо енергію активації міграції вакансій:

$$E_M = k \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \ln \frac{t_1}{t_2}. \quad (4.29)$$

## РОЗДІЛ 5 ЛІНІЙНІ ДЕФЕКТИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

### 5.1. Крайова дислокація

#### 5.1.1. Загальні уявлення про крайові дислокації

Якщо одна з атомних площин обривається усередині кристала (рис. 5.1), виникає крайова дислокація. Найбільш простий і наочний спосіб уведення дислокацій у кристал – зсув. На рис. 5.1 схематично зображений кристал у вигляді паралелепіпеда, верхня частина якого зсунута відносно нижньої на одну міжатомну відстань. Зсув охопив ділянку площини ковзання ABCD, AB – межа цієї ділянки. На рис. 5.1 для випадку примітивної кубічної ґратки показаний розріз паралелепіпеда по атомній площині, перпендикулярній до лінії AB. У результаті зсуву одна вертикальна атомна площина кристала вже не має продовження в нижній частині кристала. Таку зайву площину називають екстраплощиною.

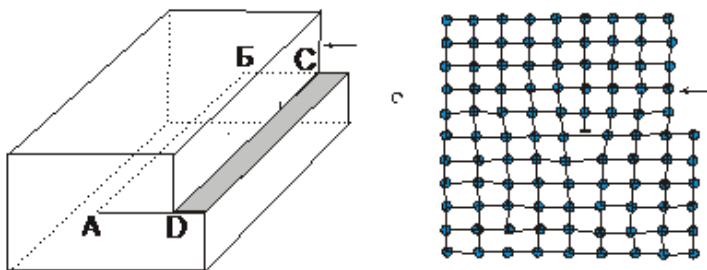


Рисунок 5.1 – Створення крайової дислокації методом зсуву. Стрілкою позначено вектор зсуву

Можна уявити інший шлях появи екстраплощини, якщо розщепити кристал по вертикалі та вставити в нього на неповну глибину зайвий атомний шар.

Поблизу краю екстраплощини кристалічна ґратка сильно деформована. Область недосконалості кристала навколо краю екстраплощини називається **крайовою дислокацією**. Можна уявити, що розглянута область недосконалості знаходиться всередині труби, віссю якої є край екстраплощини. Поза трубою кристал майже ідеальний, а всередині (у так званому **ядрі дислокації**) – сильно розупорядкований. Дійсне положення атомів у ядрі дислокації розрахунковим шляхом поки що встановити не вдається. Положення центра ядра дислокації позначається значком  $\perp$ . Якщо екстраплощина знаходиться у верхній частині кристала, дислокацію називають позитивною, якщо в нижній частині – негативною.

Необхідно зазначити, що лінія крайової дислокації АБ перпендикулярна до вектора зсуву, показаного на рисунку 5.1 стрілкою.

У такий спосіб можна дати загальне визначення дислокації: дислокацією називається лінійна недосконалість, що утворює всередині кристала межу зони зсуву. Ця межа відокремлює ту частину площини ковзання, де зсув уже пройшов, від тієї частини, де він ще не починався.

### **5.1.2. Ковзання крайової дислокації**

Зміну форми кристала при пластичній деформації легко пояснити зсувними процесами. Зсув, або ковзання, відбувається по певних кристалографічних площинах у певних кристалографічних напрямках. Ковзання починається при досягненні дотичного напруження певної величини – критичного напруження. У монокристалах кольорових металів таке критичне напруження становить 0,2–1,0 МПа.

Оцінимо порядок величини критичного напруження, що відповідає моделі ковзання, коли одночасно зміщуються всі атоми одного шару матеріалу відносно атомів сусіднього шару.

Розглянемо дві сусідні атомні площини 1 та 2 із міжплщинною відстанню  $a$  (рис. 5.2). При зсуві площини 1 відносно площини 2 у напрямку, зазначеному стрілкою  $b$ , кожен атом після просування на величину  $b$ , потрапляє в положення, аналогічне до вихідного. Тут енергія атомів мінімальна. При зсуві площини на відстань  $b/2$  ця енергія досягає максимуму.

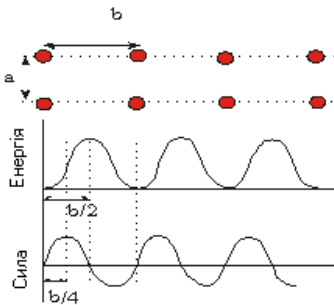


Рисунок 5.2 – Зміна енергії атомів і сили міжатомної взаємодії при зміщенні однієї атомної площини відносно іншої

Сили міжатомної взаємодії двох площин при зсуві спочатку (коли  $x < b/2$ ) заважають віддаленню площини 1 від положення рівноваги, а потім (коли  $x > b/2$ ) сприяють наближенню цієї площини до нового положення рівноваги. При  $x = b/2$  ці сили дорівнюють нулю.

Припустимо, що сила і відповідне дотичне напруження змінюються залежно від зсуву за синусоїдою:

$$\tau = k \sin(2\pi x/b). \quad (5.1)$$

При зсуві (коли  $x = b/4$ ) сила максимальна, що відповідає шуканому критичному напруженню. Сталу  $k$  можна визначити, беручи  $\sin(2\pi x/b) \approx 2\pi x/b$  і використовуючи закон Гука:  $\tau = G\gamma$ , де відносний зсув  $\tau = x/a$ . Отже, в області малих зсувів  $\tau = k 2\pi x/b = Gx/a$ . Звідси  $k = Gb/2\pi a$ . Підставляючи цей вираз у співвідношення  $\tau = k \sin(2\pi x/b)$ , визначимо

$$\tau = (Gb/2\pi a)\sin(2\pi x/b). \quad (5.2)$$

Узявши  $x = b/4$ , одержимо критичне напруження

$$\tau_{кр} = Gb/2\pi a. \quad (5.3)$$

Беручи  $a = b$ , отримаємо

$$\tau_{кр} \approx G/2\pi. \quad (5.4)$$

Більш точні розрахунки дають результат  $\tau_{кр} \approx G/30$ . З урахуванням значень модулів зсуву одержуємо критичні напруження  $10^3$ – $10^4$  МПа, що на 3–4 порядки вищі від експериментально отриманих значень.

Щоб пояснити низькі значення критичних напружень у реальних матеріалах, припустимо, що у зсуві беруть участь не всі атоми, які знаходяться по обидва боки від площини ковзання, а лише порівняно невелика група атомів. Для опису такого механізму і було використано уявлення про особливий тип недосконалостей – дислокації.

У рамках цієї моделі зсув поширюється поступово. У кожний момент часу у ньому беруть участь лише ті атоми, які знаходяться в області дислокації, навколо краю екстраплощини. Відбувається почергове, естафетне переміщення атомів на відстані, менші від міжатомних, у результаті чого дислокація ковзає на великі відстані через весь кристал. Для такого ковзання критичні напруження повинні бути низькими, що й підтверджує практика.

Ковзання завжди відбувається по площині, у якій знаходяться лінія дислокації та вектор зсуву. Під дією тих самих зсувних напружень дислокації різного знака рухаються в протилежних напрямках. Ковзання дислокації може проходити при будь-яких низьких температурах.

Швидкість ковзання дислокації  $V$  змінюється в дуже широких межах залежно від прикладеного напруження, температури та інших факторів. Теорія цього питання роз-

роблена недосконало. Емпірично була отримана така формула:  $V = V_0 (\tau/\tau_0)^m$ , де  $\tau_0$  – напруження, при якому швидкість ковзання дислокації  $V_0 = 1$  см/с;  $m$  – константа матеріалу.

Для ковалентних кристалів, таких як германій,  $m = 2$ ; в ОЦК-кристалах  $m \approx 10-40$  і в м'яких ГЦК-кристалах  $m \approx 200$ . Наприклад, у сплаві заліза з 3,25 % Si (ОЦК-ґратка) при збільшенні дотичного напруження менше ніж у два рази спостерігається зростання швидкості руху крайових дислокацій від  $10^{-7}-10^{-8}$  см/с до  $10^{-2}$  см/с.

### 5.1.3. Переміщення крайової дислокації

Крайова дислокація може переміщатися (переповзати) перпендикулярно до площини ковзання. Це відбувається, коли ланцюжок атомів на самому краї екстраплощини відокремлюється від неї і переміщується всередину кристала, або коли до краю екстраплощини приєднується один атомний ряд. Ці процеси мають дифузійний характер і зв'язані або з підходом вакансій до крайової дислокації, або переходом атомів із краю екстраплощини до сусідніх між-

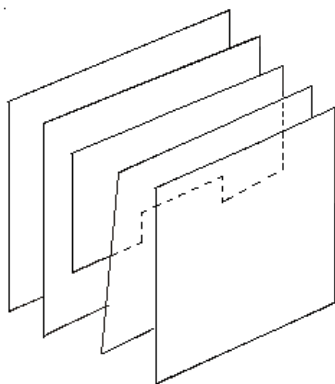


Рисунок 5.3 – Пороги на крайовій дислокації

вузлів, або з приєднанням міжвузлових атомів, що дифундують до дислокації, або з приєднанням сусідніх атомів, які знаходяться в регулярних положеннях, з одночасним утворенням вакансій, що потім мігрують усередину кристала.

Оскільки дифузія – процес що активується термічно, то й переповзання дислокацій також термічно активоване. На відміну від ковзання, що про-

ходить при будь-яких температурах, переповзання з помітною швидкістю відбувається лише при порівняно високих температурах. Швидкість переповзання залежить також від концентрації точкових дефектів у матеріалі.

У дійсності переповзання в нову площину ковзання відбувається одночасно не по всій довжині дислокації, а вроздріб, з утворенням сходинок (порогів) на дислокації (рис. 5.3). Дислокації зі сходинками мають більшу ентропію, отже, мінімуму вільної енергії кристала відповідає певне число сходинок. При термодинамічній рівновазі (при даній температурі  $T$ ) число порогів на одиницю довжини дислокації визначається за формулою  $n = n_0 \exp(-E_p/kT)$ , де  $E_p$  – енергія утворення порога (приблизно  $1\text{eV}$  для порога висотою одна міжатомна відстань);  $n_0$  – число атомів на одиницю довжини дислокації. Переповзання дислокації складається із зародження порогів та їх руху вздовж лінії дислокації.

## 5.2. Гвинтова дислокація

### 5.2.1. Загальні уявлення про гвинтові дислокації

У 1939 р. Бюргерс увів поняття гвинтової дислокації.

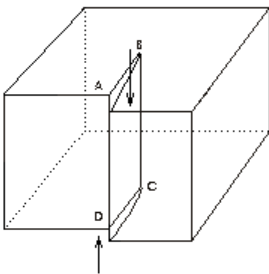


Рисунок 5.4 – Гвинтова дислокація одержана зсувом

Зробимо в кристалі надріз по площині ABCD (рис. 5.4) і зрушимо одну частину кристала відносно іншої на одну міжплощинну відстань. Удалині від лінії BC кристалічна ґратка залишається досконалою, а поблизу від цієї лінії – ні. Уздовж лінії BC тягнеться область недосконалості, що й називається гвинтовою дислокацією.

Точне розміщення атомів у ядрі гвинтової дислокації невідоме, але можна припустити, що



воно близьке до розміщення їх по гвинтовій лінії. Гвинтова дислокація, як і нарізка гвинта, може бути лівою і правою.

Якщо лінія крайової дислокації завжди перпендикулярна до вектора зсуву, то лінія гвинтової дислокації паралельна вектору зсуву. Гвинтова дислокація може утворитися при зсуві по будь-якій кристалографічній площині, що містить лінію дислокації. Таким чином, гвинтова дислокація на відміну від крайової не визначає однозначно площини зсуву.

### 5.2.2. Ковзання гвинтової дислокації

На рисунку 5.5 зображений процес ковзання гвинтової дислокації при розширенні області зсуву. Дислокація переміщується послідовно в результаті пересування атомів лише всередині області недосконалості всього лише на частку періоду кристалічної ґратки; атоми поза областю недосконалості залишаються на своїх місцях. Гвинтова дислокація переміщується в напрямі, перпендикулярному до

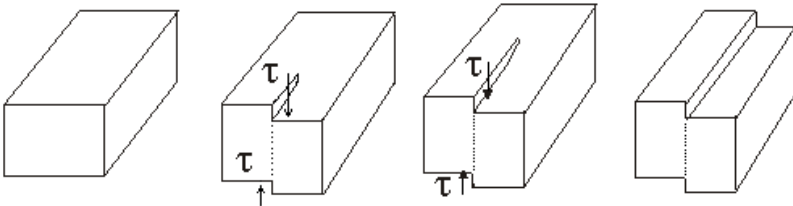


Рисунок 5.5 – Ковзання гвинтової дислокації при розширенні області зсуву

дії прикладених напружень. При проходженні дислокації по всьому кристалу на ньому, як і у разі крайової дислокації, утворюється сходи́нка. Під дією однаково спрямованих зсувних напружень гвинтові дислокації різного знака рухаються у прямо протилежних напрямках (рис. 5.6).

На відміну від крайової дислокації гвинтова дислокація може переходити з однієї атомної площини в іншу ковзанням, без перенесення маси. Якщо на шляху дислокації зу-

стрічається якийсь бар'єр, то дислокація починає ковзати по іншій атомній площині, що знаходиться під кутом до вихідної площини ковзання. Цей процес називають поперечним ковзанням (рис. 5.7). Такий рух дислокації, коли вона знову переходить у площину ковзання, паралельну вихідній, називають подвійним поперечним ковзанням. Багаторазове повторення цих процесів називають множинним поперечним ковзанням.

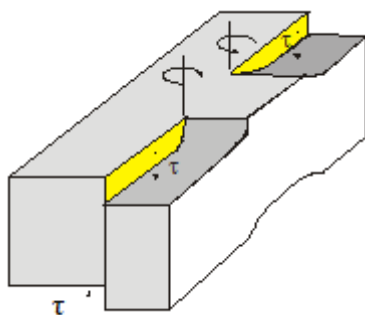


Рисунок 5.6 – Рух гвинтових дислокацій різного знака під дією однаково спрямованої напруги

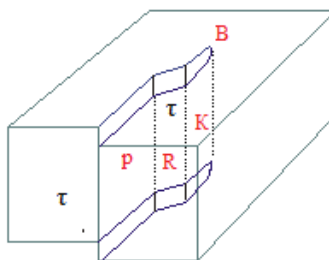


Рисунок 5.7 – Поперечне ковзання гвинтової дислокації

Гвинтова дислокація не може переміщатися за допомогою дифузійного механізму.

### 5.3. Змішані дислокації

Лінія дислокації може замикатися всередині кристала або закінчуватися на його поверхні. Лінія дислокації може складатися з прямих ділянок чисто крайової або гвинтової орієнтації, перпендикулярних і паралельних вектору зсуву відповідно. У більш загальному випадку в площині ковзання лінія дислокації крива. Окремі її малі ділянки мають крайову або гвинтову орієнтацію, але її більша частина є дислокацією змішаної орієнтації. На рисунку 5.8 зображено зсув, що створює змішану дислокацію AC. Лінія AC

обмежує всередині кристала зону зсуву ABC. У точці С дислокація має крайову орієнтацію, а в точці А – гвинтову.

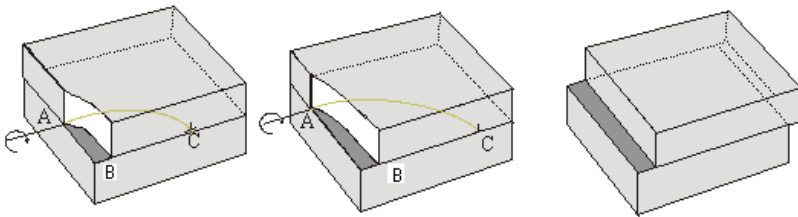


Рисунок 5.8 – Ковзання змішаної дислокації через кристал

Під дією дотичних напруг зона зсуву розширюється. Ділянка дислокації з чисто крайовою орієнтацією поблизу точки С ковзає в напрямі прикладеної сили, а ділянка з чисто гвинтовою орієнтацією поблизу точки А – перпендикулярно цьому напрямку. Коли вся лінія змішаної дислокації вийде на зовнішні грані кристала, верхня його частина виявиться зсунутою відносно нижньої в напрямі діючих дотичних напружень на один період ґратки. Зрозуміло, що в загальному випадку окремі ділянки змішаної дислокації виходять на поверхню кристала не одночасно.

Лінія змішаної дислокації може утворювати всередині кристала плоскі петлі, лише окремі ділянки якої мають чисто крайову і чисто гвинтову орієнтацію. Плоска петля змішаної дислокації, як і будь-яка дислокація, є межею зони зсуву. Вона, наприклад, відокремлює область площини ковзання, де зсув вже відбувся, від області, що лежить поза петлею і ще не охоплена зсувом. У цьому разі ковзання розвивається при розширенні петлі. Якщо ж зсув відбувся у площині ковзання поза петлею, то ковзання розвивається при звуженні петлі.

Через наявність ділянок із гвинтовою орієнтацією, дислокаційна петля може зазнавати поперечного ковзання. На рисунку 5.9 показана дислокаційна петля, що поширюється у площині (111) ГЦК-ґратки. Ділянка петлі поблизу точки *m*, що має гвинтову орієнтацію, може зісковзнути

по площині поперечного ковзання (111), яка знаходиться під кутом до площини вихідного ковзання, а потім перейти в площину, паралельну цій площині ковзання. У результаті петля змішаної дислокації перестає бути плоскою. Оскільки гвинтова дислокація легко переходить з однієї площини в іншу, то у загальному випадку і лінія змішаної дислокації, і поверхня ковзання не лежать в одній площині.

#### 5.4. Призматичні дислокації

Можливі дислокаційні петлі з вектором зсуву, що не лежить у площині петлі. На рисунку 5.10 показаний результат втискання пуансона прямокутної форми в кристал. Чотирикутник ABCD – межа зони зсуву всередині кристала, тобто вона є дислокацією. Відрізки AB, BC, CD, DA – це крайові дислокації. Якщо дислокаційна петля має форму багатокутника, то поверхня ковзання являє собою бічну поверхню призми. Таке ковзання називають призматичним, а відповідну дислокацію з крайовою орієнтацією по всій її довжині – призматичною дислокацією.

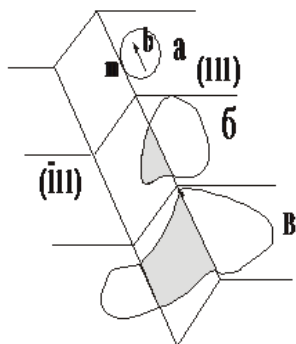


Рисунок 5.9 – Поперечне та подвійне поперечне ковзання петлі дислокації у ГЦК- ґратках

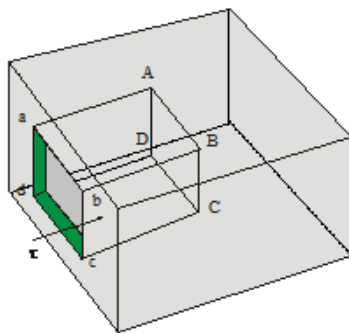


Рисунок 5.10 – Утворення призматичної дислокації при втисканні пуансона в кристал

Призматична дислокація виникає необов'язково у результаті зсуву. Вона може сформуватися у зв'язку з появою всередині кристала атомної екстраплощини у вигляді багатокутника або круглого диска.

Часто призматичні дислокаційні петлі утворюються за рахунок скупчення вакансій у вигляді вакансійних дисків (рис. 5.11). При перевищенні деякого критичного діаметра такий диск самоусувається, захоплюється. Край вакансійного диска являє собою петлю призматичної дислокації. У своїй площині призматична дислокаційна петля може пересуватися лише переповзанням. Переповзання може звести призматичну петлю у точку, тобто усунути її, або збільшити її діаметр, наприклад, у випадку підходу до неї вакансії. Такі дислокації часто спостерігаються в металах після опромінення.

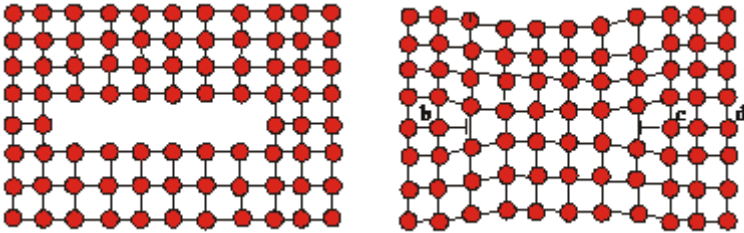


Рисунок 5.11 – Утворення призматичної дислокації з вакансійного диска

## 5.5. Вектор Бюргерса

Вектор Бюргерса є основною кількісною характеристикою дислокацій. Він визначає енергію дислокацій, сили що діють на дислокацію, величину зсуву, викликаного дислокацією, рухливість дислокації.

Якщо дислокація вводиться в кристал чистим зсувом, то вектор зсуву  $\mathbf{i}$  є вектором Бюргерса. Однак дислокація далеко не завжди викликається зсувом. Тому більш загаль-

ним є визначення вектора Бюргерса не як вектора зсуву, а як міри спотворення кристалічної ґратки.

Для визначення вектора Бюргерса будують контур Бюргерса. Це замкнутий контур, побудований у кристалі шляхом послідовного обходу дефекту від атома до атома в досконалій області кристала. Проведемо замкнений контур, починаючи з точки 1 навколо дислокації (рис. 5.12 а). З такою самою послідовністю кроків будемо проводити контур у досконалому кристалі. На рисунку 5.12 а бачимо, що контур залишився незамкненим. Щоб його замкнути, потрібно провести відрізок-вектор із точки 5 у точку 1. Це і є вектор Бюргерса дислокації, зображеної на рис. 5.12 а. На рис. 5.13 зображений контур Бюргерса, для гвинтової дислокації. Варто зазначити, що вектор Бюргерса не завжди дорівнює періоду кристалічної ґратки. Це стосується в першу чергу дислокацій у реальних металевих структурах.

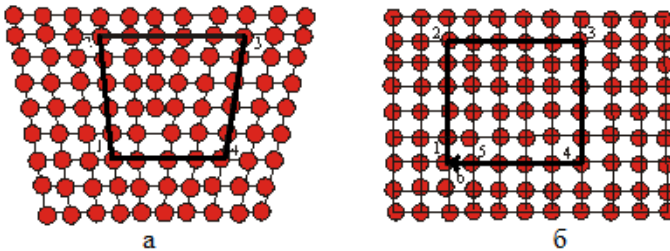


Рисунок 5.12 – Контур Бюргерса навколо крайової дислокації (а) та в ідеальному кристалі (б)

Вектор Бюргерса є нормальним до лінії крайової дислокації і паралельним лінії гвинтової дислокації. Уздовж лінії змішаної дислокації кут між нею і вектором Бюргерса в різних точках має різну величину. Вектор Бюргерса змішаної дислокації можна розкласти на крайову і гвинтову компоненти.

Вектор Бюргера однаковий уздовж усієї лінії дислокації, тобто є інваріантом дислокації. Величину вектора Бюргера можна подати як

$$|\vec{b}| = \sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2}, \quad (5.5)$$

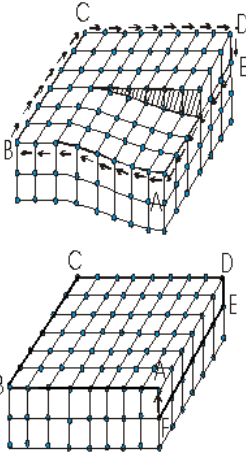
де  $b_x, b_y, b_z$  – складові вектора по трьох координатних осях.

За напрям осей, як правило, беруть кристалографічні напрями ребер елементарної комірки кристалічної ґратки.

Для кубічних ґраток вектор Бюргера записується як

$$\vec{b} = na[uvw]. \quad (5.6)$$

Рисунок 5.13 – Контур Бюргера навколо гвинтової дислокації та в ідеальному кристалі



де  $a$  – період елементарної комірки;  $[uvw]$  – символ кристалографічного напрямку вектора Бюргера.

Величина вектора, або потужність, дорівнює

$$b = na\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}. \quad (5.7)$$

## 5.6. Густина дислокацій

Під густиною дислокацій розуміють сумарну довжину всіх ліній дислокації в одиниці об'єму кристала:

$$\rho = \sum \frac{l}{V} (\text{см}^{-2}). \quad (5.8)$$

Густину дислокацій визначають так само, як і кількість дислокацій, що перетинають одиницю площі металографічного шліфа. Обидва способи підрахунку густини дислокацій дають дещо різні значення.

Густина дислокацій у металах може лежати у широких межах залежно від способу одержання та обробки матеріалу. Так, у монокристалічних «вусах» дислокацій взагалі може не бути. У ретельно вирощених монокристалах високої чистоти густина дислокацій становить  $10^3$ – $10^4$  см<sup>-2</sup>, а в полікристалічних металах після холодної деформації густина дислокацій досягає  $10^{11}$ – $10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

Від густини дислокацій залежить більшість важливих так званих структурочутливих властивостей металів і сплавів.

## 5.7. Пружні властивості дислокацій

### 5.7.1. Енергія дислокації

Наявність дислокації приводить до підвищення енергії кристала. Для оцінювання енергії гвинтової дислокації будемо вважати, що монокристал поводить ся як пружне ізотропне тіло.

Створимо за допомогою зсуву гвинтову дислокацію в такому кристалі (рис. 5.14). Зсув відбувається під дією дотичних сил і відповідних напруг у площині надрізу. Робота, виконана цими силами для створення зсуву  $b$ , дорівнює енергії гвинтової дислокації:

$$E_g = \int \frac{\tau}{2} b \times ds, \quad (5.9)$$

де  $\tau$  – дотичне напруження, що спричиняє зрушення на величину  $b$ .

У процесі зсуву напруження зростає від 0 до  $\tau_{\max}$ , тому необхідно брати середню за весь період зрушення величину дотичного напруження –  $\tau/2$ . Добуток цього напруження на величину площі, за якою відбувається зсув, дає силу, потрібну для зсуву, а добуток цієї сили на величину зсуву – шукану роботу. Оскільки дотичні напруження на різній відстані від осі дислокації різні (вони зменшуються із збі-



льшенням цієї відстані), потрібно брати інтеграл дотичних напружень за всією площею зсуву.

Подумки розділимо кристал на ряд циліндричних шарів із загальною віссю. Візьмемо один шар із радіусом  $r$  і товщиною  $dr$  (рис. 5.14 а) та розгорнемо його в плоску пластину (рис. 5.14 б). Для малих зсувних деформацій справедливий закон Гука:  $\tau = Gb/2\pi r$  ( $G$  – модуль зсуву). Це дотичне напруження діє на площині  $ds = ldr$ . Тоді

$$E_b = \int \frac{\tau}{2} b \cdot ds = \int \frac{Gb^2 l}{4\pi r} dr = \frac{Gb^2 l}{4\pi} \int_{r_0}^R \frac{dr}{r}. \quad (5.10)$$

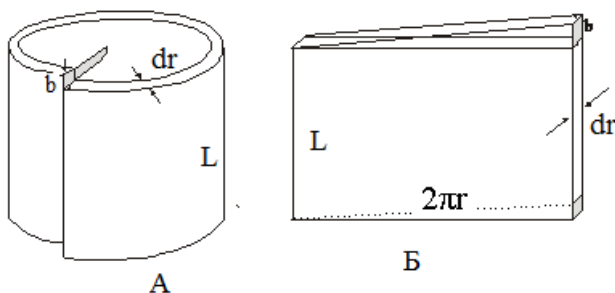


Рисунок 5.14 – Циліндрична оболонка навколо гвинтової дислокації, розгорнута у пластину

У цьому виразі:  $l$  – довжина дислокації;  $r_0$  – радіус ядра дислокації (декілька міжатомних відстаней);  $R$  – відстань, на яку поширюється пружна деформація від дислокації. Будемо розуміти під енергією дислокації зв'язану з нею пружну енергію кристала, що припадає на одиницю довжини дислокації. Отже,

$$E = \frac{E_b}{l} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right). \quad (5.11)$$

Для крайової дислокації розрахунки дають такий вираз:

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\mu)} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right), \quad (5.12)$$

де  $\mu$  – коефіцієнт Пуассона.

Прийнявши за типові для металів значення  $\mu = 0,3$ , одержимо, що енергія крайової дислокації в 1,5 раза більша за енергію гвинтової дислокації.

Для оцінних розрахунків енергії дислокацій різних типів у відповідні формули підставляють найбільш типові значення величин  $R$ ,  $r_0$ ,  $\mu$ , що дає зручний вираз:

$$E = \alpha Gb^2, \quad (5.13)$$

де  $\alpha = 0,5 - 1$ .

Різні оцінювання показують, що потенціальна енергія ядра дислокації становить одну десяту енергії, зв'язаної з пружною деформацією за межами ядра дислокації. Енергія гвинтової дислокації для різних кристалів знаходиться в межах від 3 до 10 еВ з розрахунку на одну міжатомну відстань уздовж лінії дислокації.

Збільшення довжини дислокації приводить до зростання її пружної енергії. Тому лінія дислокації поводить себе як пружна нитка, що прагне випрямитися, щоб скоротити свою довжину. Енергію дислокації, що припадає на одиницю її довжини, називають лінійним натягом дислокації  $T$ . Отже,

$$T = \alpha Gb^2. \quad (5.14)$$

Сила лінійного натягу дислокації спрямована вздовж лінії дислокації.

### **5.7.2. Сили, що діють на дислокацію**

Рух дислокації спричиняє пластичну деформацію кристала, тобто дислокація виконує роботу. Тому можна опе-

рувати уявленням про дію деякої сили на лінію дислокації як на самостійний фізичний об'єкт. У загальному випадку на дислокацію діють сили різного походження: зовнішні сили, прикладені до поверхні кристала; внутрішні сили від дії полів напруги навколо сусідніх дислокацій, сторонніх атомів та інших недосконалостей кристалічної ґратки.

Розглянемо дію лише зовнішніх сил на крайову дислокацію. Нехай під дією дотичних напружень від зовнішньої сили  $F$  відбулося наскрізне зрушення верхньої частини кристала відносно нижньої на величину  $b$ . При цьому сила  $F$  виконала роботу  $A = Fb$ . Оскільки дотичні напруження діють на площі  $S = l_1 l_2$ , де  $l_1$  – довжина і  $l_2$  – ширина кристала, то сила, що діє в цій площині,  $F = \tau l_1 l_2$  і  $A = b \tau l_1 l_2$ .

Нам потрібно одержати силу, що діє на одиницю довжини дислокації. Сила, що діє на всю дислокацію,  $F = f l_2$ .

При переміщенні дислокації через усю довжину кристала  $l_1$  робота цієї сили  $A_\delta = F_\delta l_1 = f l_1 l_2$  і вона дорівнює виконаній роботі  $A$ . Отже,  $f l_1 l_2 = b \tau l_1 l_2$ . Звідси

$$f = b \tau. \quad (5.15)$$

Сила, що діє на одиницю довжини дислокації, дорівнює добутку вектора Бюргерса на дотичне напруження в площині ковзання. Ця сила перпендикулярна до лінії дислокації і спрямована до тієї частини площини ковзання, де ковзання ще не відбулося.

Для гвинтової і змішаної дислокацій сила, що діє на одиницю її довжини, також дорівнює добутку вектора Бюргерса на дотичне напруження і спрямована перпендикулярно до лінії дислокації в будь-якій її точці вбік ділянки площини ковзання, ще не охопленої зсувом.

Якщо напрям прикладання дотичних напружень не збігається з вектором Бюргерса, то величина  $\tau$  являє собою

проекцію дотичного напруження на напрям вектора Бюргерса.

Визначимо напруження  $\tau$ , необхідно для вигинання лінії дислокації в дугу з радіусом  $r$ . На елемент дуги  $\delta L$  діє сила від зовнішніх напружень  $b\tau\delta L$ , спрямована уздовж лінії  $00'$ . Протидійна їй сила  $F$ , що відновлює форму дефекта

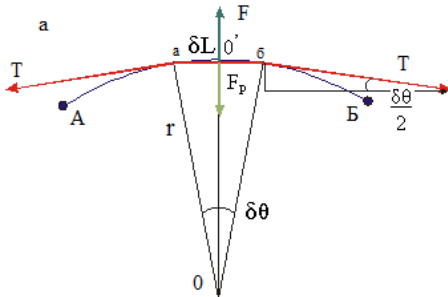


Рисунок 5.15 – Схема для розрахунку напруги, що вигинає дислокації в дугу

Тоді  $F = 2T \sin \delta\theta/2$ . При малих кутах  $F = T\delta\theta$ . Оскільки  $d\theta = \delta L/r$ , то  $F = T\delta L/r$ . Підставляючи сюди значення  $T = \alpha Gb^2$ , одержимо для сили, що відновлює форму дефекта, такий вираз:  $F = \alpha Gb^2 \delta L/r$ . Для стабільної дуги  $b\tau\delta L = F$ , тобто  $b\tau\delta L = \alpha Gb^2 \delta L/r$ . Звідси напруження, яке необхідне для вигину лінії дислокації в дугу з радіусом  $r$ , дорівнює

$$\tau = \alpha Gb/r. \quad (5.16)$$

### 5.7.3. Пружна взаємодія паралельних крайових дислокацій

Навколо дислокації виникає поле напружень, що є джерелом сили, яка діє на сусідні дислокації. На рисунку 5.16 схематично зображені нормальні й дотичні напруження в різних областях навколо позитивної крайової дислокації. Виділено вісім областей, при переході через межі яких знак напружень змінюється. Для аналізу сил взаємодії

дислокацій найбільш важливі дотичні напруження, що діють у площині ковзання.

У полі напружень навколо крайової дислокації в точці з координатами  $x$  і  $y$  дотичне напруження в площині, паралельній площині ковзання, дорівнює

$$\tau = \left[ \frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \right] \left[ \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \right], \quad (5.17)$$

де  $x$  – координата в напрямі вектора Бюргерса;  $y$  – координата в напрямі, перпендикулярному до площини ковзання;  $G$  – модуль зсуву;  $\mu$  – коефіцієнт Пуассона;  $b$  – вектор Бюргерса.

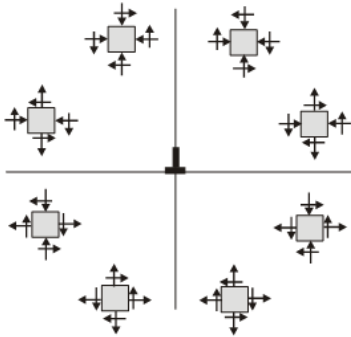


Рисунок 5.16 – Нормальні та дотичні напруження в різних областях навколо позитивної крайової дислокації

Розглянемо дві дислокації одного знака, розміщені в паралельних площинах ковзання. Початок координат помістимо в точку  $O$  і будемо розглядати силу впливу першої дислокації в точці  $O$  на другу дислокацію з координатами  $x, y$  в паралельній площині ковзання (рис. 5.17).

Знаючи, що сила, яка діє на одиницю довжини дислокації,  $f = b\tau$ , а також

вираз для  $\tau$ , можна записати для сили взаємодії паралельних крайових дислокацій одного знака формулу

$$f = \left[ \frac{Gb^2}{2\pi(1-\mu)} \right] \left[ \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \right]. \quad (5.18)$$

Ця залежність графічно зображена на рис. 5.17. Початком координат є точка  $A$ , від якої вверху відкладені значення  $+f$ , що відповідають відштовхуванню. Вправо відкладе-

на відстань між дислокаціями в напрямі ковзання. Таким чином, на рис. 5.17 а суміщені дві схеми: одна дає розмі-

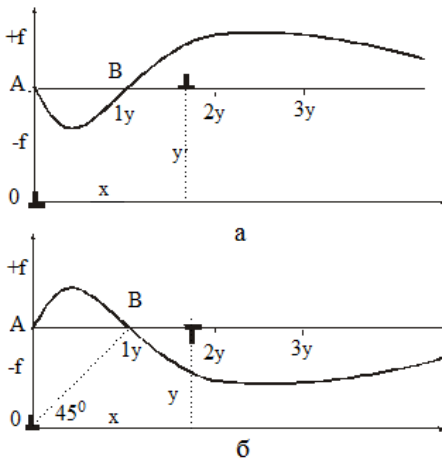


Рисунок 5.17 – Сили відштовхування (+f) і притягання (-f) крайових дислокацій у паралельних площинах ковзання

ких відстанях взаємно притягаються. У точках А і В сила взаємодії дорівнює нулю. Однак у точці В рівновага нестійка, а в точці А – стійка. Отже, конфігурація, коли крайові дислокації одного знака розміщені одна над іншою, є механічно стійкою. Таку стійку конфігурацію називають дислокаційною стінкою.

Якщо однойменні дислокації знаходяться в одній площині ковзання, то з формули (5.18) випливає, що між ними діють лише сили відштовхування.

Сила взаємодії між різнойменними крайовими дислокаціями рис. 5.17 б визначається формулою

$$f = - \left[ \frac{Gb^2}{2\pi(1-\mu)} \right] \left[ \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \right]. \quad (5.19)$$

щення крайових дислокацій, а інша – залежність сили взаємодії цих дислокацій від відстані між ними. За одиницю довжини в напрямі  $x$  взята величина  $u$ .

У точці В  $x = y$  і  $f = 0$ . Праворуч точки В  $x > y$  і  $f > 0$ , тобто дислокації відштовхуються.

Ліворуч точки В  $x < y$  і  $f < 0$ , тобто однойменні крайові дислокації на близь-

Стійкій рівновазі відповідає точка В, тому що відхилення вправо і вліво від неї викликає появу сил, що прагнуть повернути дислокацію в цю саму точку.

Якщо різнойменні дислокації знаходяться в одній площині ковзання, то між ними діють лише сили взаємного притягання. При повному зближенні дислокації взаємно знищуються.

#### **5.7.4. Пружна взаємодія паралельних гвинтових дислокацій**

Кристалічна ґратка навколо гвинтової дислокації відчуває виключно деформацію зсуву. Поле пружних напружень гвинтової дислокації на відміну від поля пружних напружень крайової дислокації містить лише дотичні складові напруження. Гідростатичного стиску або розрядження навколо гвинтової дислокації немає.

Якщо дві паралельні дислокації знаходяться одна від іншої на відстані  $r$ , то одна дислокація діє на іншу із силою

$$f = b\tau = \pm \frac{Gb^2}{2\pi r}. \quad (5.20)$$

Знак «+» належить до однойменних дислокацій, а знак «-» – до різнойменних. однойменні дислокації відштовхуються, а різнойменні – притягаються.

Необхідно зазначити, що між паралельними дислокаціями – крайовою і гвинтовою – сила взаємодії відсутня.

Задача про взаємодію довільно спрямованих дислокацій є більш складною і тут не розглядається.

#### **5.8. Перетинання дислокацій**

У процесі пластичної деформації дислокації можуть рухатися в різних системах ковзання. У цих умовах дисло-

кації повинні перетинатися і можна визначити ті зміни їх геометрії, які при цьому відбуваються.

На рисунку 5.18 а у вертикальній площині  $klmn$  зверху вниз рухається крайова дислокація  $AB$  із вектором Бюргерса  $b_1$ . Лінія  $AB$  цієї дислокації є краєм екстраплощини  $ABC$ . У горизонтальній площині  $vrst$  знаходиться нерухома дислокація  $EF$  із вектором Бюргерса  $b_2$ . Лінія  $EF$  цієї дислокації є краєм екстраплощини  $EFGH$ . У результаті ковзання

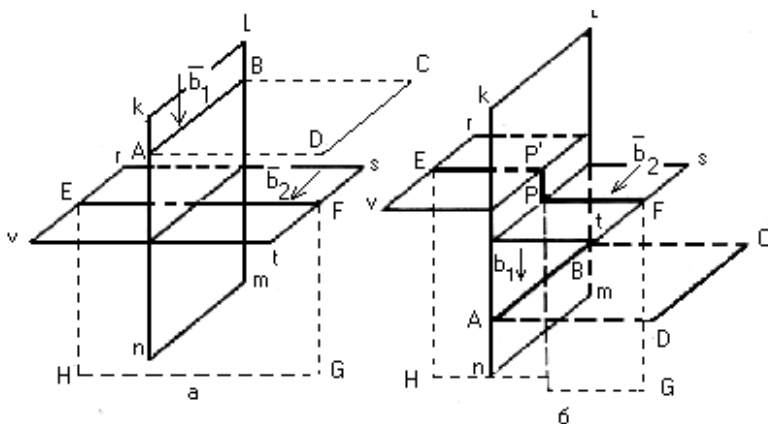


Рисунок 5.18 – Перетинання дислокацій  $AB$  і  $FE$  з взаємно перпендикулярними векторами Бюргерса: а – до перетинання; б – після перетинання

дислокації  $AB$  зверху вниз та частина кристала, що знаходиться праворуч від площини  $klmn$ , виявляється зрушеною вниз на величину  $b_1$  відносно тієї частини кристала, що знаходиться ліворуч від площини  $klmn$  (рис. 5.18 б). При цьому на горизонтальній площині  $vrst$  виникне сходинок, а дислокація  $EF$  виявляється розрізаною на дві частини –  $EP'$  і  $PF$ . Оскільки дислокація не може закінчитися всередині кристала, зазначені частини повинні бути з'єднані ділянкою дислокації  $PP'$ , що є дислокаційним порогом. Відомо, що вектор Бюргерса  $b_2$  однаковий уздовж усієї лінії дисло-



кації  $EF$ , а поріг  $PP'$  є частиною дислокації  $EF$ . Отже, робимо висновок, що цей поріг перпендикулярний до вектора Бюргерса, тобто має крайову орієнтацію. Легко побачити, що поріг на дислокації  $EF$  за величиною і напрямом дорівнює вектору Бюргерса  $b_1$  дислокації  $AB$ , що під час руху вниз перетнула дислокацію  $EF$ .

На самій дислокації  $AB$  поріг не виникає. Це пояснюється тим, що вектор Бюргерса  $b_2$  дислокації  $EF$  паралельний лінії дислокації  $AB$ . У результаті перетинання дислокацій, показаного на рис. 5.18 б, дислокація  $AB$  змінює лише свою довжину на величину вектора Бюргерса  $b_2$  іншої дислокації. До перетинання, тобто тоді, коли дислокація  $AB$  знаходилася вище від площини  $vrst$ , лінія дислокації  $AB$  проходила через  $n$  вертикальних атомних площин. Після перетинання, тобто тоді, коли дислокація  $AB$  знаходиться вже нижче площини  $vrst$ , лінія  $AB$  проходить через  $(n+1)$  – вертикальних атомних площин. Зайва вертикальна площина, що проходить через лінію  $AB$ , – екстраплощина  $EFGH$ . Отже, у результаті перетинання крайових дислокацій, показаного на рис. 5.18, на одній з них ( $EP$ ) утворюється поріг величиною  $b_1$ , а довжина іншої збільшується на  $b_2$ . Зрозуміло, що сумарна енергія дислокацій при цьому зростає.

Результат перетинання дислокації  $AB$  із дислокацією  $EF$  не зміниться, якщо дислокація  $EF$  буде ковзати в площині  $vrst$ .

Необхідно зазначити, що результат перетинання дислокацій залежить від взаємної орієнтації ліній дислокації і векторів Бюргерса. Можна сформулювати правило, справедливе для перетинання будь-яких дислокацій: при перетинанні двох дислокацій на кожній із них утворюється поріг, при цьому поріг однієї дислокації дорівнює за величиною вектору Бюргерса іншої дислокації та однаковий із ним за напрямом.

Пороги, що утворилися, є стійкими, коли вони не лежать у площині ковзання дислокації. Поріг, що знаходиться в площині ковзання, є нестійким, тому що дислокація прагне виключити його при ковзному русі (такий поріг називають *перегином дислокації*).

При перетинанні крайової і гвинтової дислокацій і двох гвинтових дислокацій також утворюються пороги з крайовою і гвинтовою орієнтаціями.

Таким чином, при перетинанні дислокацій за рахунок утворення сходинок їх довжини збільшуються. Отже, це вимагає витрати додаткової енергії. Іншим наслідком такого акта є те, що дислокації зі сходинками стають менш рухомими, ніж до перетинання (останнє особливо сильно проявляється при перетинанні гвинтових дислокацій). Це є однією з причин деформаційного зміцнення матеріалів.

## 5.9. Дислокації в типових металевих структурах

### 5.9.1. Повні й часткові дислокації

Раніше ми розглядали моделі дислокацій на прикладі простих кубічних кристалічних ґраток, де після пробігу дислокації відновлюється вихідна конфігурація атомів. Вектор Бюргерса тут завжди збігається з одним із трансляційних векторів ґратки. Ці вектори характеризують тотожну трансляцію – перенесення ґратки таким чином, що кінцеве її положення не можна відрізнити від початкового.

У простих кубічних структурах тотожну трансляцію забезпечують, наприклад, вектори  $a < 100 >$ ,  $a < 110 >$  або  $a < 111 >$ . Дислокації з такими векторами Бюргерса називають *одиничними дислокаціями*, або *дислокаціями одиничної потужності*. Однак можливі дислокації  $n$ -кратної потужності. Такі дислокації сильно деформують кристалічну ґратку, і прагнуть розділитися на дислокації одиничної потужності. Оскільки енергія різних дислокацій різна, то в кристалі повинні в основному зустрічатися дислокації,

які мають мінімальне значення вектора Бюргерса. Для простих кубічних ґраток це дислокації з  $a < 100 \text{ \AA}$ . Одиночні й кратні дислокації забезпечують при пробігу через кристал тождну трансляцію ґратки. Такі дислокації називають **повними**.

У типових металевих структурах існують також такі дислокації, що їх переміщення по кристалу не приводить до тождної трансляції в зоні зрушення, хоча нове положення атомів буде механічно стабільним. Дислокація з вектором Бюргера, яка не є вектором тождної трансляції, називається **частковою**, або **неповною дислокацією**. Кожен тип кристалічної структури характеризується своїм набором повних і часткових дислокацій.

Між повними і частковими дислокаціями можуть відбуватися такі реакції: повна дислокація може розщеплюватися на часткові, часткові можуть поєднуватися в повні, повна і часткова дислокації можуть утворити часткову дислокацію. Теорія дислокацій розглядає й інші варіанти дислокаційних реакцій.

Суми векторів Бюргерса дислокацій до реакції і після повинні бути однаковими. Тому якщо відбувається реакція  $k_1 \langle u_1 v_1 w_1 \rangle = k_2 \langle u_2 v_2 w_2 \rangle + k_3 \langle u_3 v_3 w_3 \rangle$ , де  $k_1 \langle u_1 v_1 w_1 \rangle$  і т. ін., то вектори Бюргерса в кристалографічних символах дорівнюють  $k_1 u_1 = k_2 u_2 + k_3 u_3$ ;  $k_1 v_1 = k_2 v_2 + k_3 v_3$ ;  $k_1 w_1 = k_2 w_2 + k_3 w_3$ .

Можливість тієї чи іншої реакції можна визначити за критерієм Франка. Він базується на тому факті, що реакція повинна приводити до зменшення енергій системи, також враховується те, що енергія дислокації пропорційна квадрату вектора Бюргерса. Критерій Франка стверджує, що реакція можлива, якщо сума квадратів векторів Бюргерса до реакції буде більшою від суми квадратів векторів Бюргерса дислокацій, що утворилися в результаті реакції. Наприклад, нестійкість повної дислокації  $n$ -кратної потужно-

сті ( $nb$ ) та розпад її на  $n$  одиничних дислокацій із вектором Бюргерса  $b$  узгоджуються з тим, що  $n^2b^2 > nb^2$ .

### 5.9.2. Повні дислокації в ГЦУ-гратках

У ГЦУ-гратках існують три одиничних вектори тотожної трансляції  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  (рис. 5.19). Площина базису (0001) є площиною щільного пакування атомів. У напрямі найбільшої щільності пакування  $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$  знаходиться мінімальний одиничний вектор тотожної трансляції –  $\vec{b}_1 = \frac{a}{3} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ . Потужність цього вектора дорівнює  $a$ -періоду кристалічної ґратки. Коефіцієнт  $1/3$  узятий тому, що вектор із такими координатами становить 3 періоди ґратки.

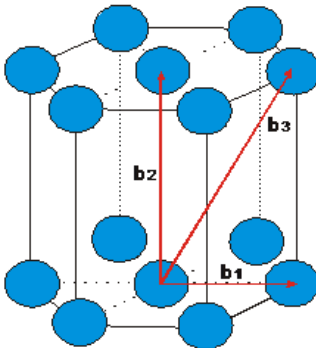


Рисунок 5.19 – Вектори тотожної трансляції в ГЦУ-структурі

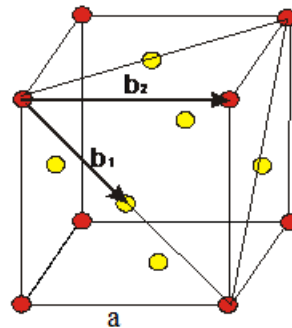


Рисунок 5.20 – Вектори тотожної трансляції в ГЦК-структурі

У металах з ГЦУ-ґратками ковзання дислокацій експериментально спостерігається у площинах базису (0001), призми  $\{10\bar{1}0\}$ , піраміди першого роду  $\{10\bar{1}1\}$  і піраміди другого роду  $\{11\bar{2}2\}$ . У площинах базису і призми ковзають повні дислокації –  $1/3 \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ , у площині піраміди

другого роду – дислокації  $1/3 \langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$ , а в площинах піраміди першого роду – і ті й інші.

У ГЦК-гратках площиною найбільш щільного пакування є площина  $\{111\}$ , а напрям найбільш щільного пакування – діагональ грані куба  $\langle 110 \rangle$ . Мінімальний одиничний вектор тотожної трансляції  $b_1$  з'єднує атом у вершині кубічної комірки з атомом у центрі грані (вектор  $b_1 = a/2 [011]$ ). Одиничним вектором тотожної трансляції є також вектор  $b_2 = a[010]$  (рис. 5.20).

### 5.9.3. Розщеплення дислокацій

Повна дислокація може розщеплюватися на часткові, якщо виконується критерій Франка.

Відомо, що ковзання відбувається в найбільш щільно упакованих площинах у напрямі щільного пакування атомів. Так, у ГЦК-металах ковзання здійснюється в площині  $(111)$  у напрямі  $\langle 110 \rangle$ . На рис. 5.21 показано щільне розміщення куль у площині

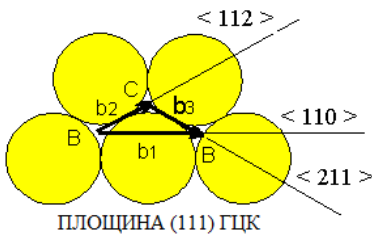


Рисунок 5.21 – Розщеплення повної дислокації на часткові:

$$\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$$

Шоклі уперше висловив припущення, що для дислокації  $\frac{1}{2} a [101]$  енергетично вигідніше розщепитися на

$$\text{дві часткові дислокації: } \frac{1}{2} a [101] \rightarrow \frac{1}{6} a [211] + \frac{1}{6} a [112].$$

міщення куль у площині  $(111)$ . Найбільш коротким вектором гратки є вектор  $\frac{1}{2} a \langle 110 \rangle$ , що з'єднує атом у куті куба з атомом у центрі грані. Цей вектор є вектором трансляції з позиції  $B$  в аналогічну позицію  $B$ . Однак це зрушення легше зробити через позицію  $C$ .

Для здійснення такого зрушення необхідно, щоб у кристалі утворилися дві зайві екстраплощини. Якщо розглядати від'ємну дислокацію, то потрібно вилучити дві екстраплощини 1 і 2, як показано на рис. 5.22, вертикальними лініями. Такі дві дислокації сильно спотворюють кристалічну ґратку, і тому енергетично вигідно їх відштовхування. Таким чином, дві екстраплощини 1 і 2 віддаляються на деяку відстань одна від одної. Проміжок між дислокаціями являє собою дефект пакування з ГЦУ-структурою. Під час руху дислокації перша екстраплощина переводить атоми в неправильне положення, властиве ГЦУ-структурі, а та, що йде за нею повертає атоми в положення, властиве ГЦК-структурі. Отже, під час руху дислокації переміщується область, що вміщує дефект пакування.

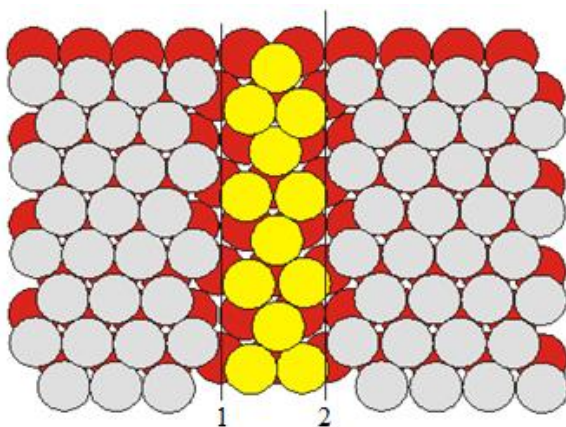


Рисунок 5.22 – Розщеплення дислокації в площині (111) в ГЦК-структурі з утворенням дефекту пакування

Аналогічно поведуться повні дислокації в ГЦУ-структурах. Тут повна дислокація розщеплюється на дві часткові за схемою

$$\vec{b}_1 = \frac{a}{3} [\bar{1} 2 \bar{1} 0] \rightarrow \frac{1}{6} a [1100] + \frac{1}{6} a [1010].$$

У результаті після відштовхування часткових дислокацій виникає прошарок дефекту пакування з ГЦК-структурою та порядком чергування щільно упакованих шарів АВАВСАВ.

Рух часткової дислокації переводить атоми у невласливе для даної ґратки положення з більшою енергією. Внаслідок цього дефект пакування має підвищену відносно матриці енергію. Енергія, що припадає на одиницю площі дефекту, називається *енергією дефекту пакування*  $\gamma$ . Розмірність енергії дефекту пакування – Н/м, вона збігається з розмірністю поверхневого натягу. Сумарна енергія розтягнутої дислокації складається з енергій двох часткових дислокацій, енергії їх пружного відштовхування та енергії дефекту пакування. Поверхневий натяг дефекту пакування прагне стягнути часткові дислокації до себе. При певній відстані між частковими дислокаціями встановлюються рівновага сил їх стягування, викликана поверхневим натягом дефекту пакування, і сили пружного відштовхування часткових дислокацій. Ця відстань називається *шириною розтягнутої дислокації*.

Сила взаємного відштовхування двох паралельних дислокацій із векторами Бюргерса  $\vec{b}_1$  і  $\vec{b}_2$  приблизно оцінюється як

$$F = \frac{G\vec{b}_1\vec{b}_2}{2\pi d}, \quad (5.21)$$

де у чисельнику дробу стоїть скалярний добуток векторів Бюргерса. У разі розщеплення в ГЦК-ґратках дислокації  $b = \frac{a}{2} < 110 >$  на дві часткові дислокації  $\vec{b}_1$  і  $\vec{b}_2$  кут між векторами Бюргерса становить  $60^\circ$ . Тоді

$$F = \frac{Gb_1b_2 \cos 60^\circ}{2\pi d}. \quad (5.22)$$

Із рівності  $F = \gamma$  одержимо рівноважну відстань між частковими дислокаціями

$$d_o = \frac{Gb_1b_2 \cos 60^\circ}{2\pi\gamma}. \quad (5.23)$$

Серед металів найнижчу енергію дефекту пакування (20 МДж/м<sup>2</sup>) має срібло. При цьому ширина розтягнутих дислокацій становить близько 10 міжатомних відстаней. У тугоплавких металах, таких як молібден, вольфрам, енергія дефекту пакування становить 300 МДж/м<sup>2</sup> та більше. Відповідно ширина розтягнутих дислокацій тут настільки мала, що звичайні методи електронної мікроскопії не виявляють розщеплення повної дислокації на часткові. Вважається, що величина  $d_o$  у цих металах не перевищує двох міжатомних відстаней.

Мала величина розщеплення часткових дислокацій може бути зв'язана з низьким значенням модуля зсуву матеріалу. Так, в алюмінії з цієї причини дислокації можна розглядати як нерозщеплені.

Деякі легувальні елементи здатні істотно знижувати енергію дефекту пакування. Класичними матеріалами із сильно розтягнутими дислокаціями є нержавіюча аустенітна сталь, латунь і алюмінієва бронза. Ширина розтягнутих дислокацій відіграє важливу роль у процесах пластичної деформації, багато в чому визначає механічні властивості металів і сплавів.

### **5.10. Розмноження дислокацій**

При спостереженні характеру деформації монокристалів виявляється, що величина сходинок, які утворюються в результаті виходу дислокацій на поверхню кристалу, на декілька порядків перевищують сумарний вектор Бюргерса тих дислокацій, які знаходилися у відповідних площинах



ковзання перед пластичною деформацією. Отже, наявних перед початком деформації дислокацій зовсім недостатньо, щоб пояснити такі великі зрушення послідовним пробігом дислокацій за однією площиною ковзання. Також добре відомо, що при пластичній деформації густина дислокацій може збільшуватися на декілька порядків. Усе це обумовлює пошук механізмів утворення дислокацій у процесі деформації металів.

У 1950 р. Франк і Рід запропонували простий механізм розмноження дислокацій у процесі пластичної деформації матеріалу. Джерелом дислокацій є дислокація із закріпленими кінцями  $DD'$ . На рисунку 5.23 а площина креслення є площиною ковзання, що містить лінію дислокації  $DD'$ . Прикладене однорідне напруження  $\tau$  вигинає лінію дислокації в дугу (рис. 5.23 б), а лінійний натяг дислокації прагне її випрямити. В умовах, коли прикладена сила зрівноважує силу натягу, радіус дуги  $r$  визначається зі співвідношення  $\tau = aGb/r$ . У міру зростання дотичного напруження дуга все більше вигинається, і радіус її зменшується. Коли дуга стає півколом, її радіус  $r = l/2$ , де  $l$  – довжина дислокації. Це мінімальний радіус, йому відповідає максимальне значення дотичного напруження  $\tau_{кр} = 2aGb/l$ . Беручи  $a = 0,5$ , одержимо

$$\tau_{кр} = Gb/l. \quad (5.24)$$

Якщо у формулу (5.24) підставити значення  $G$ ,  $b$  і  $l = 10^{-4}$  см, типові для відпалених монокристалів кольорових металів, то  $\tau_{кр} = 1$  МПа. Ця величина добре узгоджується з експериментальними значеннями критичного напруження сколювання.

При будь-яких значеннях  $\tau < \tau_{кр}$  дуга стабільна – певному значенню  $\tau$  відповідає певне значення  $r$ . Якщо дуга ще не вигнулася у півколо, то при зменшенні прикладеного напруження сила натягу буде пружно випрямляти дугу.

Площа, через яку просувається лінія дислокації, затушована на рис. 5.23; вона є зоною, де зрушення вже пройшло. Напрямок прикладеного напруження залишається увесь час незмінним, а сила  $f = b\tau$ , що діє на дислокацію, у кожній точці перпендикулярна до лінії дислокації, тобто спрямована вздовж радіуса кривої (див. стрілки на рис. 5.23).

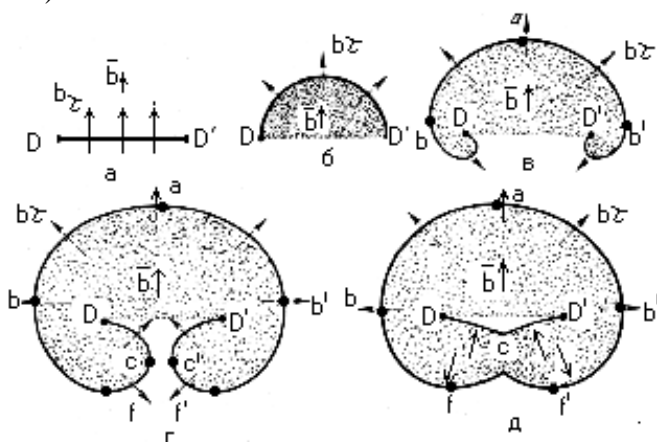


Рисунок 5.23 – Етапи утворення плоскої петлі джерелом Франка – Ріда

Вигинання дуги від  $r = \infty$  (пряма  $DD'$ , рис. 5.23 а) до  $r = r_{кр}$  (півколо на рис. 5.23 б) вимагає безперервного підвищення дотичного напруження від нуля до  $\tau_{кр} = Gb/l$ . При будь-якому невеликому перевищенні  $\tau_{кр}$  подальше розширення петлі дислокації приводить до збільшення радіуса дуги, і лінія дислокації виявляється в нестабільному положенні – при постійному напруженні, що тепер може стати й меншим від  $\tau_{кр}$ , дислокаційна петля мимовільно розширюється, описуючи все більшу і більшу площу (рис. 5.23 в, г). Тому напруження, що потрібне для вигинання лінії дислокації у півколо, називають критичним.

Петля, що розширюється, залишається закріпленою в точках  $D$  та  $D'$  і тому закручується навколо цих точок у вигляді двох симетричних спіралей під дією сили  $b\tau$ , весь час перпендикулярної до лінії дислокації на всіх її ділянках (рис. 5.23 в, г). При такому закручуванні обов'язково настає момент, коли дві симетричні спіралеподібні частини дислокації стикаються. У місці їх зіткнення зустрічаються ділянки дислокацій протилежного знака. Вони взаємно знищуються, в результаті чого одна дислокація поділяється на дві – замкнену петлю і дислокацію  $DCD'$ , що складається з двох дуг (рис. 5.23 д).

Замкнена дислокаційна петля не зв'язана з точками закріплення  $D$  і  $D'$ . Під дією дотичного напруження вона може необмежено поширюватися в усі боки і, якщо немає інших перешкод, вийти на поверхню кристала.

Дислокація  $DC'$  під дією прикладеного напруження і лінійного натягу скорочує свою довжину до  $DD'$ , тобто набуває стартового положення вихідної дислокації. Після цього, якщо продовжує діяти напруження, не менше від  $\tau_{кр}$ , нова дислокація вже розглянутим шляхом створює нову дислокаційну петлю та дислокацію  $DD'$  і т. ін. У такий спосіб джерело Франка – Ріда може генерувати необмежену кількість петель дислокацій в одній площині ковзання і створювати в цій площині значне зрушення.

На перший погляд може здаватися незрозумілим, чому при напруженні, що діє в тому самому напрямі, спочатку спіральні ділянки дислокації, а потім замкнена петля поширюються в усі боки, у тому числі й у напрямі, прямо протилежному прикладеному напруженню. Це легко усвідомити, якщо звернути увагу на орієнтацію різних ділянок лінії дислокації і згадати про напрямок руху дислокацій різної орієнтації і різного знака та про поширення дислокаційної петлі.

Якщо вихідна дислокація  $DD'$  була чисто крайовою, то при вигинанні її в дугу вона перетворюється в змішану дислокацію. На рисунку 5.23 поблизу точки  $a$  дислокація має крайову, поблизу точок  $b$  і  $b'$  – гвинтову, а в проміжних точках – змішану орієнтацію. Ділянка крайової орієнтації рухається за напрямом вектора Бюргерса, а ділянки гвинтової орієнтації – перпендикулярно до нього. Оскільки останні в точках  $b$  і  $b'$  мають протилежні знаки, то вони переміщуються під дією однієї й тієї самої сили в прямо протилежних напрямках. На ділянках поблизу точок  $f$  і  $f'$  дислокація має крайову орієнтацію (рис. 5.23 г). Знак крайової дислокації поблизу точок  $f$  і  $f'$  протилежний знаку крайової дислокації поблизу точки  $a$ . Якщо, наприклад, вихідна дислокація  $DD'$  позитивна, то ділянка крайової орієнтації поблизу точки  $a$  також є позитивною дислокацією, а ділянки поблизу  $f$  і  $f'$  – негативною крайовою дислокацією. Під дією тих самих прикладених напруг крайові дислокації різного знака переміщуються в прямо протилежних напрямках.

Поблизу точок  $c$  і  $c'$  ділянки дислокації мають гвинтову орієнтацію й протилежні знаки. Рухаючись у напрямі дії на них сили  $bt$  назустріч одна одній, вони анігілюють.

Замкнена петля на рис. 5.23, як уже зазначалося, поширюється в усі боки. З цим узгоджується те положення, що ділянки з крайовою орієнтацією  $a$  і  $f$  (а також  $f'$ ), що мають різні знаки, повинні рухатися в протилежних напрямках під дією одного й того самого напруження. Те саме відбувається з ділянками гвинтової орієнтації  $b$  і  $b'$ , що мають різні знаки (див. також рис. 5.3).

Механізм розмноження дислокацій за схемою Франка – Ріда підтверджений експериментально. Крім того, існують ще кілька теоретичних побудов щодо механізмів розмноження дислокацій.

Електронно-мікроскопічні дослідження засвідчують, що джерелами дислокацій є межі зерен і двійників, поверхня зразка, дисперсні частинки іншої фази. Механізм дії більшості таких джерел надійно встановити поки ще не вдається.

## **5.11. Взаємодія дислокацій із точковими дефектами**

### **5.11.1. Взаємодія дислокацій із домішковими атомами. Атмосфери Коттрелла**

Пружні поля напружень дислокації і домішкового атома взаємодіють, у результаті домішковий атом зазнає з боку дислокації сили притягання. Причину цього притягання легко зрозуміти розглядаючи розподіл пружних напружень навколо дислокації. З одного боку від площини ковзання розміщена область гідростатичного (всебічного) стиску, а з іншого боку – гідростатичного розтягу. Атоми елемента впровадження притягаються до області гідростатичного розтягу і розміщуються в ній (під краєм екстраплощини). Тут їм легше розміститися, ніж у досконалій області кристалічної ґратки, де такі атоми створюють поле значних напружень. Якщо атоми елемента, розчиненого за способом заміщення, за своїми розмірами більші за атоми основного металу, то вони притягаються до області гідростатичного розтягу. Атоми елемента, розчиненого за способом заміщення з меншими розмірами, ніж атоми основного металу, притягаються до області гідростатичного стиску і розміщуються в ній (над краєм екстраплощини). Таке їх розміщення дає вигреш в енергії.

Енергія зв'язку крайової дислокації з домішковими атомами обумовлена не лише їх пружною взаємодією, а й електричною. Область розрідження поблизу краю екстраплощини через надлишок електронів має слабкий негативний заряд, а область стиску – позитивний заряд. Крайова і змішана дислокації є слабкими електричними лінійними

диполями. Тому існує електрична взаємодія між дислокацією і домішковими атомами, що несуть заряд. Ця взаємодія була оцінена кількісно. У металах електрична взаємодія дислокації з домішковим атомом значно слабша, ніж пружна.

Таким чином, притягання атомів домішок, що викликається різними причинами, приводить до осадження цих атомів у вигляді ланцюжка вздовж краю екстраплощини дислокації. Такий ланцюжок атомів називається *атмосферою Коттрелла*.

### 5.11.2. Атмосфери Сузукі

У ГЦК-структурі дефект пакування розтягнутої дислокації є тонким прошарком із чергуванням шарів, характерним для ГЦУ-структури. Розчинність будь-якого елемента в ГЦК- і ГЦУ-гратках у загальному випадку повинна бути різною. При досить високій температурі атоми домішок перерозподіляються дифузійним шляхом між дефектом пакування і ГЦК-гратками аналогічно перерозподілу елементів між двома фазами. Тому такий перерозподіл атомів був названий Сузукі хімічною взаємодією розтягнутої дислокації з розчиненими атомами. Домішкові атоми або дифундують у дефект пакування, або йдуть із нього. При цьому середня концентрація домішки залишається практично сталою. Змінену концентрацію домішкових атомів або атомів легуючого елемента в дефекті пакування розтягнутої дислокації називають *атмосферою Сузукі*.

Процес утворення атмосфери Сузукі зменшує енергію дефекту пакування, отже, приводить до збільшення ширини розтягнутої дислокації. Енергія хімічного зв'язку домішкового атома з розтягнутою дислокацією становить 0,1–0,2 еВ та більше. На відміну від пружної коттреллівської взаємодії хімічна взаємодія Сузукі проявляється однаково сильно у випадку крайових і гвинтових

дислокацій у ГЦК-гратках. Впливу атмосфери Сузукі на поведінку дислокацій приділяють особливу увагу під час дослідження розчинів на основі міді та нікелю.

### **5.11.3. Взаємодія дислокацій із вакансіями і міжвузловими атомами**

Поле напружень крайової дислокації взаємодіє з пружними полями вакансій і міжвузлових атомів. Міжвузловий атом притягується до області гідростатичного розтягу, а вакансія – до області гідростатичного стиску. Пружна взаємодія вакансій із дислокаціями слабша, ніж міжвузлових атомів, навколо яких деформація ґратки більша.

Вакансії та міжвузлові атоми, прийшовши до дислокації, можуть зникати на порогах. На рисунку 5.3 показаний поріг на крайовій дислокації. Частина екстраплощини закінчується на одній площині ковзання, а частина – на сусідній. Висота сходинки – одна міжатомна відстань. Коли вакансія підходить до сходинки і осідає там, сходинка зміщується на одну міжатомну відстань уздовж краю екстраплощини. При цьому вакансія як така зникає. Якщо ж до сходинки підходить і приєднується міжвузловий атом, то вона зміщується на одну міжатомну відстань у протилежному напрямі, а цей атом перестає існувати як міжвузловий – він стає частиною екстраплощини. Отже, крайова дислокація може бути стоком для вакансій і міжвузлових атомів і тим краще, чим більша концентрація сходинок на дислокаціях.

Результат взаємодії крайової дислокації з домішковими атомами принципово відмінний від результату її взаємодії з вакансіями і міжвузловими атомами основної речовини. Якщо останні можуть зникати, то домішкові атоми зберігають свою індивідуальність і утворюють своєрідні атмосфери.

Якщо швидкість підходу вакансій і міжвузлових атомів до дислокації більша за швидкість зникнення їх на порогах, то ці дефекти можуть утворити атмосферу навколо лінії дислокації типу Коттреллівської домішкової атмосфери.

Крайові компоненти змішаних дислокацій пружно взаємодіють із міжвузловими атомами. Вакансія може притягатися і до чисто гвинтової дислокації. Пояснюється це тим, що вакансія – порожнє місце, і за її наявності пружна енергія дислокації локально зменшується.

## 5.12. Гальмування дислокацій

### 5.12.1. Сила Пайєрлса

Рух дислокації гальмується, під дією різноманітних факторів. Вивчення цих факторів становить винятковий інтерес, тому що з гальмуванням дислокацій прямо зв'язані найважливіші механічні властивості матеріалів і насамперед міцність металів. Навіть у кристалі, вільному від інших дефектів, ковзанню дислокації перешкоджають сили «тертя», обумовлені періодичним полем кристалічної ґратки. Основну гальмівну дію на дислокацію чинять інші дислокації, точкові й поверхневі дефекти.

Розглянемо, яке мінімальне напруження потрібне для руху крайової дислокації в кристалі, вільному від інших дефектів. Щоб дислокація пододала потенціальний бар'єр, що розділяє два сусідні її положення в енергетичних ямах, необхідна деяка сила. Вона називається силою Пайєрлса (або силою Пайєрлса – Набарро). Оскільки ця сила визначається властивостями ґратки, то мають на увазі силу «тертя» у кристалічних ґратках.

Сила, що діє на одиницю довжини дислокації, дорівнює  $f = b\tau$ , тому можна для сили Пайєрлса записати:  $f_n = b\tau_n$ , де  $b$  – вектор Бюргерса, а  $\tau_n$  – мінімальне дотичне на-



пруження, необхідне для ковзання дислокації в кристалі (напруження Пайєрлса).

Розрахунок сили Пайєрлса – дуже складна і до кінця не розв’язана задача. Справа у тому, що невідомі точне розміщення атомів у ядрі дислокації і точний закон зміни сил взаємодії між сусідніми атомними площинами при зрушенні на одну міжатомну відстань.

Метод аналізу, створений Пайєрлсом і Набарро, при синусоїдальному законі, що описує сили взаємодії між сусідніми атомними площинами при їх відносному зсуві, приводить до такого виразу для напруження Пайєрлса:

$$\tau_n = \frac{2G}{1-\mu} \exp\left(-\frac{2\pi}{1-\mu} \cdot \frac{a}{b}\right), \quad (5.25)$$

де  $G$  – модуль зсуву;  $\mu$  – коефіцієнт Пуассона;  $a$  – відстань між сусідніми атомними площинами, у яких відбувається ковзання;  $d$  – міжатомна відстань у напрямі ковзання.

Чим більші сили міжатомного зв’язку, від яких залежить модуль зсуву, тим більше  $\tau_n$ . Критичне напруження знижується зростанням відношення  $a/b$ . Для площин і напрямків із щільним пакуванням атомів це відношення звичайно найбільше. От чому ковзання легше всього йде за площинами і напрямками щільного пакування.

### **5.12.2. Гальмування дислокацій при їх пружних взаємодіях і перетинанні з іншими дислокаціями**

Проходячи через ліс дислокацій, ковзна дислокація зазнає сильного гальмування, обумовленого різними причинами.

При зближенні з дислокаціями лісу ковзна дислокація пружно вигинається біля точок майбутнього перетинання. Якщо ковзна дислокація була розтягнута, то перед момен-

том перетинання виникають перетяжки дефекту пакування, для чого потрібне більш високе напруження.

Сильну гальмівну дію викликають також пороги на гвинтових дислокаціях, що утворюються у великій кількості при перетинанні дислокацій лісу.

У ГЦК-структурі під час зустрічного руху розтягнутих дислокацій у площинах ковзання, що перетинаються, утворюються дислокації Ломера – Коттрелла, міцно прив'язані до лінії перетинання площин. «Сидяча» дислокація Ломера – Коттрелла є бар'єром для інших дислокацій, що ковзають у площинах, в яких знаходиться клинчастий дефект пакування. Ковзна дислокація, зустрівшись у своїй площині ковзання з хвостовою дислокацією бар'єра Ломера – Коттрелла, зазнає відштовхування з боку поля її пружних сил і після певного зближення зупиняється. Наступна дислокація, що ковзає в тій самій площині, буде зупинена раніше затриманою дислокацією і таке ін. Таким чином, біля бар'єра Ломера – Коттрелла виникає скупчення, накопичення дислокацій.

На кожен дислокацію, що наближається до бар'єра, діють результуючі напруження від раніше зупинених дислокацій. Тому кожна нова дислокація зупиняється на більш далекій відстані від попередньої. Скупчення дислокацій в одній площині ковзання (плоске скупчення) з характерним розподілом їх біля бар'єра іноді називають «горизонтальним» угрупованням на відміну від «вертикального» угруповання (стілки) з дислокацій одного знака, розміщених одна над одною в паралельних площинах ковзання. Накопичення, утворене крайовими дислокаціями, означає утворення великої кількості паралельних екстраплощин, що діють як клини. Сто крайових дислокацій одного знака на довжині 5000 міжатомних відстаней створюють кут вигину кілька градусів.

Бар'єри Ломера – Коттрелла не лише зупиняють ковзні дислокації, а й можуть припинити генерування нових дислокацій. Кожна дислокаційна петля, породжена джерелом Франка – Ріда, створює зустрічне напруження, що діє на наступні петлі й саме джерело. При віддаленні петлі від джерела протиполе слабшає. Якщо ж недалеко від джерела є бар'єр, у якому накопичуються дислокації, то сумарне поле напруження може створити в площині ковзання таке зустрічне напруження, що джерело дислокацій перестане діяти.

Коли біля бар'єра зупиняються розтягнуті дислокації, то під дією прикладених напружень ширина їх зменшується. Чим ближче до бар'єра, тим більш стиснені розтягнуті дислокації. Якщо передні дислокації цілком стягуються, то вони можуть обійти бар'єр Ломера – Коттрелла: стягнута гвинтова дислокація обходить бар'єр поперечним ковзанням, а стягнута крайова – переповзанням (при достатній дифузійній рухливості атомів).

Сидяча дислокація Ломера – Коттрелла – один із досить ефективних бар'єрів для ковзних дислокацій, а кількість таких бар'єрів у ГЦК-ґратках під час деформування велика, тому що ковзання відбуваються у площинах, що перетинаються. З розвитком деформації кількість бар'єрів Ломера – Коттрелла зростає, і вони можуть оточити та замкнути всі джерела Франка – Ріда. Це вважається однією з основних причин деформаційного зміцнення (наклепу) металу. Існують й інші джерела гальмування дислокацій, що виникають у процесі самої пластичної деформації, – дислокаційні диполі та сплетення.

Таким чином, у міру розвитку пластичної деформації з різних причин підсилюється гальмування дислокацій, що обумовлює наклеп матеріалу. Експериментальні дані і теоретичний аналіз із використанням різних моделей гальмування дислокацій показують, що напруження зрушення

зростає пропорційно загальній густині дислокацій у степені одна друга.

### **5.12.3. Гальмування дислокацій межами зерен і субзерен**

Міжзернова межа – досить ефективний бар'єр для дислокацій. Бар'єрна дія межі обумовлена тим, що при переході через неї змінюється орієнтування площин ковзання, а сама межа являє собою область неупорядкованого розміщення атомів. У загальному випадку якби дислокація зі своїм вектором Бюргерса перейшла в сусіднє зерно, то цей вектор був би довільно орієнтований відносно кристалічної ґратки нового зерна, і рух такої дислокації повинен спричинити дуже сильне порушення пакування атомів. Тому ковзна дислокація, дійшовши до міжзернової межі, зупиняється. Наступна дислокація, що ковзає в тій самій площині в напрямі до межі зерна, буде зазнавати відштовхування з боку поля пружних напружень раніше зупиненої дислокації і після деякого зближення з нею також цілком загальмується і т. ін. Таким чином, поблизу міжзернової межі, як і біля бар'єра, виникає накопичення дислокацій.

Напруження від накопичення дислокацій в одному зерні пружно поширюються через межу і можуть активізувати джерела Франка – Ріда в сусідніх зернах. Отже, пластична деформація передається від зерна до зерна не переходом ковзних дислокацій через межу, а естафетним шляхом.

Двійникова межа, як і межа між зернами, через розходження в орієнтації площин ковзання з обох боків від неї є бар'єром для руху дислокацій.

Межі субзерен як дислокаційні бар'єри порівняно з межами між зернами значно менш ефективні.

#### 5.12.4. Гальмування дислокацій дисперсними частинками

Межа між різними фазами речовини може стати ефективним бар'єром для ковзних дислокацій. При переході через міжфазову межу змінюється не лише орієнтація, а й тип кристалічної ґратки. Але повне зупинення дислокацій на міжфазовій межі відбувається лише тоді, коли ця межа безперервна і має досить велику довжину. У промислових сплавах друга фаза частіше за все розподілена у вигляді дисперсних включень усередині основної фази, наприклад після старіння. У таких сплавах діють різні за своєю природою фактори, що спричиняють гальмування дислокацій. Якщо відстань між частинками другої фази досить велика, дислокація під дією прикладеного дотичного напруження вигинається між ними. Її ділянки замикаються за кожною частинкою і, залишивши навколо частинок дисперсної фази петлі, дислокація продовжує ковзати у попередньому напрямі (рис. 5.24). Механізм змикання двох вигнутих об-

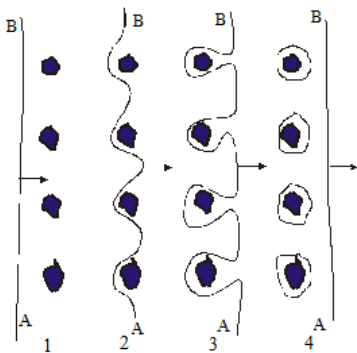


Рисунок 5.24 – Схема подолання дислокацією АВ дисперсних частинок фази з утворенням дислокаційних петель

залишає навколо кожної з них кільце, сумарна довжина

ластей дислокації навколо частинки з утворенням петлі аналогічний механізму змикання двох її спіральних ділянок з утворенням петлі під час роботи джерела Франка – Ріда. Однак тут зона зрушення знаходиться не всередині петлі, що розширюється, а розміщена поза петлею, що звужується й утворює кільце навколо частинки. Кожна нова дислокація, що проходить між частинками,

дислокацій, а відповідно, й енергія зростають. Бусини з дислокаційних кілець навколо дисперсних частинок створюють поля пружних напружень, що утруднюють проштовхування нових дислокацій між частинками. Цим значною мірою обумовлене деформаційне зміцнення старіючих сплавів. Розглянутий механізм обходу дислокаціями частинок другої фази називається, за іменем його автора, механізмом Орована.

Явища гальмування дислокацій дисперсними частинками другої фази широко використовують під час розроблення високоміцних матеріалів.

#### **5.12.5. Гальмування дислокацій атмосферою Коттрелла та Сузукі**

В атмосфері Коттрелла атоми домішки або легуючого елемента прив'язані до дислокацій силами пружної взаємодії. Ковзна дислокація прагне потягнути за собою атмосферу Коттрелла, яка на відміну від ковзної дислокації може переміщатися лише дифузійним шляхом. Тому атмосфера з розчинених атомів здатна переміщуватися разом із дислокацією, що знаходиться в центрі цієї атмосфери, лише при високих температурах і дуже малих швидкостях ковзання дислокацій. При збільшенні швидкості ковзання атмосфера трохи відстає від ядра дислокації, і сила притягання до атмосфери гальмує дислокацію. У цьому разі швидкість руху дислокації вже лімітується швидкістю міграції атомів атмосфери. Дислокації разом з атмосферою Коттрелла можуть ковзати, наприклад, в умовах повзучості.

При підвищених швидкостях деформування металу або невисоких температурах атмосфери не встигають за переміщенням дислокацій та утримують їх на одному місці. Енергія зв'язку атома атмосфери з дислокацією визначає роботу, яку необхідно виконати для відриву дислокації від

своєї атмосфери. Якщо прикладене напруження недостатнє для відриву дислокації від атмосфери, то дислокація залишається закріпленою, нерухомою. Таке закріплення дислокацій атмосферою Коттрелла робить великий внесок у зміцнення металу домішками і малими добавками. Відривом дислокацій від домішкової атмосфери пояснюють різке зменшення напруження, необхідного для розвитку пластичної деформації, і появу при цьому зуба на площадці текучості на кривій розтягу металу (рис. 5.25).

«Хімічний» зв'язок атомів розчиненого елемента з розтягнутою дислокацією обумовлює гальмування дислокацій атмосферою Сузукі. На відміну від атмосфери Коттрелла, що утворюється уздовж ліній дислокацій і тому насичується при дуже невеликих кількостях домішки (соті і навіть тисячні частки відсотка), атмосфера Сузукі через відносно велику площу дефекту пакування насичується при досить

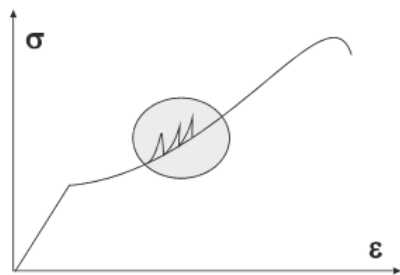


Рисунок 5.25 – Поява зуба текучості на кривій розтягу

великих концентраціях легуючого елемента (відсотки). Тому сильна гальмівна дія атмосфери Коттрелла проявляється вже при малому вмісті домішок у матеріалі, а значна гальмівна дія атмосфери Сузукі – при набагато більших концентраціях легуючих елементів.

При великій ширині дефекту пакування термічні флуктуації практично не можуть вивільнити розтягнуту дислокацію з атмосферою Сузукі. Тому в зміцненні сплавів роль блокування дислокацій атмосферою Сузукі повинна сильніше проявитися при високотемпературному деформуванні, коли термічні флуктуації сприяють відриву дислокацій від атмосфери Коттрелла.

### 5.13. Класифікація механізмів утворення дислокацій

Механізм утворення дислокацій – одне з найменш вивчених питань теорій, що спрямованих на вивчення недосконалоостей кристалічних ґраток матеріалів. У дослідників немає єдиної точки зору з приводу механізму утворення дислокацій. Нагадаємо, що енергія дислокацій становить декілька електрон-вольт на атом. Тому термічна активація не може допомогти утворенню дислокацій (на противагу утворенню точкових дефектів). На сьогодні зрозуміло лише, що дислокації можуть утворюватися різними способами.

Відразу ж після кристалізації металеві моно- і полікристалічні речовини містять, як правило, дуже велику кількість дислокацій. Отже, дислокації можуть виникати безпосередньо на межі кристалізації або ж при охолодженні кристалів після зникнення рідкої фази. Нижче розглянуті шість можливих механізмів утворення дислокацій.

1. Припустимо, що кристал, який не має дислокацій, росте шляхом приєднання атомів до сходинки монокристала на новому шарі. Коли цей шар повністю добудовується, то для утворення нового атомного шару потрібне виникнення на гладкій поверхні кристала двовимірного зародка, що є найбільш вузьким моментом процесу росту досконалого кристала і вимагає великих пересичень (переохолоджень) розчину. Цей етап відсутній, якщо росте кристал, що містить гвинтову дислокацію. Приєднання атомів до сходинки на його поверхні приводить до обертання сходинки. Оскільки атоми відкладаються на гвинтовій поверхні, то сходинка весь час продовжує існувати, полегшуючи тим самим приєднання атомів до кристала, відповідно полегшуючи ріст кристала. Кристал, що містить гвинтову дислокацію, являє собою атомну площину, закручену за спі-



раллю. Яким же чином виникає таке закручування в перший момент росту монокристала при утворенні зародка? Відомо, що кристали легко зароджуються на стінках і дрібних твердих частинках, що знаходяться в об'ємі розплаву. На поверхню таких підкладок виходять гвинтові дислокації, тобто тут уже є готові сходинки, до яких і приєднуються атоми з розплаву, що кристалізується. Таким чином, гвинтова дислокація з підкладки неначе «проростає» у кристал.

2. Інша причина зародження дислокацій у період кристалізації – виникнення напружень. Коли відбувається орієнтоване наростання (епітаксія) кристала на підкладку, то завжди при сполученні двох ґраток через наявність невеликої невідповідності їх кристалічних сталих виникають напруження в підкладці та епітаксiальному шарі. Коли товщина епітаксiальної плівки досягає деякої критичної величини, компенсація невідповідності ґраток підкладки і плівки стає енергетично більш вигідною і здійснюється як у результаті пружної деформації по всій поверхні сполучення двох ґраток, так і за рахунок дислокацій, що виникають на цій поверхні. Такі дислокації називають *структурними, епітаксiальними*, або дислокаціями *невідповідності*. Чим більший ступінь невідповідності двох ґраток, тим вища густина епітаксiальних дислокацій. Підвищення енергії через утворення дислокацій компенсується зниженням енергії пружної деформації сполучених кристалічних ґраток.

3. Через сегрегацію домішок при кристалізації розплаву утворюються суміжні шари різного складу з дещо різними міжатомними відстанями. Ця різниця викликає утворення пружних напружень. При певній різниці в міжатомних відстанях сусідніх шарів енергетично вигідним може стати їх сполучення за рахунок виникнення структурних дислокацій на межі між сусідніми шарами.

4. Дислокації можуть виникати під час кристалізації через різні випадковості при рості кристалів. Вони приводять до утворення мозаїчної структури – монокристал складається із злегка взаємно дезорієнтованих *субзерен (блоків)*. Одні з можливих причин утворення субзерен – вигин дуже «ніжних» гілок дендриту, що росте, через конвекційні потоки, наявність градієнта температур і дія інших факторів. Коли злегка дезорієнтовані гілки дендритів зростаються, на межах між ними теж виникають дислокації. На рисунку 5.26 показаний найпростіший випадок зрощення двох симетрично дезорієнтованих частин одного кристала (або різних кристалів). Поверхня зрощення являє собою стінку, утворену з від'ємних дислокацій.

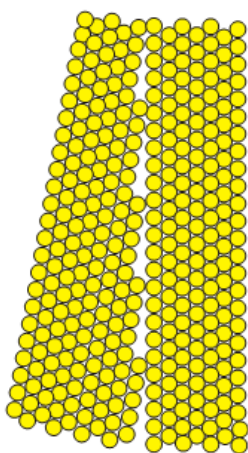


Рисунок 5.26 – Зрощування блоків з утворенням малокутової межі

5. Дислокації можуть виникати і в цілком затверділому металі в безпосередній близькості від фронту кристалізації або на відстані від нього. Вважається, що основним тут є вакансійний механізм утворення дислокацій. Рівноважна концентрація вакансій різко зменшується зі зниженням температури нижче від точки кристалізації. При прискореному охолодженні кристал сильно перенасичується вакансіями. Надлишкові вакансії конденсуються в дископодібні утворення. Такий диск може бути товщиною один, два або три шари вакансій. Коли діаметр вакансійного диска перевищує деяку критичну величину, то під дією сил міжатомного притягання його сторони зближуються й утворюється сидяча дислокація Франка.

При ядерному опроміненні металів дислокаційні петлі виникають на межах плоских скупчень міжвузлових атомів.

6. Дислокації зароджуються при концентрації напружень в окремих ділянках кристалів (біля включень, тріщин, меж двійників та ін.). Наприклад, при охолодженні металу через різне термічне стиснення включень і кристала біля їх поверхні поділу можуть виникати пружні напруження, достатні для зародження дислокаційних петель. При зародженні дислокаційних петель і віддаленні їх від включень відбувається релаксація напружень.

## **5.14. Методи виявлення дислокацій у кристалах**

### **5.14.1. Модель пакування мильних бульбашок**

Однією з перших і найбільш наочною є методика відтворення пакування атомів у кристалі з дефектами з використанням щільно спакованих мильних бульбашок однакового розміру. Деформуючи ці шари скляними паличками, можна відтворити зрушення ґратки шляхом проходження крайових дислокацій, структура яких спостерігається наочно. На цій моделі вивчався процес анігіляції дислокацій протилежних знаків, моделювалася будова меж зерен, у результаті було показано, що малокутові межі можуть бути описані як система дислокацій. Кількісні експерименти з бульбашками показали, що утворена ними ґратка починає пластично деформуватися при тих напруженнях, які передбачаються теоретично.

### **5.14.2. Одержання збільшеного зображення кристалічних ґраток**

У 1956 році Ментер уперше одержав прямий доказ існування дислокацій у кристалах. При дослідженні платини фталоціаніту з великою міжплощинною відстанню (близько 1,2 нм) вдалося безпосередньо одержати зображення

окремих атомних площин, причому були виявлені ділянки з неповними атомними площинами (екстраплощини). В основі використаної методики був покладений ефект муару. Якщо один тонкий шар кристала накладений на інший і ґратки їх орієнтовані паралельно, але мають злегка різні міжплощинні відстані  $d_1$  і  $d_2$ , то при розгляді на просвіт виходить характерний муаровий візерунок, що дає збільшене в  $d_1/(d_2 - d_1)$  раз зображення міжплощинних відстаней. Якщо в одному із шарів кристала є неповна атомна площина, то це відображається в картині муару.

Збільшення роздільної здатності електронних мікроскопів дало можливість сфотографувати площини  $\{020\}$  в кристалах  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  ( $d = 0,69$  нм), а також площини  $\{110\}$  в міді з міжплощинною відстанню  $0,136$  нм.

### 5.14.3. Іонний проектор

Іонний проектор дозволяє спостерігати не лише дислокації, а й точкові дефекти в поверхневому шарі металу. Тут дріт із тугоплавкого металу діаметром соті частки міліметра має гостро заточене вістря. Зразку надають позитивного заряду. Молекули гелію, що утримуються в невеликій кількості у вакуумній камері проектора, проходячи над атомами вістря, які виступають, іонізуються і під дією поля високого напруження летять до екрана, де дають зображення атомів поверхні вістря у вигляді світлих плям.

Останнім часом зображення атомної структури кристалів одержують за допомогою тунельних та силових мікроскопів. Необхідно зазначити, що всі методи одержання збільшеного зображення кристалічних ґраток досить складні та накладають ряд обмежень і особливих вимог до об'єктів дослідження. Тому для вивчення дислокаційної структури матеріалів, підданих різним обробкам, використовують інші більш прості методи.

#### 5.14.4. Метод декорування

Для спостережень ліній дислокацій та їх просторового розміщення в кристалі була розроблена техніка декорування дислокацій у прозорих кристалах. У кристал при його вирощуванні або дифузійним шляхом уводять домішки, атоми яких притягаються до дислокацій. При відповідній термообробці область навколо лінії дислокації виявляється

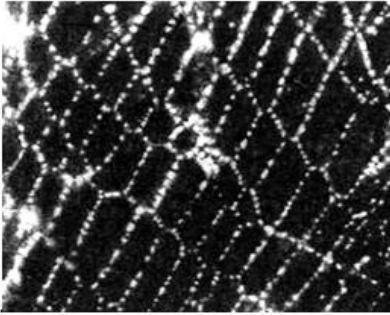


Рисунок 5.27 – Сітка дислокацій в кристалі KCl, декорованому Ag (розмір комірки – декілька мкм)

пересиченою домішками, що виділяються у вигляді дрібних частинок. Ці частинки, розсіюючи світло, роблять видимою лінію дислокації (рис. 5.27). Таким чином, спостерігалися дислокації в хлористому калії, хлористому натрії, галоїдних сполуках срібла та в інших прозорих кристалах. Метод декорування дозволяє

досить докладно вивчати геометрію дислокаційних сіток, форму ліній дислокації, інші особливості дислокаційної структури.

#### 5.14.5. Метод ямок травлення

Якщо поліровану поверхню шліфа обробити спеціально підібраним реактивом, то у місцях виходу ліній дислокації на поверхню з'являються ямки травлення. Це пов'язано з тим, що в цих місцях вільна енергія атомів підвищена, і розчинення матеріалу проходить швидше, ніж удалині від дислокацій. Під мікроскопом ямка травлення стає видимою тоді, коли її розміри стають на багато порядків більшими, ніж розмір ядра дислокації (рис. 5.28).

Через анізотропію розчинення ямки травлення мають чітку кристалографічну огранку. Якщо дислокація має

домішкову атмосферу, то відмінність хімічного складу є додатковим фактором утворення ямок травлення. Необхідно зазначити, що центрами травлення можуть бути різні включення, скупчення домішок недислокаційного походження, і інші дефекти ґратки. Тому є методики визначення походження ямок травлення.

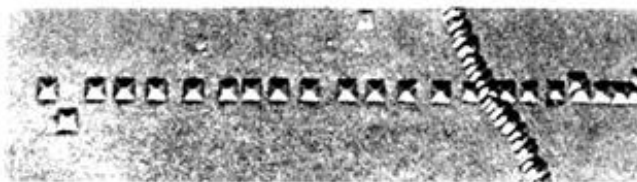


Рисунок 5.28 – Дислокації в кристалі KCl, виявлені методом ямок травлення

Метод ямок травлення використовують для оцінювання густини дислокацій (кількість ямок травлення, що припадають на одиницю поверхні шліфа).

Дислокаційні ямки травлення можна одержати лише при хімічному та електролітичному травленні, а й при вакуумному травленні (прискорене випаровування металу в точці виходу дислокації при нагріванні у вакуумі).

Метод ямок травлення застосовують при вивченні литих, відпалених і малодеформованих металів. Після значного деформування висока густина дислокацій призводить до такого сильного роз'їдання поверхні, що ямки травлення зливаються. Цей метод із використанням оптичної мікроскопії, застосовується до металів, у яких густина дислокацій не вища ніж  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . При використанні електронної мікроскопії густина дислокацій повинна бути не більшою  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Метод ямок травлення особливо широко використовують під час дослідження напівпровідникових кристалів і деяких галоїдних сполук, для яких характерною є низька густина дислокацій.

### 5.14.6. Дифракційна електронна мікроскопія

Електронний пучок, проходячи через тонку металеву фольгу, дифрагує на кристалічній ґратці, відбиваючись від тих атомних площин, для яких виконується умова Вульфа-Брегга

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (5.26)$$

де  $\lambda$  – довжина електронної хвилі;  $d$  – міжплощинна відстань;  $n$  – ціле число;  $\theta$  – кут між падаючим пучком і відбивною площиною.

Інтенсивність пучка променів  $I_{np}$  що пройшли через фольгу і вузьку діафрагму, яка відсікає відхилені промені, дорівнює різниці інтенсивності падаючого на фольгу первинного пучка  $I_0$  і дифрагованих променів  $I_D$  (рис. 5.29 а). Чим більша інтенсивність дифрагованих від визначеної ділянки фольги променів, тим менша інтенсивність пучка, пропущеного діафрагмою, отже, тим більш темний вигляд матиме ця ділянка на екрані.

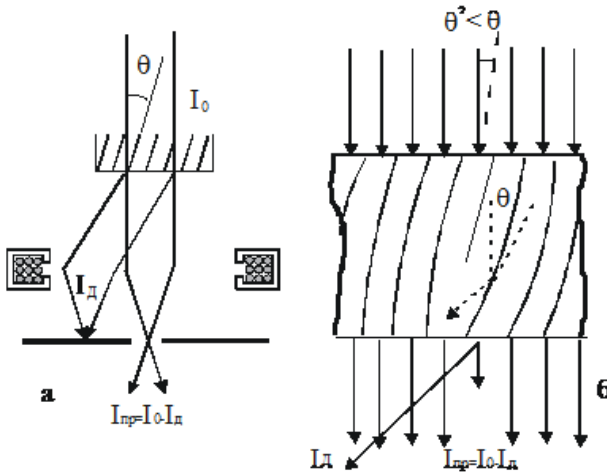


Рисунок 5.29 – Схема утворення дифракційного контрасту в електронному мікроскопі: а – відсікання дифрагованих променів діафрагмою; б – дифракція променів на ділянці фольги, що має крайову дислокацію

Поблизу дислокації атомні площини вигнуті в протилежні боки. Якщо кристал в цілому відхилений від положення, при якому відбувається відбивання ( $\theta' > \theta$  на рис. 5.29 б), то ділянка праворуч від дислокації може виявитися ближчою до цього положення, а ліворуч – далі від нього (або навпаки). Отже, через ділянку кристала праворуч від дислокації пройдуть у напрямі первинного пучка промені меншої інтенсивності, і в результаті на екрані отримаємо темне зображення цієї ділянки у вигляді ліній шириною 5–10 нм. Таким чином, при просвічуванні металевої фольги електронними променями завдяки дифракційній природі контрасту виникає зображення викривленої ділянки ґратки, розміщеної з одного боку від крайової дислокації (аналогічно виявляємо дислокації будь-якої орієнтації).



## РОЗДІЛ 6 ДИФУЗІЯ

Атоми мають помітну рухливість і у твердому тілі. Вони здатні переміщуватися по кристалу тим більшою мірою, чим вища температура. Такі процеси дуже цікаві з погляду як фізики, так і техніки. Вони складають основу дифузії і тим самим утворюють базис промислових процесів термічної і хіміко-термічної обробки матеріалів (насичення вуглецем, азотування), спікання, корозії і взагалі реакцій у твердій фазі.

### 6.1. Закони Фіка, коефіцієнт дифузії

Основні закони дифузії в газах і рідинах були встановлені Фіком (1855 р.). Лише у 1878 р. Ширінг почав дослідження дифузії у твердих тілах, а в 1896 р. були проведені перші систематичні дослідження на металах (Роберте – Аустен), хоча дифузійні процеси застосовувалися в техніці впродовж сторіч.

Виявилось, що закони Фіка справедливі й для твердих тіл, тому що фізична основа дифузії у всіх випадках однакова. Безладний тепловий рух частинок приводить до зовсім випадкового їх переміщення у кристалічній ґратці без будь-якої переважної спрямованості. Таким чином, через поверхню площею  $S$  за одиницю часу проходить тим більше частинок, чим вища їх об'ємна концентрація:  $C = N/V$ , де  $N$  – кількість частинок в об'ємі  $V$ .

Якщо уявна поверхня розділяє області з різною концентрацією частинок, то на цю границю з кожного боку буде надходити за одиницю часу різна кількість частинок. У такому випадку виникне результуючий макроскопічний потік атомів:

$$\dot{N} = -D \frac{\partial C}{\partial x} S, \quad (6.1)$$

де  $x$  – координата;  $D$  – коефіцієнт дифузії.

Отже, дифузія викликається перепадом концентрацій.

Якщо ввести вектор густини потоку частинок  $\mathbf{j}$  ( $|\mathbf{j}| = \frac{\dot{N}}{S}$ ), то

в загальному тривимірному випадку справедливий так званий **перший закон Фіка**:

$$\mathbf{j} = -D \text{grad} C. \quad (6.2)$$

У загальному випадку  $D$  являє собою симетричний тензор другого рангу. Лише у кубічних кристалах і безтекстурних полікристалічних матеріалах коефіцієнт дифузії є ізотропним, в інших кристалічних системах він може дуже сильно залежати від напрямку.

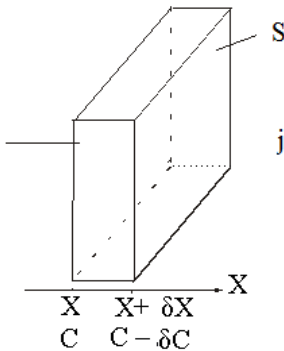


Рисунок 6.1 – Густина потоку частинок через елемент об'єму

(6.1), то в точці  $x + \delta x$  він буде мати вигляд

$$\dot{N}(x + \delta x) = \dot{N}(x) + \delta x \frac{\partial \dot{N}(x)}{\partial x}, \quad (6.3)$$

або з урахуванням (6.1)

$$\dot{N}(x + \delta x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} S + \delta x \frac{\partial}{\partial x} (-D \frac{\partial C}{\partial x} S). \quad (6.4)$$

Для практичного застосування рівняння (6.1) і (6.2) можна звести до більш зручного вигляду. Розглянемо для цього потік частинок  $\dot{N}$  у точках  $x$  і  $x + \delta x$  (див. рис. 6.1). Якщо в точці  $x$  потік частинок подати у формі

Змінення кількості частинок за одиницю часу в одиничному об'ємі, що лежить між перерізами  $x$  і  $x + \delta x$ , буде дорівнювати

$$\frac{\dot{N}(x) - \dot{N}(x + \delta x)}{S \delta x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6.5)$$

або в тривимірному випадку

$$\dot{C} = -\text{div} (D \text{ grad } C) = D \nabla^2 C. \quad (6.6)$$

Останнє співвідношення називається **другим законом Фіка**. Для спрощення формул (6.5) і (6.6)  $D$  беруть за константу. Це означає, що коефіцієнт  $D$  не повинен залежати від концентрації, яка змінюється із зміною  $x$ .

Дамо для випадку  $D = \text{const}$  частковий розв'язок одновимірного рівняння (6.5), що справедливо для наступних граничних умов, що легко здійснити. Прийmemo за вісь  $x$  поздовжню вісь довгого циліндричного стрижня, що складається з атомів одного

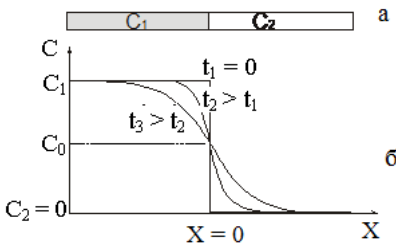


Рисунок 6.2 – Схема початкового розподілу концентрацій у стрижні (а) і розв'язок відповідного одновимірного рівняння дифузії (6.5)

дається з атомів одного сорту, і будемо вважати, що початкова (нульова) точка розміщена на середині довжини стрижня (рис. 6.2 а). Нехай у початковий момент часу ( $t = 0$ ) у всій області від'ємних значень  $x$  концентрація атомів іншого сорту складає  $C_1$ , тоді як у додатній області значень вона дорівнює  $C_2$ . Стрижень повинен бути такої довжини, щоб концентрації  $C_1$  і  $C_2$  на його кінцях залишалися незмінними впродовж усього дослідю. З іншого боку, тривалість дослідю повинна бути такою, щоб поблизу нульової точки могли відбутися помітні зміни концентрації. На ри-

сунку 6.2 б наведений графічний розв'язок рівняння (6.5) при різних значеннях  $t$ . З аналітичного розв'язку рівняння (6.6) випливає, що концентрація  $C$  залишається незмінною, якщо виконується умова

$$x = \text{const } t^{1/2}, \quad (6.7)$$

Цю параболічну часову залежність часто використовують для перевірки того, чи дійсно в даному процесі має місце істинна неспотворена дифузія. Для оцінювання коефіцієнта дифузії часто застосовують співвідношення

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t}, \quad (6.8)$$

де  $\bar{x}$  – середня глибина проникнення дифундуючої домішки за час  $t$ .

Якщо взяти певний інтервал часу (наприклад, 12 діб), то співвідношення (6.8) дає можливість скласти наочне уявлення про величину коефіцієнта дифузії. Так, для цинку при кімнатній температурі було одержано у напрямі гексагональної осі  $\bar{x} = 9 \cdot 10^{-6}$  см, а перпендикулярно їй –  $1,5 \cdot 10^{-6}$  см, для срібла при 1000 К –  $1,3 \cdot 10^{-2}$  см, а для нікелю –  $8 \cdot 10^{-5}$  см.

## 6.2. Визначення коефіцієнта дифузії

Експериментальна задача, яку потрібно розв'язати, щоб визначити  $D$ , полягає у визначенні концентрації атомів матеріалу як функції  $x$  і  $t$ . Якщо за атоми, що дифундують, взяти радіоактивні ізотопи, то їх легко знаходити за випромінюванням і таким способом можна визначити їх просторовий розподіл. Таким шляхом можна вивчити і так звану *самодифузію*, тобто рух власних атомів у своїх кристалічних ґратках, наприклад атомів свинцю в кристалі сви-

нцю. Такі дослідження вперше здійснив Хевеші (1920 р.) за допомогою природних ізотопів свинцю.

Дослідження дифузії дуже ускладнене тим, що на результати дуже впливають усі види кристалічних дефектів матеріалу.

Коефіцієнт дифузії атомів збільшується із збільшенням температури навколишнього середовища відповідно до рівняння

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (6.9)$$

де  $D_0$  – константа, яку також називають частотним фактором;  $Q$  – енергія активації дифузії.

Енергія активації, що характеризує процес дифузії, має тим більшу величину, чим сильніше атом зв'язаний у ґратці. Спостерігається кореляція між енергією активації й температурою плавлення металу, його енергією сублімації і значеннями пружних модулів.

Необхідно зазначити, що коефіцієнт дифузії залежить від концентрації, яка змінюється вздовж стрижня, тобто при зміні координати  $x$ . У цьому випадку в рівняннях (6.5) і (6.6) необхідно залишити  $D$  під знаком диференціала. Розв'язок цього загального рівняння дифузії можна знайти у відповідних спеціальних дослідженнях.

У багатокомпонентних твердих розчинах атоми різного сорту по-різному зв'язані в кристалічних ґратках, тому значення енергії активації  $Q$  і коефіцієнтів дифузії повинні бути різними для різних компонентів. Це було підтверджено експериментально. Наприклад, у 50 % сплавах срібло – золото з використанням радіоактивних ізотопів було визначено, що коефіцієнт дифузії для срібла у 2,4 раза більший, ніж для золота (при  $965^\circ\text{C}$ ). У латуні (Cu – 30 % Zn) коефіцієнт дифузії для цинку виявився у 3,2 раза більшим, ніж для міді (при  $825^\circ\text{C}$ ).

### 6.3. Реакційна дифузія

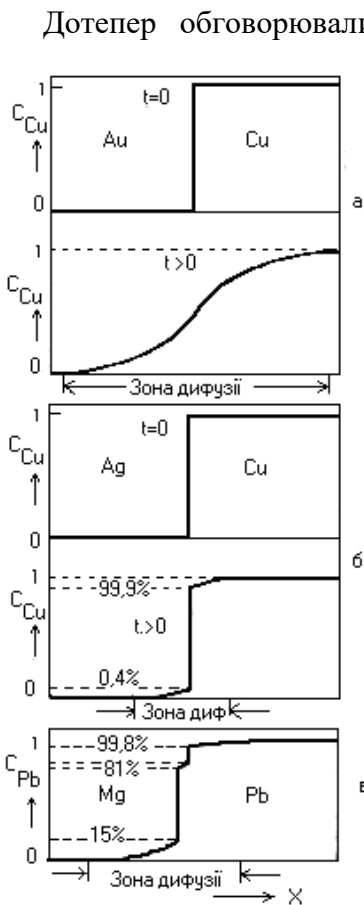


Рисунок 6.3 – Стрибокподібна зміна концентрації для випадку обмеженої розчинності (б, в) та залежність  $C(x)$  для випадку необмеженої розчинності (а)

Мо<sub>2</sub>Pb із невеликою областю гомогенності. У наведених тут прикладах мова йде про так звану *реакційну дифузію*.

Дотепер обговорювалися лише такі випадки, коли твердий розчин утворювався у всьому інтервалі концентрацій контактуючих матеріалів (однофазна дифузія). Якщо розчинність двох речовин обмежена, то в області концентрацій, які відповідають гетерогенному розчину, гомогенні області не можуть утворюватися, і на  $C$ - $x$ -діаграмах навіть після тривалої витримки можуть спостерігатися стрибкоподібні переходи від однієї граничної концентрації до іншої. На рисунку 6.3 б це показано схематично для системи срібло – мідь, у якій при 200 °С в інтервалі концентрацій приблизно між 0,4 і 99,9 % міді розчинність відсутня. Для порівняння на рис. 6.3 а показана діаграма зміни концентрації для випадку повної взаємної розчинності двох матеріалів, а на рис. 6.3 в наведено випадок утворення сполуки

Необхідно також зазначити, що за даними досліджень всебічний стиск, як і пластична деформація, можуть істотно впливати на швидкість дифузії. При підвищенні тиску спостерігається значне зменшення коефіцієнтів дифузії, а при пластичній деформації – значне їх збільшення. Детальне пояснення цих спостережень поки відсутнє.

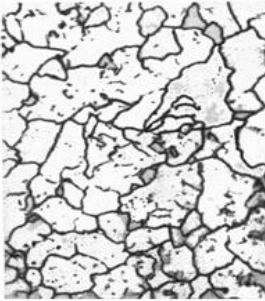


Рисунок 6.4 – Зерномежова дифузія в алюмінії

#### 6.4. Зерномежова і поверхнева дифузії

Дифузія уздовж меж зерен і по поверхнях кристала відбувається значно легше, ніж об'ємна. Це стосується найбільшою мірою до багатокутових меж зерен, але справедливо також і для малокутових меж і субмеж. На рисунку 6.4, отриманому методом авторадіографії, видно, що дифузія радіоактивних атомів відбувається переважно по межах та субмежах зерен алюмінію.



Рисунок 6.5 – Температурна залежність коефіцієнтів дифузії торію у вольфрамі.  $D$  ( $10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ )

Про кількісне розходження між поверхневою, зерномежовою та об'ємною дифузією можна робити висновок з рис. 6.5, де наведені результати вимірювань коефіцієнта дифузії торію у вольфрамі. Межі зерен насичуються ато-

мами домішок, що дифундують, у першу чергу, а потім уже проходить дифузія в об'ємі матеріалу.

У наш час розроблені методи безпосереднього спостереження поверхневої дифузії, принаймні у деяких окремих випадках (наприклад, барію і вольфраму) за допомогою іонного проектора та емісійного електронного мікроскопа. У результаті для деяких кристалографічних площин вольфраму були визначені коефіцієнти поверхневої дифузії та енергії активації барію (табл. 6.1).

Таблиця 6. 1 – Поверхнева дифузія барію у вольфрамі

Площина вольфраму	$D_{600\text{ К}},$ $10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$	$Q,$ кДж/моль
(110)	60000	19,3
(111)	260	48,2
(100)	8,3	63,6

### 6.5. Висхідна дифузія

У рівноважному неупорядкованому твердому розчині (А, В) має місце статистично рівномірний розподіл атомів. У пластично деформованому полікристалічному сплаві виникає неоднорідно розподілена внутрішня напруга, а в мікрооб'ємах сплаву з'являються області стиску і розтягу. Вільна енергія такого сплаву зменшується за рахунок релаксації внутрішньої напруги при дифузійному перерозподілі атомів, у результаті якого великі атоми розміщуються в розтягнутих ділянках ґратки, а маленькі – у стиснених. Така дифузія незвичайна, тому що приводить до збільшення градієнта концентрації. Вона одержала назву **висхідної дифузії**. У загальному випадку дифузія, що проходить при співіснуванні градієнтів концентрації і пружного напруження, описується узагальненим рівнянням дифузії:



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2}, \quad (6.10)$$

у якому другий доданок описує висхідну дифузію, тому він входить із знаком «мінус».

Якщо взяти пружно вигнуту кристалічну пластинку твердого розчину і провести її відпал у закріпленому стані, то після відпалу можна зняти зовнішні сили і пластинка збереже вигнуту форму. При відпалі деформованих сплавів конкурують два процеси: релаксація внутрішніх напружень і дифузія, температурні інтервали яких не збігаються. Якщо релаксація внутрішніх напружень має місце при більш низьких температурах, то висхідної дифузії не спостерігається. Висхідна дифузія можлива, якщо температура досить висока. Усе це пояснює складність опису явища атомних перерозподілів і зв'язаних із ними змін фізичних властивостей деформованих сплавів.

## 6.6. Механізм дифузії в кристалі

Енергія активації дифузії  $Q$  визначає енергію, достатню для того, щоб атом залишив своє місце. Для обчислення  $Q$  необхідно знати сили зв'язку, які для металів відомі лише дуже приблизно. Для міді були проведені порівняльні розрахунки для ряду дифузійних механізмів; усі вони дали значення  $Q$ , що перевищує експериментальне (197 кДж/моль). Зокрема, були розглянуті такі механізми дифузії: безпосередній обмін атомів місцями ( $Q = 1059$  кДж/моль), дифузія через порожнечні гратки (963 кДж/моль), циклічний обмін (381 кДж/моль) і дифузія за вакансіями (268 кДж/моль).

З енергетичних міркувань випливає, що в міді, очевидно, основну роль відіграє *вакансійний механізм дифузії*.

Трансляційний перескок атома у вакансію означає появу вакансії у звільненому вузлі. Таким чином, міграція атомів у кристалі супроводжується міграцією вакансій у зворотному напрямі. Для твердих розчинів упровадження механізму дифузії полягає в перескоках упроваджених атомів у сусідні вільні міжвузля.

Вакансійний механізм дифузії у сплавах наочно підтверджується таким експериментом (Кіркендал, 1947 р.). Стрижні з міді та латуні (сплав міді з цинком) полірувалися з торців, щільно з'єднувалися і піддавалися високотемпературному відпалу. Через поверхню зіткнення стрижнів назустріч один одному спрямовувалися два дифузійних потоки: атомів міді – в латунь і атомів цинку – з латуні в мідь. Унаслідок того що швидкість дифузії цинку з латуні в мідь більша, ніж міді в латунь, у латуні з'являється надлишкова кількість вакансій, що утворюють пори, видимі як чорні точки на мікрофотографії.

## РОЗДІЛ 7 ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦІЯ

Основним механізмом пластичної деформації металів є зсувне переміщення всередині зерен одних частин кристала (кристаліту) відносно інших, що здійснюється за допомогою численних видів руху дислокацій. У цьому випадку мова йде про *внутрішньозернову пластичну деформацію*. Основними зсувними механізмами пластичної деформації є ковзання і двійникування.

При високих температурах, коли значно акти візуються дифузійні процеси, пластична деформація частково може бути пов'язана із проковзуванням по межах зерен.

Конкретний внесок того чи іншого механізму визначається типом кристалічної ґратки, хімічним і фазовим складам, структурою металу, ступенем, швидкістю й температурою при деформації тощо.

### 7.1. Деформація ковзанням

Із теорії дислокацій випливає, що їх ковзання повинне відбуватися по щільно упакованих площинах у напрямі більш щільного пакування атомів. Площина ковзання і напрям ковзання, що лежить у цій площині, утворюють *систему ковзання*.

Метали з ГЦК-ґратками деформуються по щільно упакованих октаедричних площинах  $\{111\}$  у щільно упакованих напрямках  $\langle 110 \rangle$ . Для кожної із чотирьох по-різному орієнтованих площин  $\{111\}$  є три напрямки  $\langle 110 \rangle$  з вектором Бюргерса повної дислокації  $0,5a [110]$ . Загальне число можливих систем ковзання, які можуть брати участь у ковзанні, дорівнює  $4 \cdot 3 = 12$ . Випадки, коли площиною ковзання є не октаедрична площина, більш ймовірні при підвищених температурах деформації. Так, в алюмінії ковзан-

ня спостерігається по трьох площинах  $\{100\}$ , у кожній з яких два напрями  $\langle 110 \rangle$  є напрямками ковзання, тобто додається ще  $3 \cdot 2 = 6$  систем ковзання. При підвищених температурах цій системі ковзання в алюмінії належить близько 40 % ліній ковзання.

У металах з ОЦК-гратками ковзання майже завжди проходить уздовж напрямку  $\langle 111 \rangle$ , що відповідає найменшому для повної дислокації вектору Бюргерса  $0,5a [111]$ . Найбільш щільно упакованими площинами є площини  $\{110\}$ , а площина  $\{112\}$  є основною площиною дефекту пакування. Залежно від енергії утворення дефекту пакування можуть проявлятися ті чи інші системи ковзання. Крім того, в ОЦК-структурах зустрічаються площини ковзання з більшими індексами  $\{hkl\}$ , при цьому ковзання в них має місце при високих температурах або при малих швидкостях деформації та будь-яких температурах. Це ковзання зв'язують із поперечним ковзанням гвинтових дислокацій.

Якщо ковзання відбувається в системі  $\{112\} \langle 111 \rangle$ , то є чотири напрями  $\langle 111 \rangle$  (чотири просторові діагоналі куба), кожен з яких є лінією перетинання трьох площин  $\{112\}$ , так що є 12 фізично виділених систем ковзання. Просторові діагоналі куба є лініями перетину трьох площин типу  $\{110\}$  і  $\{123\}$ , а тому при ковзанні за площиною  $\{110\}$  і  $\{123\}$  у напрямі  $\langle 111 \rangle$  також буде 12 фізично різних систем ковзання. Велика кількість можливих систем ковзання у багатьох ОЦК-металах (у заліза, наприклад, навколо кожного із чотирьох напрямів типу  $\langle 111 \rangle$  розміщено по 12 площин, що входять до сукупностей  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  і  $\{123\}$ , які становлять 48 систем ковзання) іноді приводить до сильної хвилястості смуг ковзання, що спостерігаються.

У металах з ГЦУ-граткою також існує велика різноманітність систем ковзання, яка залежить від співвідношення  $c/a$ . Найменший вектор Бюргерса  $a/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$  лежить у ба-

зисній щільно упакованій площині  $\{0001\}$ . У цьому випадку для однієї площини і трьох напрямів спостерігаються три системи ковзання. Наявність розтягнутих дислокацій у площині  $(0001)$ , що спостерігаються у таких металах, як Co, Zn, Cd, Mg, свідчить про низьку енергію дефекта пакування в цій площині. Відношення  $c/a = 1,633$  у ГЦУ-гратках відповідає ідеальній структурі із щільно упакованих сфер. Для Cd і Zn воно більше від 1,633, тому ковзання проходить у базисній площині. Незважаючи на те що для Mg і Co відношення  $c/a < 1,633$  (1,620), ковзання в площині  $(0001)$  все ж відбувається завдяки низькій енергії дефекту пакування. Для Ti і Zr відношення  $c/a$  ще менше: відстань між площинами  $\{10\bar{1}0\}$  в них менша, ніж між базисними. Відповідно до формули Пайєрлса ковзання в цих металах по площинах  $\{10\bar{1}0\}$ , які називаються призматичними, все-таки проходить.

Цинк і кадмій мають відносно низьку енергію дефекту пакування, тому для  $(a/3) \langle 11\bar{2}0 \rangle$  дислокацій, розщеплених у базисній площині, поперечне ковзання енергетично вигідне, оскільки розщеплені дислокації при цьому повинні стягуватися. Крім ковзання в базисній площині, в ГЦУ-кристалах спостерігається також ковзання в площині  $\{11\bar{2}2\}$  і напрямі  $(a/3) \langle 11\bar{2}3 \rangle$ .

Пластичні властивості матеріалів, як правило, вивчають при випробуванні їх на розтягання або стискання. При цьому будують діаграму напруження – деформація ( $\sigma - \varepsilon$ ), де  $\sigma = F/S$  (відношення сили, що розтягує, до площі поперечного перерізу зразка), а  $\varepsilon = \Delta/l$  (відносне видовження зразка).

Вид діаграми ( $\sigma - \varepsilon$ ) для монокристалів дуже залежить від орієнтації площин і напрямів ковзання відносно зовнішнього навантаження. Наприклад, при розтяганні кристалів цинку напруження течії при зміні орієнтації змінюється принаймні у 6 разів; більше того, при випробуваннях на

розтягання кристали можуть подовжуватися на величину від декількох відсотків до декількох сотень відсотків.

Найкращим способом дослідження пластичності металів було б здійснення всіх деформаційних випробувань шляхом зсуву; іноді так і роблять, але звичайно значно більш зручним є проведення випробувань на розтягання. Однак для того щоб можна було порівнювати поведінку

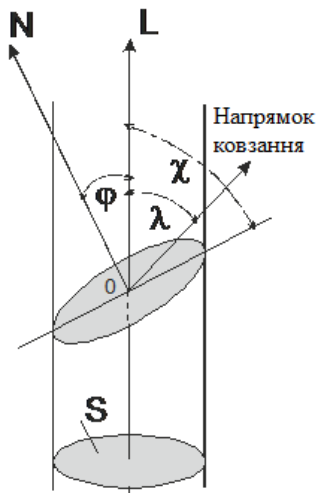


Рисунок 7.1 – До визначення зведеного напруження зсуву по системі ковзання

Звідси напруження розтягу в площині ковзання дорівнює

$$\frac{L \sin \chi}{S} = \sigma_t \sin \chi,$$

а напруження зсуву по площині ковзання, зведене до напрямку ковзання, становить

$$\tau = \sigma_t \sin \chi \cos \lambda = \sigma_t \cos \phi \cos \lambda, \quad (7.1)$$

де  $\phi$  – кут між віссю розтягу і нормаллю ON до площини ковзання; а  $\sigma_t$  – напруження розтягу.

кристалів різних орієнтацій, прийнято перераховувати напруження і деформації уздовж напрямку зсуву в площині ковзання.

На рисунку 7.1 показаний кристал із площею поперечного перерізу  $S$ , до якого прикладене розтягальне навантаження  $L$ . У свою чергу, навантаження спричиняє напруження, що розтягує  $\sigma_t$ . ОХ – напрям ковзання в площині ковзання, а  $\lambda$  – кут між віссю розтягу та напрямом ковзання. Вісь розтягу OL утворює кут  $\chi$  із площиною ковзання, тому площина ковзання дорівнює  $S/\sin \chi$ .

Цей вираз показує, що за деяких умов напруження  $\tau$  дорівнює нулю, а саме у тому випадку, коли вісь розтягу нормальна до площини ковзання, тобто  $\lambda = 90^\circ$ , або коли вісь розтягання паралельна площині ковзання, і  $\chi = 0$ . Таким чином, для цих двох граничних орієнтацій деформація ковзанням не повинна мати місця, оскільки напруження зсуву в напрямі ковзання дорівнює нулю. З іншого боку, максимальне зсувне напруження має місце, коли  $\sin\chi \cdot \cos\lambda = 0,5$ , що відповідає значенням кутів  $\chi$  і  $\lambda$ , які дорівнюють  $45^\circ$ . Звідси випливає, що  $\tau_{\max} = 0,5\sigma_t$ . Множник

$$m = \sin \chi \cos \lambda$$

називають фактором Шміда.

Таким чином, з урахуванням фактора Шміда, при випробуванні монокристалів на розтягання можна визначити критичні сколювальні напруження  $\tau_{кр}$ , необхідні для початку ковзання по даній системі деформації.

Величина  $\tau_{кр}$  є фундаментальною характеристикою механічних властивостей металу. Експериментальні дані свідчать про те, що  $\tau_{кр}$  залишається більш-менш постійною для кристалів одного металу даного ступеня чистоти. Для дуже чистих металів  $\tau_{кр}$  настільки малі, що їх пружні властивості проявляються незначно.

Численні дослідження показують, що на величину  $\tau_{кр}$  істотно впливають ступінь чистоти металу, концентрація легуючих домішок, швидкість деформації, температура та ін.

Подібно напруженню зсуву зсувна деформація є більш точною характеристикою монокристала, ніж відносне подовження; вона визначається як відносний зсув двох найближчих сусідніх площин ковзання. Під час процесу ковзання відбувається зміна геометрії зразка, у результаті якого кристал, спочатку круглий у поперечному перерізі, стає у міру видовження овальним. Це приводить до повороту напрямку ковзання у бік осі розтягання.

Величина деформації зсуву  $\varepsilon$  визначається через початкову  $L_0$  і кінцеву  $L_1$  довжини зразка, а також через орієнтаційні кути  $\lambda$  і  $\chi$  співвідношенням

$$\varepsilon = \frac{1}{\cos \chi} \sqrt{\left(\frac{L_1}{L_0}\right)^2 - \sin^2 \lambda} - \cos \lambda. \quad (7.2)$$

Таким чином, для монокристалів будують криві  $\tau - \varepsilon$  (напруження зсуву по площині ковзання, зведене до напрямку ковзання – зсувна деформація) з даних випробувань на розтягання.

## 7.2. Деформація двійникуванням

Як уже зазначалося, пластична деформація кристалічних тіл може здійснюватися не лише ковзанням, а й двійникуванням. Двійникування для кристалів з ОЦК-, ГЦК- і ГЦУ-ґратками можна спостерігати за особливих умов деформування. При цьому металографічними способами виявляються області, що інакше травляться, ніж навколишній матричний кристал. Відмінними ознаками цих областей є прямолінійність і суворя кристалографічна спрямованість двох паралельних меж. Дифракційними (рентгеновськими та ін.) методами встановлено, що ці області закономірно відрізняються своєю орієнтацією і розміщенням атомів відносно матриці. Розміщення атомів усередині цієї області являє собою дзеркальне відбиття розміщення атомів у матричному кристалі. Площини дзеркального відбиття, перетинання яких із площиною шліфа мають вигляд прямолінійних меж, є **площинами двійникування**. Так, на рис. 7.2 площиною двійникування є площина (111). Переорієнтовані області називають **двійниками**, а процес їх утворення – **двійникуванням**.



Двійники в кристалах розподіляють на *двійники росту* (виникають при рості кристала з розплаву, у процесі рекристалізації і відпалу) і *деформаційні двійники*.

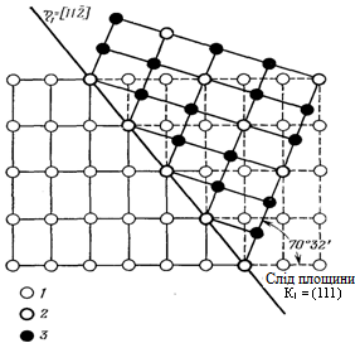


Рисунок 7.2 – Геометрія двійникування в ГЦК-гратках: 1 – положення атомів до двійникування; 2 – атоми у збіжних положеннях; 3 – двійникові положення атомів

Двійникування ГЦУ-металів, де існує обмежена кількість систем ковзання, і ГЦК-металів, особливо при низьких температурах і високих швидкостях деформування.

Геометрія процесу двійникування добре відома. Так, у ГЦК-металах зсув відбувається в напрямках типу  $\{112\}$  за площинами  $\{111\}$ , які у разі правильного пакування мають послідовність атомних площин  $ABCABCABC$ . При утворенні двійника ця послідовність змінюється на  $ABCABACBA$ . Нижня риска вказує на межу двійника, при переході через яку кристал має протилежне пакування відносно області, де двійникування не відбулося.

Перехід найкраще проглядається у перерізі ґратки, нормальному до площини двійникування, тобто в площині  $(211)$ , як це показано на рис. 7.2, де ряди атомів указують напрям слідів щільно упакованих площин  $(111)$ . Двійниковий зсув у напрямі  $[112]$  створює протилежну послідов-

Двійникування при деформації – один із механізмів деформації зсуву. Для деформаційного двійникування характерні високі швидкості та виділення енергії у формі звуку з характерним потріскуванням у процесі деформації кристала. Двійникування супроводжується стрибкоподібною зміною деформівного зусилля.

Двійникування є важливим способом деформації

ність пакування шарів порівняно з вихідною, так що ґратка двійника є дзеркальним відбиттям ґратки матриці.

Для початку двійникування потрібне більш високе напруження, ніж для ковзання. Однак ці напруження все-таки значно менші від теоретичної міцності матеріалу. Отже, механізм, що вміщує одночасний рух усіх атомів у двійнику, уявляється нереальним. Це дає підставу для припущення, що процес двійникування забезпечується дислокаційним механізмом так само, як і процес ковзання. Зараз теоретично запропоновано декілька дислокаційних механізмів двійникування. Деякі з них отримали експериментальне підтвердження.

### 7.3. Деформаційне зміцнення

Численні експериментальні дані засвідчують, що в монокристалах напруження зсуву збільшується зі зростанням деформації. У цьому полягає явище деформаційного зміцнення, або наклепу.

Причини наклепу пов'язані з рухом і взаємодією дислокацій і будуть більш докладно розглядатися нижче.

Полікристали при пластичній деформації також зміцнюються, однак більш інтенсивно, ніж монокристали (рис. 7.3). Розглянемо причини такої поведінки полікристалів.

На початкових стадіях навантаження пластична деформація полікристалів у першу чергу відбувається у найбільш сприятливо орієнтованих зер-

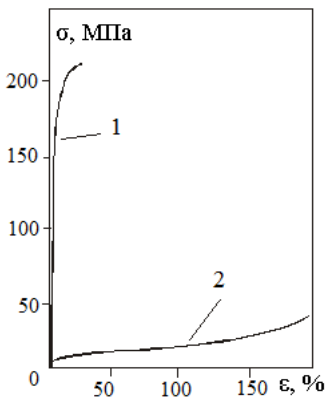


Рисунок 7.3 – Діаграма напруження: деформація полікристала (1) і монокристала (2) магнію

нах. В інших зернах вона не виходить за межі пружної. Виникає нерівномірність розподілу деформацій: одні зерна деформовані лише пружно, а в інших – спостерігаються локальні мікродеформації. За рахунок цього відбувається відхилення від закону Гука. Залежність  $\sigma = f(\epsilon)$  на стадії мікродеформації, як правило, параболічна.

Коли всі зерна залучені до процесу пластичної деформації, контакт по межах зерен також зберігається. Для цього потрібно, щоб сусідні кристаліти деформувалися при спільній взаємодії, отже, повинні задовольнятися **умови мікроскопічної та макроскопічної суцільності**.

Умова мікроскопічної суцільності полягає у тому, що під дією зовнішніх сил дислокація не може вийти з кристаліту шляхом утворення зсувної сходинки, тому що цьому заважає сусіднє зерно. Дислокації можуть лише наближатися до меж зерна. Таким чином, дислокації від активних джерел зерна 1 надходять до межі зерна 2, сприятливо орієнтованого для ковзання, і затримуються на межі, створюючи протидійні напруження, й таким чином, ефективно зміцнюють метал. У міру того як прикладена напруга зростає, все більше дислокацій досягає межі, а створені ними локальні напруження зростають і стають достатніми для приведення в дію джерела дислокацій у сусідньому зерні.

Таким чином, поширення ковзання від одного зерна до іншого здійснюється шляхом активізації джерел дислокацій у сусідніх зернах під дією концентрації напруження у вершини смуги ковзання у першому зерні. Межі зерен є своєрідними бар'єрами для руху дислокацій і спричиняють так зване бар'єрне зміцнення полікристалів.

В однофазних ОЦК- і ГЦК-полікристалах бар'єрне зміцнення виявляється невисоким аж до великих напружень, і розходження у зміцненні моно- та полікристалів незначне. Тут через велику кількість систем ковзання в сусідніх кри-

сталітах завжди знайдеться сприятлива орієнтація для ковзання.

У гексагональних металах, деформованих при кімнатній температурі, є лише одна площина легкого ковзання, і лише деякі зерна орієнтовані сприятливо відносно прикладеного навантаження. Тому полікристалічні зразки зміцнюються набагато швидше, ніж сприятливо орієнтовані для базисного ковзання монокристали.

Умова макроскопічної суцільності матеріалу полягає в тому, що після деформації сусідні кристаліти повинні стикатися без порушення суцільності меж. Для цього, за умови Мізеса, у кристаліті повинні діяти до п'яти різних систем ковзання. Необхідність множинного ковзання приводить до істотного зміцнення металу. Внесок мультиковзання, або *ефекту пристосування*, завдяки множинному ковзанню у зміцнення ОЦК- і ГЦК-полікристалів набагато більший, ніж внесок бар'єрного зміцнення.

Деформаційне зміцнення гексагональних металів визначається в основному наявністю ковзання у небазисних площинах. У металах, де небазисне ковзання дуже обмежене і спостерігається лише в призматичних площинах (цинк, магній), деформація та пластичність полікристалів залишаються малими. Так, при 77 К полікристали цинку руйнуються зовсім крихко, а полікристали магнію – після деформації  $\varepsilon = 0,03-0,05$ . Більш висока пластична деформація до руйнування спостерігається в полікристалічному кадмії, де наявне істотне небазисне ковзання по пірамідальній системі  $\{1122\} \langle 1123 \rangle$ , а комбінація базисного і пірамідального ковзань задовольняє вимогу п'яти незалежних систем ковзання. Необхідно зазначити, що в ГЦУ-полікристалах пластична деформація полегшується за рахунок двійникування, у результаті чого відбувається переорієнтація окремих областей кристала в такі положення, які стають зручними для ковзання.

## 7.4. Стадійність пластичної деформації

### 7.4.1. Основні стадії пластичної деформації

Для пластичних металів і сплавів встановлено, що залежності  $\sigma - \varepsilon$  і  $\tau - \varepsilon$  в області пластичної деформації мають стадії, що розрізняються інтенсивністю деформаційного зміцнення. Вивчення явища стадійності (на залежностях напруження – деформація) має важливе значення для розуміння природи формування механічних властивостей металевих матеріалів.

Стадійність пластичної деформації насамперед була виявлена на монокристалах. У 1930 році Г. Закс і Д. Віртс виявили лінійне зміцнення ( $\theta = \frac{d\tau}{d\varepsilon} = const$ ) на монокристалах Си, Ag і Au. Фактично це було перше повідомлення про стадію 2 на залежностях напруження – деформація.

Г. Тейлор і С. Елам у 1963 році спостерігали параболічну залежність  $\tau - \varepsilon$  на металевих кристалах. Стадія з параболічним зміцненням отримала згодом назву стадії 3.

Поступово технологія одержання монокристалів поліпшувалася, підвищувалася й чистота металевих кристалів. У той період Є. Н. Андраде зі співробітниками виявили стадію з нульовим значенням коефіцієнта деформаційного зміцнення (стадія 1). Ця стадія, що виникає відразу за межею текучості матеріалу, отримала назву стадії легкого ковзання.

У 1955 році А. Зеєгер зі співробітниками показали, що тристадійний характер залежності напруженість – деформація – легке ковзання, лінійне і параболічне зміцнення – має загальний характер. А. Зеєгер також звернув увагу на існування перехідної стадії (між стадіями 1 і 2). Таким чином, криву деформації чистих металевих ГЦК-монокристалів із такою орієнтацією осі деформації,

коли діє лише одна система ковзання, можна подати у вигляді, зображеному на рис. 7.4.

У 60-х роках ХХ ст. було встановлено, що криві деформації монокристалів металів із будь-якими кристалічними ґратками, по-перше, багато в чому подібні і, по-друге, для них характерна стадійність зміцнення.

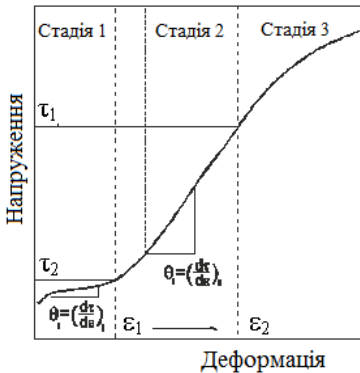


Рисунок 7.4 – Типова крива напруження – деформація для ГЦК-кристалів

Більш складно було виявити стадії деформації у полікристалічних матеріалах. Однак уже в 60-х роках ХХ ст. на впорядкованих сплавах з ОЦК- і ГЦК-структурами була виявлена стадійність зміцнення. На кривій деформації полікристалічних металів були виділені перехідна стадія, стадії 2 і 3. Стадія легкого

ковзання (стадія 1) у полікристалах не виявлялася.

Наприкінці 80-х років ХХ ст. Н. А. Конєва зі співробітниками на підставі аналізу великого масиву даних, отриманих ними під час дослідження монокристалів різних орієнтацій та полікристалів різних металів і сплавів, показали, що в найбільш загальному випадку залежності  $\sigma = f(\epsilon)$  і  $\tau = f(\epsilon)$  є чотирістадійними (рис. 7.5). Виділяють такі стадії: перехідну (II), що йде за межею текучості та демонструє або зростання, або зменшення коефіцієнта деформаційного зміцнення матеріалу; відразу за нею йде стадія 2 з високим постійним або майже постійним високим зміцненням; на наступній стадії 3 коефіцієнт зміцнення зменшується (залежність  $\sigma = f(\epsilon)$  на цій ділянці має параболічний або близький до нього характер); нарешті за

стадією 3 починається стадія 4 з дуже низьким і постійним коефіцієнтом зміцнення металу.

Ця загальна картина в конкретних окремих випадках має деякі особливості. По-перше, перехід від стадії до стадії може бути різким або розмитим, а поведінка коефіцієнта зміцнення на сусідніх стадіях може розрізнятися сильно або слабкіше. По-друге, перехідній стадії в деяких випадках передуює стадія легкого ковзання – стадія 1. Вона спостерігається лише в монокристалах деяких орієнтацій.

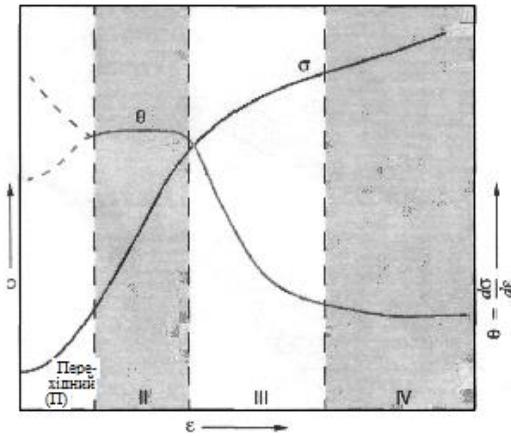


Рисунок 7.5 – Типова чотиристадійна крива напруження – деформація і залежність  $\theta = f(\epsilon)$

По-третє, слідом за стадією 4 можуть спостерігатися й інші стадії, поки що маловивчені. По-четверте, існують унікальні аномальні випадки, коли на кривих зовсім відсутні деякі з основних стадій, наприклад стадія 2. Підкреслимо, що зміна коефіцієнта зміцнення з деформацією має у загальному випадку квазіосцилювальний характер: спостерігається чітке чергування типу стадій – за стадією зі спадним (або зростаючим)  $\theta$  йде стадія з постійним  $\theta$ , потім знову – спадним, знову – постійним і таке ін.

Стадійність кривих деформації є загальною властивістю полікристалів у широкому інтервалі розмірів зерен. Наприклад, у дослідях на полікристалічному сплаві  $Ni_3Fe$ , що впорядковується, цей інтервал охоплює два порядки розмірів зерен – від 20 до 2000 мкм. Чим більший розмір зерен,

тим чіткіше виявляється стадійність. При розмірах зерен більше 1500 мкм залежність  $\sigma = f(\epsilon)$  починає набувати рис, властивих монокристалам. Стан сплаву з дальнім атомним порядком (упорядкований сплав) характеризується більш чітким розділенням стадій зміцнення. При цьому вплив розмірів зерен на характер стадійності значно слабший, ніж у неупорядкованому стані сплаву.

Картина багатостадійності настільки ж характерна для монокристалів із різною орієнтацією осі деформації, як і для полікристалів. Перехідна стадія і стадії 2, 3 й 4 мають місце для більшості орієнтацій. Стадія 1 у чистому вигляді спостерігається лише в монокристалах із такою орієнтацією осі деформації, коли в них діє лише одна система ковзання. Відзначимо, що останнім часом з'явилися повідомлення про спостереження наступної стадії кривої деформації – стадії 5.

#### **7.4.2. Причина стадійності пластичної течії**

У результаті численних досліджень було встановлено, що зі збільшенням деформації металевих матеріалів збільшується не лише число дислокацій, а й тип їх просторового розподілу. Була створена класифікація дислокаційних структур і встановлена послідовність їх еволюції при деформації. Ці характерні типи розподілів дислокацій називаються *дислокаційними субструктурами*.

На рисунку 7.6 подані два типи дислокаційних субструктур: *дислокаційні клубки* (а) і *дислокаційні осередки* (б). Клубки являють собою досить щільні утворення з дислокацій. Окремі клубки не зв'язані між собою. З розвитком деформації кількість дислокацій збільшується, і клубки змикаються один з одним, що створює ніздрювату дислокаційну субструктуру. Найбільш характерними для ніздрюватої субструктури є висока густина дислокацій у її стінках і майже повна їх відсутність усередині осередків.



На рисунку 7.7 наведені інші характерні типи дислокаційних структур.

Було встановлено, що дислокаційні субструктури у міру розвитку деформації виникають не випадково, а в певній послідовності. На кожній стадії деформації в матеріалі, як правило, наявні два типи субструктури.

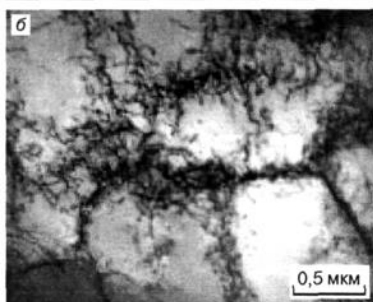
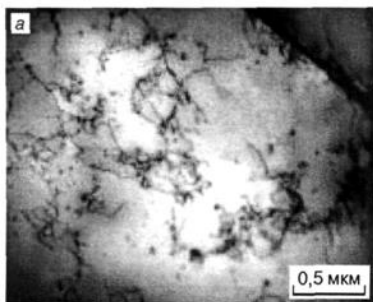


Рисунок 7.6 – Клубкова (а) і ніздрювата (б) дислокаційні субструктури

з'являється новий, черговий, тип субструктури і починається нова стадія. Таким чином, найбільш загальною рисою картини зміни стадій деформації є наявність на кожній стадії двох типів дислокаційної субструктури, тобто своєрідна двофазність дефектної підсистеми матеріалу. Стадії пластичної деформації зобов'язані своєю появою закономірностям еволюції дислокаційних субструктур. Утворення, розвиток і закономірна зміна субструктур керують появою, розвитком і зміною стадій пластичної деформації матеріалу.

У міру розвитку деформації в межах відповідної стадії об'ємна частка одного з них зменшується, а іншого – збільшується. Так, наприклад, на стадії II упорядкованого сплаву  $Ni_3Fe$  із розвитком деформації об'ємна частка клубкової субструктури зменшується, а ніздрюватої – зростає. Закінчення стадії збігається зі зникненням одного типу субструктури і заповненням усього об'єму матеріалу іншим типом. Потім

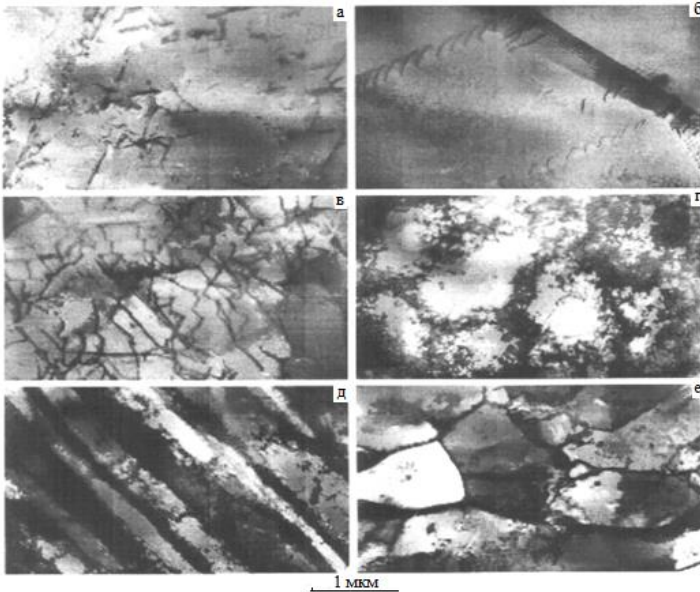


Рисунок 7.7 – Характерні типи дислокаційних структур: а – хаотичний розподіл дислокацій; б – скупчення; в – сітчаста субструктура; г – дезорієнтовані комірки; д – мікросмугова субструктура; е – фрагментована

### 7.4.3. Нагромадження дислокацій і стадії пластичної деформації

Одним із важливих параметрів дислокаційної структури є густина дислокацій  $\rho$ , що накопичується в матеріалі у процесі його деформації. Густина дислокацій дорівнює загальній довжині дислокаційних ліній в одиниці об'єму матеріалу. Цю величину називають *скалярною густиною дислокацій*, оскільки в цьому випадку підрахунок густини дислокацій проводиться без врахування знака дислокацій. Але дислокації можуть бути різного знака (+ або -). Відповідно вводиться поняття  $\rho_+$  і  $\rho_-$ -дислокацій. Важливою характеристикою дислокаційної структури є надлишкова густина дислокацій  $\rho_0 = \rho_+ - \rho_-$ , що характеризує пластичний вигин кристалічних ґраток і може бути визначена за його

градієнтом  $d\varphi/dl$  (поворот, що припадає на одиницю довжини):  $\rho_0 = \frac{1}{b} \frac{d\varphi}{dl}$ , де  $b$  – вектор Бюргерса. У цьому випадку надлишкова густина дислокацій безпосередньо пов'язана з радіусом кривини кристала  $R$  і середньою кривиною  $\chi$  кристалічних ґраток:  $\chi = 1/R = b\rho_0$ .

Значення  $\rho_0$  характеризує ступінь поляризації просторово розподіленого дислокаційного заряду і є локальною величиною. Коли деформації невеликі, дефектів мало, кристалічні ґратки спотворені дуже незначно (тобто відсутні локальні дезорієнтації одних частин кристала відносно інших), значення  $\rho_0$  близьке до нуля. Зі збільшенням деформації  $\rho_0$  може зростати.

Скалярна і надлишкова густини дислокацій та їх зміна із зростанням деформації чітко пов'язані зі стадійністю кривої течії. Скалярна густина дислокацій зі зростанням величини деформації змінюється тотожно з напруженням течії  $\sigma$ , а швидкість її зміни  $d\rho/d\varepsilon$  – з коефіцієнтом зміцнення  $\theta$ . Відзначимо, що на стадії II швидкість накопичення скалярної густини дислокацій досягає максимальної величини, на стадії III – різко знижується, а на стадії IV – виходить на постійне (низьке) значення. Зменшення швидкості накопичення скалярної густини дислокацій пов'язане з інтенсивним розвитком процесу анігіляції дислокацій протилежних знаків.

Скалярна густина дислокацій є важливим параметром, що контролює еволюцію дислокаційної субструктури та стадійність пластичної течії металу. Встановлено, що як у монокристалах, так і в полікристалах із різним розміром зерен новий тип субструктури і відповідно нова стадія пластичної деформації виникають при досягненні певного значення скалярної густини дислокацій. Це значення густини дислокацій є критичним, оскільки приводить до пере-

творення однієї субструктури в іншу, що супроводжується появою нової стадії пластичної течії.

Дислокації неоднорідно розподілені за об'ємом матеріалу. Скалярна густина дислокацій, що вимірюється локально, для окремих складових субструктури, тобто в різних типах одночасно існуючих дислокаційних структур, виявляється різною. Вона завжди вища в кожній наступній субструктурі порівняно з попередньою.

Надлишкова густина дислокацій на початку пластичної деформації матеріалу практично дорівнює нулю. Вона починає помітно відрізнятися від нуля лише до завершення стадії II. Швидкість її накопичення  $dp_0/d\varepsilon$  досягає максимуму до середини стадії III та знижується до постійної величини перед початком стадії IV (рис. 7.5). Як уже зазначалося, утворення надлишкової густини дислокацій свідчить про розвиток процесів анігіляції дислокацій протилежних знаків. З інтенсивною анігіляцією дислокацій протилежних знаків пов'язане зменшення швидкості накопичення скалярної густини дислокацій, починаючи зі стадії III. Відзначимо, що поява цієї стадії пов'язана з початком формування дезорієнтованих дислокаційних структур. При утворенні таких дислокаційних субструктур сусідні ділянки деформованого матеріалу виявляються дезорієнтованими на деякий кут. При деформаціях  $\varepsilon > 20\%$  така дезорієнтація може досягати значень  $5-10^0$  та більше.

Близькість швидкостей накопичення скалярної і надлишкової густини дислокацій на стадії IV свідчить про те, що майже всі дислокації які з'явилися на стадії IV, анігілюють, і зберігається лише надлишок дислокацій одного знака в локальних об'ємах деформованого матеріалу. Таким чином, накопичення надлишкової густини дислокацій також корелює зі стадіями кривої течії. На стадії IV значно ускладнюється характер вигину кристалічних ґраток.

#### 7.4.4. Стадії деформації та субструктурне зміцнення

Дислокації, що рухаються в кристалі, зазнають опору, обумовленого наявністю інших дислокацій. Тому для подальшої деформації матеріалу необхідно збільшувати напруження. Це явище називається *субструктурним зміцненням*. Воно практично повністю визначає зміцнення чистих металів.

Опір руху дислокації зумовлений в основному наявністю сукупного пружного поля всіх інших дислокацій, а також утворенням дислокаційних бар'єрів. Якщо ймовірність утворення дислокаційних бар'єрів пропорційна загальній густині дислокацій, то характер пружних полів дислокацій залежить від типу їх просторового розподілу (типу субструктури).

Рушійною силою перебудови дислокаційних субструктур є прагнення дислокаційного ансамблю до відносно мінімуму енергії. При одній і тій самій густині дислокацій  $\rho$  реалізується такий їх просторовий розподіл, який відповідає найменшій енергії. Так, при тому самому значенні  $\rho$  ніздрювата субструктура відповідає меншій енергії, ніж клубкова. Відповідно ніздрювата субструктура зі збільшенням деформації розвивається, а клубкова – зникає. У новій субструктурі (ніздрюватій) тепер уже саме її параметри будуть визначати опір руху дислокацій і, отже, нову стадію зміцнення матеріалу.

Таким чином, у загальному випадку залежність  $\sigma - \varepsilon$  складається із чотирьох стадій, що розрізняються інтенсивністю зміцнення металу. Стадії пластичної деформації зобов'язані своєю появою закономірностям еволюції дислокаційних субструктур. Перехід від однієї стадії пластичної деформації до іншої обумовлений перетвореннями в дислокаційній підсистемі кристала. Ці перетворення контролюються внутрішнім параметром дефектної системи – скалярною густиною дислокацій, величина якої визнача-

ється як зовнішнім силовим впливом, так і процесами гальмування руху дислокацій та їх анігіляцією.

## 7.5. Руйнування металів і сплавів

Руйнування металів і сплавів відбувається шляхом утворення й розвитку тріщин. Руйнування прийнято класифікувати з урахуванням величини пластичної деформації, що передувала руйнуванню, а також з урахуванням характеру поширення тріщини в металі.

Якщо руйнуванню передувала значна пластична деформація, руйнування називають *в'язким*, якщо ж пластична деформація становила менше ніж 1–2 %, руйнування називають *крихким*.

Крихке руйнування найчастіше відбувається по певних кристалографічних площинах усередині зерен – так зване *транскристалітне руйнування*. У ряді випадків крихке руйнування може відбуватися і по межах зерен – *інтеркристалітне руйнування*.

В'язкому руйнуванню передують значна (часто до 100 % та більша) пластична деформація. Мікроструктура поверхні руйнування має складний характер, що вміщує ділянки транскристалітного та інтеркристалітного зламу.

Помічено, що багато металів при зниженій температурі схильні до крихкого руйнування при напруженнях, значно менших від теоретичної міцності металу. Цю особливість пояснює феноменологічна теорія крихкого руйнування. Вона визначає критичний стан, при якому спостерігається катастрофічно швидке поширення тріщини. Руйнування твердих тіл – структурно чутливий процес, однак основи теорії руйнування розвинені без урахування структури на основі механіки суцільних середовищ. У рамках цієї теорії Гриффітсом отримана формула для критичного напруження збільшенням тріщини  $\sigma_{кт}$  :

$$\sigma_{кГ} = \sqrt{\frac{2Ee_n}{\pi l}}, \quad (7.3)$$

де  $E$  – модуль Юнга;  $e_n$  – поверхнева питома енергія, що дорівнює роботі, необхідній для створення одиниці поверхні при руйнуванні;  $l$  – довжина тріщини.

Із формули бачимо, що у процесі розвитку тріщини (збільшенні її довжини) необхідне напруження зменшується, тобто поширення тріщини – процес прискорюваний. Феноменологічна теорія крихкого руйнування не розглядає причин утворення тріщин, а ґрунтується на їх наявності.

Фізичний механізм утворення тріщин пояснює теорія дислокацій. Накопичено досить багато експериментальних даних, які підтверджують запропоновані можливі механізми утворення зародків тріщин. Показано, що й крихкому руйнуванню в кристалах передують певна пластична деформація. Відповідно до найпростішої моделі Стро – Мотта перед різними перешкодами утворюються плоскі скупчення ковзних дислокацій. Це приводить до значної концентрації напружень, яких достатньо для утворення тріщини (рис. 7.8 а). Перешкодами, що викликають утворення дислокаційних скупчень, можуть бути дислокації в пересічних площинах, дислокаційні стінки, межі двійників, субзерен, зерен, міжфазові межі, сторонні вклучення і таке ін. У площині, перпендикулярній до площини ковзання, починають діяти розтягальні напруження, які досягають величини теоретичного руйнівного напруження. Встановлено, що напруження, під дією якого відбувається руйнування, досягає максимальної величини в напрямі під кутом  $70^\circ$  до площини ковзання, в якому й поширюється тріщина.

Відповідно до іншого механізму, запропонованого Коттреллом, дислокації рухаються у двох пересічних смугах ковзання, зливаються уздовж лінії перетинання й утворюють розколювальну дислокацію (рис. 7.8 б). У залізі

цьому процесу відповідає дислокаційна реакція  $0,5\bar{a} [111] + 0,5\bar{a} [111] \rightarrow \bar{a} [001]$ , що призводить до утворення тріщини в площині (001), яка є площиною відколу.

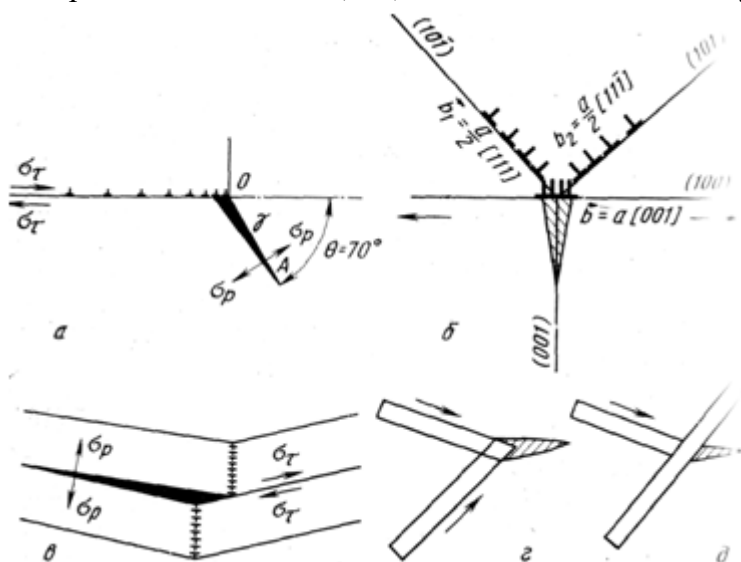


Рисунок 7.8 – Схеми дислокаційних механізмів утворення субмікротріщин: *a* – модель Зінера, Мотта і Стро; *б* – модель Коттрелла; *в* – модель розриву дислокаційної стінки; *г* – схема утворення тріщини при стиканні двох двійників; *д* – схема гальмування одного двійника іншим

Багаторазове повторення реакції приводить до злиття дислокацій  $a[001]$ , викликаючи утворення зародкової тріщини Гриффітса. Ця схема не вимагає наявності бар'єрів для дислокацій.

Зародження тріщин у металах із ГЦУ-ґратками спостерігається в результаті переміщення дислокацій за базисними площинами з утворенням дислокаційної стінки (рис. 7.8 в). Величина дотичних напружень може виявитися настільки значною, що відбудеться розрив дислокацій-



ної стінки: частини дислокаційних стінок розходяться, а нормальні до площини ковзання напруження  $\sigma_p$ , які збільшуються зі зростанням кута дезорієнтації, спричиняють появу тріщини.

Часто зародження тріщин спостерігається у місці стикування двійника деформації з якимось важко проникним бар'єром: межею зерна або іншим двійником (рис. 7.8 г, д). Двійники поширюються з великою швидкістю і напруги, що виникають при зіткненні з перешкодою, не встигають релаксувати.

У полікристалах при високих температурах зародження тріщин можливе у результаті міжзернових зсувів (рис. 7.9). На стику трьох зерен утворюється мікротріщина, що надалі може поширюватися як тріщина Гриффітса.



Рисунок 7.9 – Схема зародження тріщини на стику трьох зерен за рахунок міжзернових зміщень: а – до початку зміщення (стрілками показані напрями зміщення); б – після утворення тріщини

## 7.6. Надпластичність

Пластичні властивості полікристалів дозволяють за звичайних умов деформування одержувати величину відносної деформації 20–30 % у найкращому випадку. Для сприятливо орієнтованих монокристалів із малою кількістю систем ковзання можна одержати подовження матеріалу у 2–4 рази. Однак, у деяких сплавах з особливим структурним станом та особливими умовами деформації

можна домогтися дуже високої пластичності з подовженням у 10–30 і більше разів, навіть за допомогою дуже малих зусиль.

Явище надпластичності було відкрите Бочваром А. А. і Свідерською З. А. у 1945 р. під час дослідження евтектоїдного сплаву  $Zn + 22\% Al$ , у якому попередньо була створена ультрадрібнозерниста структура. Інтенсивне вивчення цього явища дозволило встановити основні умови прояву надпластичності: 1) малі розміри кристалітів (1–10 мкм); 2) мала (тим менша, чим більший розмір кристалітів) швидкість деформування (в інтервалі  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  с $^{-1}$ ); 3) відносно високі температури деформування (більше ніж 0,5) від температури плавлення  $T_{пл}$ ; 4) відносно малі напруження, що спричиняють деформування.

Найбільшу надпластичність мають двофазні сплави із приблизно однаковою кількістю фаз та однорідним їх розподілом. Наявність частинок двох фаз приводить до гальмування процесу рекристалізації і тим самим до збереження ультрадрібнозернистості в процесі надпластичної течії матеріалу.

Найважливішими особливостями надпластичності є рівномірність пластичної течії та нечутливість до способу деформації (розтягання, стиску, крутіння).

А. А. Бочвар уже в перших публікаціях (1945–1946 рр.) висловив припущення про те, що надпластична течія повинна включати два процеси: а) міжзернове переміщення або зерномежове ковзання; б) заліковування мікронесучильностей (субмікропор), що виникають на межах зерен у процесі зерномежового ковзання. Пізніше цей процес, що забезпечує цілісність матеріалу та пристосування поверхонь кристалітів, які межують між собою, і здійснюваний дифузійним масоперенесенням у полі напружень (дифузійною повзучістю), був названий акомодатійним. У двофазних сплавах, на думку Бочвара А. А., дифузійне масо-

перенесення реалізується за рахунок розчинення примежових об'ємів зерен першої фази в примежових об'ємах сусідніх зерен другої фази, дифузією через об'єм зерен другої фази та осадженням на інших зернах першої фази.

Ці припущення щодо основних механізмів надпластичності пізніше були підтверджені експериментально.

Надпластична деформація розглядається як один з перспективних методів обробки металів. Але поряд з явно позитивними сторонами цей метод має й ряд недоліків, що перешкоджають його масовому використанню.

Найбільш важливими перевагами надпластичності є такі:

1. Високе деформування сплавів дозволяє забезпечити точне відтворення форми виробів складної конфігурації за одну операцію.

2. Дуже невеликі зусилля, необхідні для надпластичної деформації, дозволяють збільшити розміри виробів, що обробляються на устаткуванні тієї самої потужності, а також використовувати метод вакуумної формозміни.

3. У деяких випадках надпластична деформація дозволяє уникнути різної товщини виробів, що часто спостерігається при глибокій витяжці.

4. Практична відсутність залишкової пружної макро- і мікронапруги, викликаних особливостями надпластичної течії, забезпечує стабільність розмірів і форми виробів, а також їх високі антикорозійні властивості.

5. Рівноосність і ультрадрібнозернистість структури при слабкій текстурі забезпечують сприятливий комплекс механічних властивостей.

До основних недоліків методу можна віднести таке:

1) малу швидкість деформації, при якій метали і сплави проявляють надпластичність. Так, ступінь деформації у 200 % при швидкості деформації  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  досягається за 5 годин, а при швидкості  $10^{-1} \text{ с}^{-1}$  – за 20 секунд;

2) необхідність одержання сплавів з ультрадрібним зерном (1–10 мкм), розмір якого повинен зберігатися практично впродовж усього процесу надпластичної деформації;

3) необхідність застосування гарячого інструменту, температура якого повинна зберігатися впродовж усього процесу деформування;

4) необхідність перебування виробу в матриці до температури втрати надпластичності. У протилежному разі, будучи нагрітими до стану надпластичності, вироби на виході з матриці можуть змінити свої розміри і форму при будь-якому випадковому невеликому зусиллі.

На сьогодні розроблений цілий ряд сплавів, що мають властивості надпластичності. В основному це двофазні сплави, наприклад: Zn – 22 % Al, Al – 6 % Cu 0,5 % Zr, W – 15 % Re, Ti 6 % Al 4 % V, Fe – 26 % Cr – 6,5 % Ni 0,6 % Ti 0,1 % Al 0,2 % C.

## РОЗДІЛ 8 ПОВЕРНЕННЯ Й РЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ

### 8.1. Елементарні процеси усунення дефектів

Стан зміцненої (наклепаної) речовини термодинамічно нестійкий при всіх температурах. Вільна енергія такої речовини більша, ніж відпаленої, за рахунок енергії дислокацій і точкових дефектів, уведених при деформації. Характер розподілу дефектів кристалічної структури, спричинених деформацією, досить різноманітний. Ці дефекти усуваються при нагріванні шляхом різних елементарних процесів, що відбуваються з різною швидкістю, у різних температурних інтервалах і з різною енергією активації.

Можна навести послідовність елементарних процесів, які відбуваються під час нагрівання деформованого металу і призводить до зменшення його енергії:

1) дифузія точкових дефектів та їх стікання (зі зникненням) на дислокації і межі, що супроводжується попутною анігіляцією частини вакансій із міжвузловими атомами, а також утворенням комплексів і груп із точкових дефектів;

2) перерозподіл дислокацій простим і поперечним ковзанням, що супроводжується анігіляцією частини дислокацій протилежних знаків і звуженням дислокаційних петель;

3) перерозподіл дислокацій переповзанням, що призводить у поєднанні з процесами ковзання дислокацій до «сплюснення», а в окремих випадках, навпаки, – до розсіпання дислокаційних стінок та їх кристалографічної переорієнтації;

4) формування малокутових меж, пов'язане з процесами, переліченими в п. 2 і 3;

5) міграція малокутових і міжзернових багатокутових меж у деформовану матрицю з попутним поглинанням («вимітанням») дефектів;

б) міграція міжзернових меж між рекристалізованими зернами та збільшення останніх.

Необхідно підкреслити, що внаслідок недостатньої вивченості багатьох із зазначених елементарних процесів ця схема має умовний характер.

Залежно від ступеня і характеру деформації, температури, швидкості і тривалості нагрівання, природи та чистоти матеріалу, а також інших факторів наведені елементарні процеси можуть відбуватися послідовно або накладатися один на інший. Унаслідок цього усунення слідів наклепу в структурі та у властивостях металу (сплаву) може проходити різними шляхами з різною повнотою.

Розрізняють такі стадії процесу усунення слідів наклепу під час нагрівання (у порядку підвищення енергії активації процесів):

- 1) повернення: *а) відпочинок; б) полігонізація;*
- 2) рекристалізація: *а) первинна рекристалізація; б) збірна рекристалізація; в) вторинна рекристалізація.*

## 8.2. Повернення

Повернення являє собою багатостадійний процес і містить у собі всі елементарні процеси, які відбуваються до початку рекристалізації.

Під поверненням варто розуміти процес підвищення структурної досконалості наклепаного металу шляхом перерозподілу і зменшення концентрації точкових дефектів, а також перерозподілу та часткової анігіляції дислокацій без утворення нових меж (так званий відпочинок) або з утворенням і міграцією лише малокутових меж (так звана полігонізація).

### 8.2.1. Відпочинок

До відпочинку відносять перерозподіл і зменшення концентрації точкових дефектів шляхом їх анігіляції і стікання, а також процеси перерозподілу дислокацій їх консервативним рухом без утворення нових меж.

Детальний перелік елементарних процесів, які варто віднести до відпочинку, не є загальноприйнятим. Складність полягає у тому, що пряме виявлення більшості дефектів, які усуваються при відпочинку, і насамперед точкових, досить важке, а непряме – не завжди однозначне. Частково вихід знайдений – за допомогою опромінення частинками або гартуванням від високих температур у матеріал уводять лише точкові дефекти. Аналізуючи зміни фізичних властивостей (головним чином електроопір та густину) при нагріванні таких матеріалів, установлюють температурні інтервали, кінетику та енергію активації процесів кінетики точкових дефектів, а потім переносять ці дані на деформовані матеріали.

Під час вивчення ефекту повернення в деформованих матеріалах корисну інформацію відносно проходження того чи іншого елементарного процесу можна одержати паралельним вивченням зміни електроопору, твердості, меж текучості та пружності, форми ліній на рентгенограмах полікристалів (або окремих рефлексів від монокристалів), даних калориметричного аналізу виділення накопиченої енергії деформованих металів при нагріванні, густини, а також внутрішнього тертя матеріалу.

Відомо, як впливають дефекти того чи іншого типу на дану властивість. Так, на величину електроопору найсильніше впливає концентрація точкових дефектів, на межу текучості та форму рентгеновських ліній – густина й характер розподілу дислокацій, на межу пружності та внутрішнє тертя – характер закріплення дислокацій, на густину матеріалу – концентрація вакансій і міжвузлових атомів. Ха-

рактерна риса повернення полягає у тому, що процес не має інкубаційного періоду. Швидкість його максимальна в початковий момент часу і далі експоненціально знижується. Повністю відновлюються властивості на стадії відпочинку до властивостей відпаленого металу лише в тих випадках, коли деформація відбувалася легким ковзанням по одній системі кристалографічних площин. Якщо ж у ковзанні брало участь декілька систем, то повернення властивостей на стадії відпочинку може бути лише частковим навіть при відносно незначному ковзанні у вторинних системах ковзання.

### **8.2.2. Полігонізація**

Полігонізація – найбільш низькотемпературний із процесів, що змінює структуру деформованого матеріалу при нагріванні. Дуже наочно дислокаційний механізм полігонізації описується на найпростішому прикладі деформованого вигином (тобто легким ковзанням, що відповідає першій стадії зміцнення) монокристала, який містить надлишкову кількість крайових дислокацій одного знака (рис. 8.1). Підвищена енергія кристала вміщує власну енергію дислокацій, а також додаткову енергію взаємного відштовхування дислокацій одного знака, що лежать у загальних площинах ковзання. При відпалюванні дислокації перегруповуються і частково анігілюють. Надлишкові крайові дислокації одного знака, за рахунок пружної взаємодії ковзають уздовж площин ковзання і потім переповзають, створюючи нові плоскі межі нахилу, перпендикулярні до площини ковзання (рис. 8.1). Характерною рисою дислокаційних субмеж, що виникли таким способом, є їх мала кривина і тому мала рухливість. Области кристала, відділені цими малокутовими межами і вільні від дислокацій, являють собою блоки або полігони. Методами металографії були отримані екс-



периментальні підтвердження вибудовування дислокацій у плоскі субмежі.

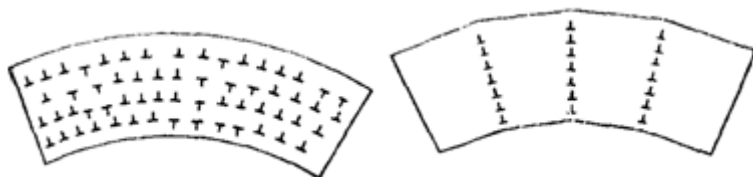


Рисунок 8.1 – Схема розподілу дислокацій у деформованому згині кристалі: ліворуч – до полігонізацій; праворуч – після завершення цього процесу

Таким чином, спочатку під полігонізацією розуміли процес перерозподілу дислокацій ковзанням і переповзанням у кристалі, деформованому легким ковзанням, при його нагріванні, що приводить до розбивання кристала на полігони – області, вільні від дислокацій і відділені одна від одної дислокаційними (малокутовими) межами, нормальними до первинних площин ковзання. Межі полігонів у цьому випадку створюються заново у процесі полігонізації. У деформованому стані цих меж не було.

Пізніше поняття «полігонізація» розширилося. Під цим поняттям почали розуміти процес перерозподілу дислокацій, що приводить до утворення субзерен у деформованих до будь-якого ступеня (у тому числі множинним ковзанням) моно- та полікристалах, малокутові межі яких складаються із сіток, що включають і гвинтові, і крайові дислокації, при складному характері дезорієнтації сусідніх полігонів.

У разі нагрівання деформованого матеріалу з ніздрюватою структурою (випадок, що найбільш часто спостерігається) полігонізація полягає в сплюсненні об'ємних дислокаційних сплетінь – стінок, що обмежують осередки, і перетворенні сплетінь у плоскі субмежі, що складаються з

дислокаційних сіток (рис. 8.2). При цьому осередки перетворюються в субзерна.

Таким чином, розходження, що існують у характері полігонізації, залежно від характеру вихідної дислокаційної структури деформованого матеріалу дозволяють увести

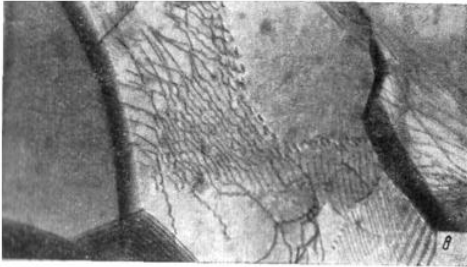


Рисунок 8.2 – Полігонізована структура алюмінію після нагрівання при 543 К (збільшення – 25000)

поняття про два типи полігонізації – *стабілізувальну та передрекристалізаційну*. Під стабілізувальною полігонізацією розуміють процес перерозподілу дислокацій при нагріванні деформованого матеріалу з однорідною дислокаційною структурою, утвореною дією невеликої кількості систем ковзання, що приводить до анігіляції дислокацій протилежних знаків та утворення нових малокутових (малорухомих) стійких субмеж малої кривизни. Процес є конкуруючим із рекристалізацією.

Передрекристалізаційна полігонізація – процес перерозподілу дислокацій під час нагрівання деформованого матеріалу з ніздруватою структурою, що приводить до часткової анігіляції дислокацій у стінках дислокаційних осередків і сплюснення цих стінок. Стінки перетворюються у плоскі субмежі з відносно великою кривиною. Осередки перетворюються при цьому в субзерна, що по-різному орієнтовані один відносно іншого. Процес є початковою стадією первинної рекристалізації. Крім формування субзерен, полігонізація передбачає й стадію їх збільшення.

### 8.3. Рекристалізація

Наступною після полігонізації стадією зміни структури деформованих металів і сплавів під час нагрівання є первинна рекристалізація. При цьому відбуваються найбільш радикальне зменшення об'ємної енергії деформованих кристалітів за рахунок зменшення кількості дефектів структури, внесених деформацією, і відновлення структури та властивостей недеформованого матеріалу.

Сутність процесу полягає в тому, що в деформованій матриці формуються та ростуть за рахунок цієї матриці центри рекристалізації (зародки) – ділянки з неспотвореною ґраткою, відділені від матриці багатокутковими межами. Зі зникненням деформованої матриці первинна рекристалізація завершується (рис. 8.3).

Рушійною силою первинної рекристалізації є надлишкова об'ємна енергія матеріалу, накопичена в процесі пластичної деформації. Ця енергія майже цілком локалізована у пружних полях, що оточують дислокації, введені при деформації.

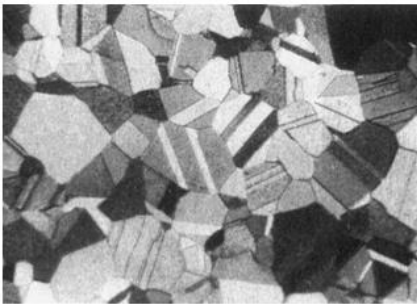


Рисунок 8.3 – Рекристалізована  $\alpha$ -бронза. Паралельні смуги в зернах пов'язані з утворенням двійників

Первинна рекристалізація проходить при нагріванні матеріалу, підданого деформації певного ступеня. Цей ступінь деформації, що часто називають кри-

тичним, залежить від умов деформації та подальшого нагрівання. Густина дислокацій у деформованому стані, достатня для початку рекристалізації, становить приблизно  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Центри рекристалізації формуються у першу чергу в

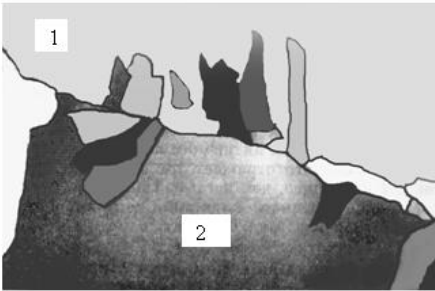


Рисунок 8.4 – Ріст зерен рекристалізації від межі двох зерен: 1 і 2

тих ділянках кристалічної ґратки, які були сильніше за все дезорієнтовані та спотворені при наклепі – біля меж зерен та їх стиків, на межах двійників і т. ін.

(рис. 8.4). Нові зерна з'являються та ростуть після певного інкубаційного періоду, що

тим менший, чим вища температура відпалу та чим більший ступінь попередньої деформації.

Швидкість первинної рекристалізації характеризують залежністю частки рекристалізованого об'єму деформованої матриці від тривалості відпалу  $\tau$ .

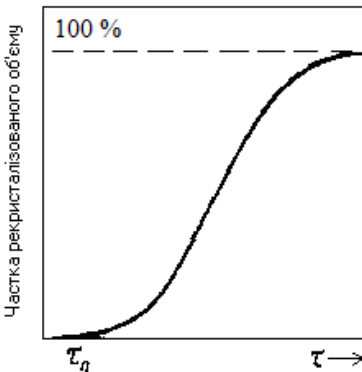


Рисунок 8.5 – Схема зміння швидкості первинної рекристалізації в процесі ізотермічного нагрівання (відпалу)

ної матриці від тривалості відпалу  $\tau$ . Ця залежність схематично наведена на рис. 8.5. Таким чином, на відміну від повернення швидкість первинної рекристалізації в початковий момент дорівнює нулю, потім вона збільшується і проходить через максимум.

Збільшення рекристалізованої частки об'єму матеріалу в ході відпалу відбувається за рахунок двох процесів – зародження та

росту зародків. Швидкість процесів описується за допомогою двох параметрів: швидкості зародження  $C$  (кількість зародків, що утворюються за одиницю часу  $\Delta C/\Delta \tau$ ) і швид-

кості росту  $W$  (збільшення лінійного розміру зародка за одиницю часу  $\Delta W/\Delta t$ ).

Формальна теорія кінетики рекристалізації ґрунтується на аналогії цього процесу із кристалізацією та на флуктуаційних поняттях відносно механізму утворення зародків. Вихідними є такі допущення:

1. Швидкість зародження постійна у часі; місця виникнення зародків розподілені за об'ємом статистично.
2. Швидкість росту зародків стала у часі й ізотропна.
3. Зіткнення зародків припиняє їх ріст у місці зіткнення і залишає незмінною швидкість росту в інших напрямках.

Розглянемо дані про вплив різних факторів на величини  $C$  і  $W$ .

**Ступінь деформації  $\varepsilon$ .** Збільшення  $\varepsilon$ , починаючи від критичного ступеня деформації  $\varepsilon_{кр}$ , підвищує значення  $C$  і  $W$  і відповідно швидкість рекристалізації металу. Показано, що  $C$  зростає при цьому швидше, ніж  $W$ . Цим пояснюється добре відомий факт, що до кінця первинної рекристалізації розмір зерна тим менший, чим більший ступінь деформації. Якщо ступінь деформації менший за критичний, то під час нагрівання відбувається лише полігонізація, що зменшує градієнт дефектності між сусідніми кристалітами й утруднює рекристалізацію.

**Температура нагрівання.** Кінетика первинної рекристалізації має різко виражену температурну залежність. Для цього ступеня деформації залежність  $W$  від температури відпалу описується виразом  $W = W_0 \exp(-Q_g/RT)$ . При звичайних швидкостях нагрівання зерно, що утворюється безпосередньо до кінця первинної рекристалізації, помітно збільшується зі зростанням температури. Його величина більшою мірою визначається ступенем деформації. Під час нагрівання з дуже високими швидкостями (сотні градусів за 1 секунду) закономірності виявляються іншими. У більшості ж практичних випадків рекристалізаційний відпал

досить тривалий і до кінця встигає пройти не лише первинна, а й частково збиральна рекристалізація, тому практично розмір зерна після рекристалізації виходить тим більшим, чим вищою є температура відпалювання.

**Тривалість відпалу.** Експериментальні дані свідчать, що до того часу, поки не почнуться взаємні зіткнення центрів рекристалізації, які ростуть, середня швидкість росту  $W$  на відміну від  $C$  не залежить від тривалості відпалу. Разом із тим спостереження за ростом зерен показує, що дійсна швидкість росту на відміну від середньої не постійна у часі. Зростання відбувається стрибкоподібно, при цьому максимальні швидкості приблизно на порядок вищі за середні. Причини цього ще не з'ясовані. Залежність середньої величини розміру зерна від тривалості відпалу для різних ступенів деформації має складний характер.

**Попереднє повернення.** Дані про вплив повернення на процес рекристалізації суперечливі. Більшість дослідників вважають, що попередній відпочинок приводить до невеликого збільшення розмірів зерна після рекристалізації. Однак при малих деформаціях, що відповідають критичним або трохи більші них, попереднє повернення, а точніше полігонізація, а не відпочинок, впливає на зменшення зерна після рекристалізації.

Дуже важливими факторами, що впливають на повернення, пов'язане з полігонізацією, є чистота металу та наявність у ньому домішок. Так, залізо, очищене зонною плавкою та деформоване на 10 %, полігонізується при 523 K і далі не рекристалізується. У залізі з 0,03 % вуглецю полігонізація не встигає відбутися, її випереджає рекристалізація. Це пояснюється тим, що домішки впровадження безпосередньо гальмують полігонізацію, утруднюючи перерозподіл дислокацій під час нагрівання, а також тим, що домішки впливають на характер структури, яка формується.

ся при деформації, й прискорюють настання другої та третьої стадій зміцнення матеріалу.

**Швидкість нагрівання.** Підвищення швидкості нагрівання викликає збільшення  $S$  і відповідно приводить до меншого розміру зерна у металі після первинної рекристалізації. Це пов'язане з тим, що при швидкісному нагріванні відпочинок не встигає пройти до початку рекристалізації, отже, полегшуються зародження й ріст нових зерен. Одночасно при швидкісному нагріванні значно підвищується температура початку рекристалізації. Цей факт ефективно використовують для отримання дрібнодисперсної структури металу.

З первинною рекристалізацією пов'язані текстурні зміни. Центри первинної рекристалізації й зерна, що виростають із них, як правило, закономірно орієнтовані відносно первинних зерен деформованої матриці. У результаті текстура деформації замінюється текстурою рекристалізації, яка або повторює текстуру деформації, або закономірно відрізняється від неї. У деяких випадках текстурованість зменшується або зовсім зникає. Зменшенню текстурованості при рекристалізації сприяє наявність у матеріалі перед деформацією нерозчинних частинок. У металах і сплавах, у яких має місце фазова перекристалізація, нагрівання деформованого матеріалу вище за температуру фазового перетворення також приводить до ослаблення або майже повного усунення текстури. Прикладом цього можуть бути дані про зникнення текстури у сплавах системи Ti-Zr після відпалу в  $\beta$ -області.

#### **8.4. Збиральна рекристалізація**

Після того як центри рекристалізації, що ростуть, взаємно стикаються, відбувається збиральна рекристалізація, яка полягає у збільшенні одних нових зерен за рахунок

інших (теж нових). При цьому немає зерен із різко сприятливими умовами для росту.

Основною термодинамічною рушійною силою збиральної рекристалізації є прагнення до зменшення зерномежової («поверхневої») енергії та зрівноважування зерномежового («поверхневого») натягу меж, що стикаються. При цьому відбувається скорочення меж при їх міграції та встановлюється рівноважна конфігурація меж зерен. При цьому виявлене таке:

1. Межі рухаються до центрів своєї кривини.

2. Межі рухаються так, щоб кути в стиках зерен наближалися до  $120^{\circ}$ . Чим більше кути в стиках відрізняються від  $120^{\circ}$ , тим швидше проходить міграція меж. Ріст зерен в однофазних матеріалах із ГЦК-, ОЦК- і ГЦУ-гратками практично припиняється, коли більшість кутів у стиках починає дорівнювати  $120^{\circ}$ , а кількість ребер у перерізі зерен – шести, хоча абсолютний розмір зерен може бути при цьому і невеликим. За наявності дисперсних включень зростання зерен може припинитися і до встановлення рівноважних кутів.

3. Чим меншим стає розмір зерен, що поглинаються сусідніми, тим швидше відбувається їх подальше поглинання.

Таким чином, стабільність структури визначається насамперед не абсолютними розмірами зерен, а кутами в потрійних стиках зерен і кількістю сторін у перерізі зерна.

Кількісно рушійна сила збиральної рекристалізації, без урахування ступеня відхилення конфігурації меж від рівноважної, повинна дорівнювати енергії меж зерен в одиниці об'єму. Розрахунки показують, що лише при дуже малому розмірі зерен, близькому до мікрона, тобто відповідному розміру зародків первинної рекристалізації, рушійна сила збиральної рекристалізації являє собою величину того самого порядку, що й рушійна сила первинної рекристалізації. При більших розмірах зерен матеріалу до початку збиральної рекристалізації рушійна сила процесу на три –



чотири порядки за величиною менша від рушійної сили первинної рекристалізації.

Елементарний акт, за допомогою якого проходить міграція меж зерен при збиральній рекристалізації в загальному випадку, очевидно, аналогічний до того, що відбувається при межовій самодифузії, хоча й має свої особливості.

При ізотермічних відпалах ріст зерен часто припиняється вже через нетривалий час при досягненні ними певного розміру, характерного для кожної температури. Чим вища температура і чистіший метал (чим менше включень він містить), тим більший цей розмір.

**Температура.** Температурна залежність швидкості росту зерен, як і при первинній рекристалізації, описується виразом  $W = W_0 \exp(-E_a/kT)$ . Значення енергії активації росту  $E_a$  істотно залежить від чистоти металу (сплаву), а в ряді випадків – і від температурного інтервалу, в якому проводиться відпал. Так, для латуні технічної чистоти  $E_a$  в інтервалі 773–1023 К стала, але при більших температурах значення  $E_a$  зменшується. Для латуні того самого складу, але високої чистоти величина  $E_a$  виявляється трохи меншою і не залежить від температурного інтервалу. Ці ефекти пояснюються наявністю дисперсних фаз на межах зерен та їх розчиненням у певних температурних інтервалах.

**Розчинені домішки.** Введення у твердий розчин чужорідних атомів різко знижує швидкість міграції меж зерен при збиральній рекристалізації. Додаток 0,01% Mn до найчистішого алюмінію знижує рухомість меж у  $10^{11}$  разів. Малі добавки магнію різко зменшують швидкість росту зерен в алюмінії, а молібдену і танталу – у нікелі.

**Дисперсні включення.** Дисперсні частинки інших фаз можуть різко гальмувати ріст зерен аж до повного його припинення. Гальмування росту зерен (міграції меж зерен) дисперсними частинками викликане тим, що розміщення їх на межах зерна приводить до зменшення енергії системи. Показано також, що чим більша об'ємна частка вклю-

чень, чим вони дрібніші і чим більша питома зерномежова енергія, тим більший гальмівний вплив частинок. Субмікроскопічні частинки, які важко піддаються безпосередньому спостереженню, гальмують рух межі ефективніше, ніж великі частинки, що можна спостерігати мікроскопічно. Ефективність впливу дисперсних частинок тим більша, чим менша рушійна сила процесу.

Для гальмування росту зерна не потрібно, щоб частинки залягали суцільним бар'єром, достатньо, щоб відстані між ними дорівнювали 50–100 міжатомних. Це дозволяє в тих сплавах, у яких дисперсні частинки схильні до коагуляції, регулювати кінцевий розмір зерна попереднім обробленням, що забезпечує той чи інший ступінь дисперсності. Із впливом дисперсних частинок доводиться зустрічатися в гетерофазних сплавах; у пересичених твердих розчинах, якщо температура відпалу відповідає двофазній області; у сплавах і сталях, розкислених алюмінієм; у сплавах невакуумної виплавки, які містять елементи, що легко взаємодіють з атмосферними газами та утворюють із ними стійкі сполуки; у тонких плівках та ін.

## 8.5. Вторинна рекристалізація

Вторинна рекристалізація так само, як і збиральна, відбувається у матеріалі, в якому вже відбулася первинна рекристалізація, при подальшому нагріванні матеріалу до більш високих температур.

Подібність із первинною рекристалізацією полягає у тому, що ріст вторинних «центрів» також починається після певного інкубаційного періоду, а їх розмір – до початку взаємних зіткнень – лінійно пов'язаний із тривалістю нагрівання.

Відмітними ознаками вторинної рекристалізації є своєрідний характер розподілу зерен за розмірами та його зміна в ході процесу. Криві розподілу площі  $S_i$ , зайнятої

зернами даного розміру  $D_i$  від їх розміру, а також їх зміна в ході вторинної рекристалізації показані на рис. 8.6. Для цих кривих характерна наявність двох максимумів, значно

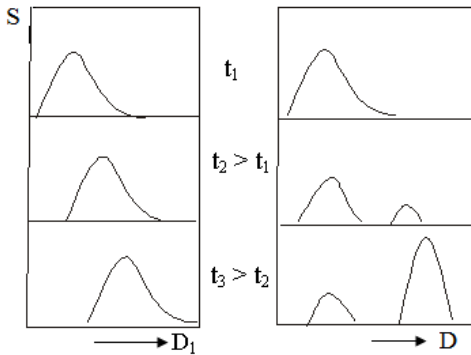


Рисунок 8.6 – Схема зміни розподілу зерен за розмірами в процесі збиральної рекристалізації

віддалених один від іншого, тобто залежності свідчать про наявність у металі двох груп зерен, що значно відрізняються за розмірами. У ході процесу рекристалізації різниця в розмірах зростає, тому що розмір зростаючих зерен безперервно збільшується і відповідно

площа, яку вони займають, теж зростає, а розмір вихідних зерен залишається практично незмінним, у зв'язку з чим і площа, яку вони займають, зменшується за рахунок поглинання їх зернами, що ростуть. Зі схеми випливає, що процес вторинної рекристалізації обов'язково супроводжується різнозернистістю матеріалу, яка може зникнути лише із завершенням цього процесу. Виходячи із розглянутого вище, острівну різнозернистість можна розглядати як характерну ознаку незавершеної вторинної рекристалізації металу (рис. 8.7).

Найбільш великими в цій різнозернистій структурі стають окремі нечисленні зерна, що утворилися при первинній рекристалізації матеріалу. З деяких причин вони мають переваги у рості порівняно з основною масою зерен і у зв'язку з цим перетворюються у центри вторинної рекристалізації. Цими причинами можуть бути: 1) менша, ніж в інших зернах, величина об'ємної енергії (менша концентрація дефектів); 2) більші їх розміри порівняно з іншими зернами; 3) інша порівняно з оточуючими зернами криста-

логографічна орієнтація; 4) менша поверхнева енергія (на межі метал – атмосфера) тих кристалографічних граней,

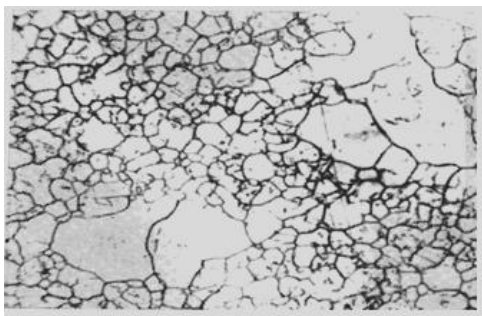


Рисунок 8.7 – Різномірність структури на стадії вторинної рекристалізації

зерен після первинної рекристалізації може бути спричинене різною густиною дислокацій у них.

Різниця в розмірах зерен і тим самим у величині зерномежової енергії може викликати декількома причинами. Одна з них – неоднорідний розподіл і відповідно розчинення дисперсних частинок. Останнє вивільняє межі зерен і забезпечує прискорення їх міграції, зменшуючи зерномежову енергію. У більш чистих ділянках металу, природно, виникають більші зерна. При цьому, як правило, зникає текстура первинної рекристалізації.

Інша можлива причина – сприятлива кристалографічна орієнтація зерна, що росте, відносно оточуючих зерен текстурованої матриці. У цьому випадку проявляються залежність рухомості меж від їх кута орієнтації та немонотонний характер цієї залежності. Зрозуміло, що якщо в текстурованій матриці є «вкраплення» деякої кількості зерен різних орієнтувань, то зерна, які мають найбільш рухомі межі, будуть рости з найбільшою швидкістю і незабаром будуть мати розміри, значно більші, ніж зерна, орієнтовані інакше.

Вторинна рекристалізація, викликана орієнтаційною залежністю рухомості меж зерен, спричиняє в ряді випад-

якими ці зерна входять на поверхню зразка.

Відповідно рушійною силою вторинної рекристалізації є зміна вільної енергії – об'ємної, зерномежової, або поверхневої.

Розходження в об'ємній енергії зер-

ків утворення текстур, які можуть мати більшу якість, ніж текстури первинної рекристалізації.

За певних умов поверхнева енергія може відігравати більшу роль у процесі росту розміру зерен, ніж зерномежова. Відомо, що поверхнева енергія в кристалах анізотропна. Її мінімальні значення характерні для атомних площин з максимальними міжплощинними відстанями. Рухливі сили вторинної рекристалізації, обумовлена поверхневою енергією, повинна визначатися різницею поверхневих енергій зерен, що межують.

### **8.6. Зміна властивостей при поверненні та рекристалізації**

Зміна структури деформованого матеріалу під час його нагрівання, наближення її до структури недеформованого металу супроводжуються відновленням властивостей до значень, які матеріал мав перед пластичною деформацією. Однак вихідні (до деформації) властивості матеріалу зовсім не є тією «межею», до якої прагнуть властивості деформованого матеріалу при його нагріванні. Навіть на стадії завершення первинної рекристалізації і тим більше в результаті вторинної рекристалізації можна одержати структуру, що істотно відрізняється від вихідної за розмірами зерен і текстурою. Відповідно і властивості рекристалізованого матеріалу будуть істотно відрізнятися від вихідних властивостей матеріалу до деформації.

Властивості, як і структура металу, можуть відновлюватися кількома стадіями. В окремих випадках та чи інша властивість може майже повністю досягти вихідних значень ще до повного відновлення структури, тобто на стадії повернення або на стадії незавершеної первинної рекристалізації.

Це пов'язано, по-перше, з різним ступенем впливу різного типу дефектів на ту чи іншу властивість і, по-друге, з

різною рухомістю цих дефектів. Так, рухомість вакансій набагато вища від рухомості дислокацій. Рухомість дислокацій ковзанням у матеріалі, що попередньо зазнав лише легкого ковзання, значно вища, ніж у матеріалі, який зазнав множинного ковзання. Поперечне ковзання проходить легше у матеріалі з великою енергією дефектів пакування і таке ін.

Чим вища механічна і термічна стійкість дислокацій та дислокаційних сплетень, утворених при деформації, тим важче починається їх перерозподіл на стадії повернення.

Загальні закономірності у зміні властивостей при поверненні та первинній рекристалізації такі:

1. На початкових стадіях повернення, коли відбуваються лише перерозподіл та анігіляція точкових дефектів, частково відновлюються електричний опір й густина матеріалу. Його механічні властивості залишаються практично незмінними.

2. Повернення, пов'язане з перерозподілом та анігіляцією дислокацій, викликає зміну механічних властивостей металу. Якщо деформація була обмежена стадією легкого ковзання, то при поверненні механічні властивості матеріалу можуть відновитися майже повністю.

В окремих випадках повернення пов'язане з перерозподілом дислокацій та утворенням більш стійких дислокаційних конфігурацій. Це може привести до деякого підвищення межі міцності і твердості металу й до істотного зростання його опору малим пластичним деформаціям (межі пружності). У технічно чистих металах, і особливо у сплавах, цей ефект істотно підсилюється закріпленням дислокацій домішками, що взаємодіють із ними.

3. За звичайних умов деформації монокристалів і тим більше полікристалів у ході повернення відновлюється лише частина вихідних властивостей матеріалу. Повністю властивості, характерні для недеформованого стану, відновлюються лише під час рекристалізації.

4. У металах і сплавах із високою енергією дефектів пакування, у яких безпосередньо під час деформації утворюється чітка ніздрювата субструктура, під час відпалювання відбуваються сплющення меж субзерен та їх міграція, що супроводжується зменшенням міцності матеріалу. Наклеп у таких випадках може бути значною мірою, а іноді й повністю усунутий без рекристалізації.

5. У металах і сплавах із низькою енергією дефектів пакування інтенсивного перерозподілу дислокацій в їх скупченнях не відбувається аж до рекристалізації. Особливо стійкі дислокаційні конфігурації утворюються після значних деформацій. У таких матеріалах помітне зменшення міцності настає лише з початком рекристалізації.

6. Первинна рекристалізація, як правило, супроводжується підвищенням пластичності матеріалу. Однак є й винятки. Так, у деяких тугоплавких ОЦК-металах, для яких характерна дуже мала розчинність домішок упровадження, – вольфрамі, молібдені та ін. – початкові стадії рекристалізації супроводжуються помітним зниженням пластичності (так звана рекристалізаційна крихкість).

Збиральна і вторинна рекристалізації, що відбуваються за первинною приводять до подальшої, хоча і не настільки інтенсивної зміни властивостей матеріалу. Внаслідок цього кінцеві властивості можуть виявитися відмінними від тих, які матеріал мав до деформації. Кінцеві властивості металу залежать від багатьох факторів, наприклад від однорідності розмірів зерен, їх абсолютної величини, характеру та ступеня досконалості текстури і таке ін.

Розглянуті закономірності у зміні властивостей матеріалів справедливі для випадку, коли на процеси відпочинку та рекристалізації не накладаються інші процеси, такі як розпад твердих розчинів, розчинення та коагуляція дисперсних фаз, фазова перекристалізація тощо.

## РОЗДІЛ 9 ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ

### 9.1. Термодинамічні потенціали та умови рівноваги

Розглянемо систему, що складається з атомів декількох елементів. Якщо склад і властивості в будь-якій області системи однакові, то система називається фізично однорідною. Такі системи являють собою окремий випадок *гомогенних* систем. У гомогенній системі властивості незмінні або змінюються безперервно при переході від однієї точки системи до іншої. *Гетерогенними* називаються системи, що складаються з декількох гомогенних областей, розділених межами, на яких має місце розрив безперервності в зміні властивостей. Така гомогенна область у гетерогенній системі називається *фазою*.

Вивчення фазового складу, фазової рівноваги і можливих фазових перетворень є актуальним завданням матеріалознавства. Якщо в системі всі параметри сталі і немає стаціонарних потоків за рахунок дії зовнішніх джерел, то такий стан називається рівноважним. Термодинамічна рівновага системи характеризується термодинамічними потенціалами. Усі термодинамічні параметри системи – температура (Т), тиск (Р), об'єм (V),... – можуть бути одержані як часткові похідні від термодинамічних потенціалів.

Вихідною точкою методу термодинамічних потенціалів є основне рівняння термодинаміки, що для рівноважних процесів має вигляд

$$F = U - TS , \quad (9.1)$$

де  $F$  – вільна енергія системи;  $U$  – її внутрішня енергія;  $S$  – ентропія.



Якщо за незалежні змінні взяти  $S$  і  $V$ , то для визначення інших величин, що входять до рівняння (9.1), досить знати залежність внутрішньої енергії від ентропії та об'єму  $U = U(S, V)$ . Із співвідношення  $dU = TdS - PdV$  бачимо, що  $dU$  є повним диференціалом і термодинамічні параметри  $T$  і  $P$  можна знайти як

$$T = \left( \frac{dU}{dS} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{dU}{dV} \right)_S. \quad (9.2)$$

Таким чином, для незалежних змінних  $S$  і  $V$  внутрішня енергія є характеристичною функцією або термодинамічним потенціалом. Для інших незалежних змінних можна знайти іншу функцію, що буде характеристичною. Найбільш зручно описувати систему за допомогою вимірювальних параметрів –  $T, V, P$ . У разі незалежних змінних  $T$  і  $V$  характеристичною функцією системи буде вільна енергія:

$$F = U - TS, \quad dF = -SdT - PdV, \quad S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (9.3)$$

Для незалежних змінних  $T$  і  $P$  характеристичною функцією є термодинамічний потенціал Гіббса:

$$\Phi = U - TS + PV, \quad d\Phi = -SdT - VdP, \quad S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad (9.4)$$

$$V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T.$$

Для систем із змінним числом частинок основне рівняння термодинаміки набере вигляду

$$TdS = dU + PdV - \sum_i \mu_i dN_i, \quad dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (9.5)$$

Величина  $\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{k \neq i}}$  називається хімічним потенціалом  $i$ -го сорту частинок. Хімічний потенціал також можна подати через інші термодинамічні функції:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{k \neq i}} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V,S,N_{k \neq i}} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_{k \neq i}} . \quad (9.6)$$

Усі термодинамічні потенціали є екстенсивними величинами, тобто величинами, пропорційними кількості речовини. Тому термодинамічний потенціал Гіббса можна подати як

$$\Phi = \sum \mu_i N_i . \quad (9.7)$$

Для нерівноважних процесів основне рівняння термодинаміки для систем із постійною кількістю частинок набере вигляду

$$TdS > dU + PdV . \quad (9.8)$$

В ізольованій системі за рівноваги ентропія системи досягає максимального значення.

Якщо розглядати ізотермічні процеси, що відбуваються при постійному об'ємі, і перейти до незалежних змінних  $V$  і  $T$ , то основна термодинамічна нерівність набере вигляду

$$dF < -SdT - PdV, \quad (dF)_{V,T} < 0 . \quad (9.9)$$

Отже, у розглянутій системі із заданою загальною кількістю частинок можуть довільно проходити лише такі процеси, при яких вільна енергія не зростає. За рівноваги  $F$  досягає мінімуму.

Аналогічно можна одержати умови рівноваги для системи, стан якої задається температурою і тиском. У цьому разі рівноважному стану відповідає мінімум термодинамічного потенціалу Гіббса.

Отже, залежно від того, в яких умовах перебуває система, варто користуватися різними термодинамічними потенціалами для одержання умов їх рівноваги в найбільш простій формі.

Наведені вище умови рівноваги застосовні до всієї системи в цілому. Але вони нічого не говорять про можливі внутрішні умови, що визначають рівновагу між частинами (фазами) системи.

Розглянемо систему, що знаходиться при фіксованих температурі й тиску. Тоді рівновага системи, що складається, наприклад, із двох фаз  $\alpha$  та  $\beta$  настає під час досягнення термодинамічним потенціалом Гіббса мінімального сталого значення. Отже, можна записати

$$d\Phi = d\Phi_{\alpha} + d\Phi_{\beta} = 0. \quad (9.10)$$

Оскільки  $P$ ,  $T$  та загальна кількість речовини задані, то зміни можливі лише стосовно складів фаз, тобто якась кількість компонента  $k$  може перейти з однієї фази в іншу, так що  $dN_{\alpha}^k = -dN_{\beta}^k$ . Тому з урахуванням співвідношення (9.7) маємо

$$d\Phi = \sum_i \left( \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial N_{\alpha}^i} - \frac{\partial \Phi_{\beta}}{\partial N_{\beta}^i} \right)_{P,T} dN_{\alpha}^i = \sum_i (\mu_{\alpha} - \mu_{\beta}) dN_{\alpha}^i = 0. \quad (9.11)$$

Отже,  $\mu_{\alpha}^k = \mu_{\beta}^k$ , тобто за рівноваги двох фаз хімічні потенціали компонента  $k$  мають однакову величину в обох фазах.

Якщо система, що складається з  $r$  фаз і  $n$  компонентів, перебуває в рівноважному стані, то однаковими повинні

бути температури й тиски в кожній фазі, а також хімічні потенціали будь-якої компоненти у будь-якій фазі.

$$\begin{aligned}
 T_i &= \text{const}; \quad P_i = \text{const} \\
 \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \dots = \mu_r^1 \\
 \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_r^2 \\
 &\dots\dots\dots \\
 \mu_1^n &= \mu_2^n = \dots = \mu_r^n
 \end{aligned}
 \tag{9.12}$$

Кількість рівнянь (9.12), що обумовлюють рівноважний стан системи, може бути меншим за кількість параметрів, які визначають стан системи. У цьому разі деякі параметри можна змінювати довільно, не порушуючи рівновагу системи. Кількість таких параметрів називається **числом термодинамічних ступенів вільності системи**.

Для повного опису системи необхідно знати концентрації компонентів у фазах, температуру й тиск. Для кож-

ної фази з урахуванням співвідношення  $\sum_{k=1}^n C_j^k = 1$  маємо

$(n - 1)$  незалежних концентрацій ( $C_j^k$  - концентрація компоненти  $k$  у фазі;  $j$  - відношення кількості частинок компоненти  $k$  у фазі  $j$  до загальної кількості частинок у цій фазі), а для всіх  $r$  фаз їх число дорівнює  $r(n - 1)$ . Разом із тиском і температурою повна кількість незалежних параметрів, що визначають стан гетерогенної системи, буде дорівнювати  $r(n - 1) + 2$ . Кількість параметрів, що визначають рівноважний стан, збігається з кількістю незалежних рівнянь у (9.12). Тут в кожному рядку міститься  $r - 1$  незалежних рівнянь, а вся система має  $n(r - 1)$  рівнянь. Зрозуміло, що число термодинамічних ступенів вільності системи буде дорівнювати

$$f = r(n-1) + 2 - n(r-1) = n - r + 2 \quad (9.13)$$

Оскільки  $f \geq 0$ , то  $n - r + 2 \geq 0$  або

$$r \leq n + 2 \quad (9.14)$$

Отже, в рівноважному стані число фаз у системі не може перевищувати  $n + 2$ , де  $n$  – число компонентів. Ця умова називається **правилом фаз Гіббса**.

Якщо система однокомпонентна, то  $r \leq 3$ , тобто в рівновазі така система може мати одну, дві або три фази. Наприклад, це можуть бути тверда, рідка і газо-подібна фази речовини. При трифазній рівновазі число ступенів вільності  $f = 0$ , тобто така рівновага можлива

лише за певних значень  $P$  і  $T$ . На фазовій діаграмі (рис. 9.1) стан трифазної рівноваги зображується однією точкою (так звана потрійна точка). Цей висновок легко зрозуміти записавши систему рівнянь (9.12) для стану рівноваги з фазами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  однокомпонентної системи:

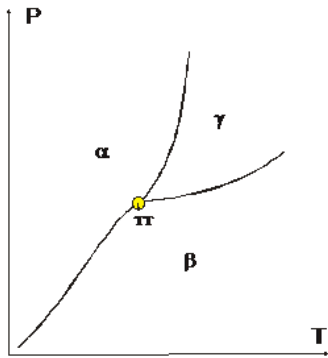


Рисунок 9.1 – Діаграма рівноваги однокомпонентної системи

$$\mu_{\alpha}(P, T) = \mu_{\beta}(P, T), \quad (9.15)$$

$$\mu_{\gamma}(P, T) = \mu_{\beta}(P, T).$$

Система (9.15) має єдиний розв'язок, що й визначає  $P$  і  $T$  у потрійній точці.

За двофазної рівноваги термодинамічний ступінь вільності системи дорівнює одиниці:  $f = 1$ . Це означає, що одна з величин  $P$  або  $T$  може змінюватися довільно, а інша буде визначатися рівнянням вигляду

$$\mu_{\alpha}(P, T) = \mu_{\beta}(P, T). \quad (9.16)$$

Зв'язок між  $P$  і  $T$  при двофазній рівновазі можна зобразити графічно. На рисунку 9.1 зображені три лінії двофазної рівноваги. Для однофазної рівноваги  $f = 2$ , і величини  $P$  і  $T$  можуть змінюватися в межах визначених областей (області  $\alpha$ ,  $\beta$ , і  $\gamma$ , у кожній з яких, наприклад, можуть існувати відповідно тверда, газоподібна й рідка фази).

## 9.2. Класифікація фазових перетворень

За зміни зовнішніх умов система може перейти з одного однофазного стану в інший. Такі перетворення називаються **фазовими перетвореннями, або фазовими переходами**.

Усю різноманітність фазових переходів можна поділити на фазові переходи першого та другого родів. Така класифікація фазових переходів була запропонована Еренфестом у 1932 р.

1. Фазові переходи I роду – це переходи, при яких перші похідні від хімічних потенціалів для двох фаз ( $\mu_\alpha$  і  $\mu_\beta$ ) розрізняються за температурою або за тиском:

$$\left( \frac{\partial \mu_\alpha(P, T)_\alpha}{\partial T} \right)_P \neq \left( \frac{\partial \mu_\beta(P, T)}{\partial T} \right)_P, \quad \left( \frac{\partial \mu_\alpha(P, T)_\alpha}{\partial P} \right)_T \neq \left( \frac{\partial \mu_\beta(P, T)}{\partial P} \right)_T.$$

Ці похідні визначають питомі ентропії та питомі об'єми фаз відповідно:

$$\left( \frac{\partial \mu_\alpha(P, T)_\alpha}{\partial T} \right)_P = -s, \quad \left( \frac{\partial \mu_\alpha(P, T)_\alpha}{\partial P} \right)_P = v.$$

Отже, ентропія та об'єм системи в точці фазового переходу стрибкоподібно змінюються. Оскільки термодинамічний потенціал Гіббса у точці фазової рівноваги

для двох фаз залишається незмінним, то стрибкоподібно змінюється внутрішня енергія системи. Зі стрибкоподібною зміною ентропії пов'язана наявність теплоти переходу  $Q = TdS$ , що виділяється або поглинається при переходах I роду.

Прикладами фазових переходів I роду є агрегатні перетворення речовини (плавлення, випаровування, сублімація, конденсація, кристалізація), алотропні перетворення у твердому стані, упорядкування атомно-кристалічної структури в деяких сплавах, перехід у надпровідний стан у зовнішньому магнітному полі тощо.

2. Фазові переходи II роду – такі перетворення, при яких хімічні потенціали  $\mu_\alpha$  і  $\mu_\beta$  у двох фазах та їх перші похідні за температурою або тиском відповідно однакові, а похідні більш високих порядків розрізняються:

Отже, у точці фазового переходу II роду безперервні не лише термодинамічний потенціал, а й його перші похідні за температурою і тиском (ентропія та об'єм), тоді як другі похідні змінюються стрибкоподібно. Тому стрибкоподібно будуть змінюватися й термодинамічні величини, що подаються через другі похідні: теплоємність за постійного тиску, коефіцієнт об'ємного розширення та коефіцієнт ізотермічної стисливості. Відзначимо, що теплоємність  $C_p$  може стрибкоподібно змінюватися й у випадку переходів I роду.

Оскільки при фазових переходах II роду ентропія змінюється безперервно, то теплота переходу відсутня.

Особливістю фазових переходів II роду є принципова неможливість перегріву та переохолодження фаз: кожна фаза існує лише у своєму температурному інтервалі. Для фазових переходів першого роду інакше. Поблизу точок фазового перетворення існують метастабільні стани. Отже, систему можна переохолодити або перегріти в тій самій фазі.

Прикладами фазового переходу II роду є атомне впорядкування у сплавах типу  $\beta$ -латунь, перехід металу з ферромагнітного до парамагнітного стану, перехід твердих тіл до надпровідного стану за відсутності зовнішнього магнітного поля, перехід рідкого гелію у надтекучий стан.

Фазові переходи у твердому стані супроводжуються зміною симетрії системи, при цьому у випадку переходів I роду відбуваються стрибкоподібна перебудова кристалічної структури і зміна симетрії без обмежень: групи симетрії обох фаз можуть істотно відрізнятись. Зміна симетрії при фазових переходах II роду має важливу властивість: група симетрії однієї з фаз є підгрупою групи симетрії іншої фази. Для переважної більшості фазових переходів другого роду більш симетричною є високотемпературна фаза.

### 9.3. Діаграми станів

Для однокомпонентної системи однофазні області й лінії двофазної рівноваги можуть бути зображені на двовимірній  $P$ - $T$ -діаграмі станів. У бінарних системах термодинамічний стан, крім температури й тиску, характеризується концентрацією компонентів  $C$  у фазах і для зображення областей існування фаз потрібно користуватися тривимірним простором з осями  $T$ ,  $P$ ,  $C$ . На практиці часто обмежуються розглядом фазової рівноваги за постійного тиску. Тоді стан бінарної системи можна зобразити точкою на діаграмі ( $T$ - $C$ ) і, якщо нанести на неї однофазні області та області двофазної рівноваги, вийде діаграма рівноважних станів цієї системи.

Залежно від фізико-хімічних властивостей компонентів бінарної системи у твердому стані можливе утворення безперервного ряду твердих розчинів заміщення, обмежених твердих розчинів заміщення або впровадження, хімічних



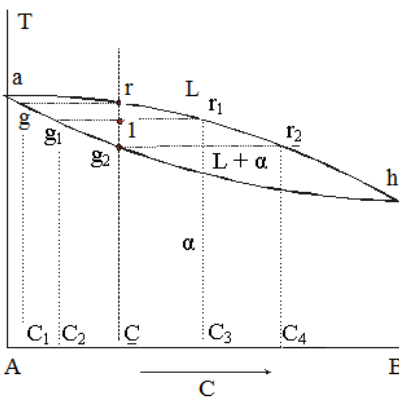
сполук постійного (дальтоніди) або змінного (бертоліди) складу.

Розглянемо найбільш прості типи діаграм стану для бінарних сплавів із компонентами А та В.

### 9.3.1. Безперервний ряд твердих розчинів

На рисунку 9.2 зображено діаграму стану для випадку, коли компоненти А та В повністю взаємно розчинні в рідкому і твердому станах, не зазнають поліморфних перетворень і не утворюють хімічних сполук. Безперервний ряд твердих розчинів утворюється, наприклад, у системах Au-Cu, Ag-Pd, Mo-Nb, Mo-V, Cu-Ni та ін.

Температури плавлення чистих компонентів на діаграмі позначені точками *a* і *h*. При температурі, вищій від лінії *arh*, що називається лінією *ліквідусу*, існує лише рідка фаза (*L*).



В області, нижчій за лінію *agh*, що називається лінією *солідуса*, стійкий  $\alpha$ -твердий розчин. Між лініями ліквідусу і солідуса у рівновазі перебувають рідка фаза та  $\alpha$ -твердий розчин.

Рисунок 9.2 – Діаграма рівноважних станів із необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах

Криві ліквідусу і солідуса визначають склад твердої та рідкої фаз, які перебувають у рівновазі, за кожної температури. Наприклад, якщо рідкий розчин складу *C* охолодити до температури, що відповідає точці *r*, то в рівновазі будуть перебувати рідина складу *C* і  $\alpha$ -твердий розчин складу *C*<sub>1</sub>.

При температурі, що відповідає точці *l*, у рівновазі будуть перебувати рідина складу *C*<sub>3</sub> і  $\alpha$ -твердий розчин складу *C*<sub>2</sub>. При температурі, що відповідає точці *g*<sub>2</sub>, у

рівновазі будуть перебувати рідина складу  $C_4$  і  $\alpha$ -твердий розчин складу  $C$ .

З діаграми стану бачимо, що тверді розчини не мають вираженої точки плавлення, яку мають чисті компоненти; перехід із твердого в рідкий стан відбувається в деякому інтервалі температур.

За кінцевої швидкості охолодження з рідкої фази спочатку будуть виділятися кристали, більш збагачені компонентом А, отже, й рідина буде збагачуватися компонентом В. Таким чином, після залишкової кристалізації сплаву в точці  $g_2$  його склад виявляється різним і знаходиться в інтервалі концентрацій від  $C_1$  до  $C$ . Однак при досить повільному охолодженні процеси дифузії в рідкій і твердій фазах встигають за процесом кристалізації, тому склад кристалів вирівнюється. За цих умов сплав після затверднення буде складатися з однорідних кристалічних зерен твердого розчину, а їх склад буде відповідати вихідному складу сплаву.

За діаграмою стану можна розрахувати кількісне відношення фаз. Міркування проведемо для стану, що відповідає точці 1 на рис. 9.2. Виходячи з визначення, концентрація компонента В у сплаві ( $C$ ) може бути подана як

$$C = \frac{m_B}{m_A + m_B}, \quad (9.17)$$

де  $m_A$  і  $m_B$  – відповідно маси компонентів А та В у сплаві.

Компоненти перебувають у рідкій і твердій фазах так, що  $m_A + m_B = m_p + m_m$ , де  $m_p$  і  $m_m$  – маси відповідно рідкої та твердої фаз. Маса компонента В для концентрації  $C$  може бути подана через масу компонента В у твердій фазі ( $m_m C_2$ ) і масу компонента В у рідкій фазі ( $m_p C_3$ ). З огляду на викладене одержуємо

$$C = \frac{m_T C_2 + m_{жс} C_3}{m_T + m_{жс}}, \quad (9.18)$$

звідси

$$\frac{m_T}{m_{жс}} = \frac{C_3 - C}{C - C_2}. \quad (9.19)$$

Останнє співвідношення називається *правилом важеля*.

### 9.3.2. Евтектика за відсутності розчинності у твердому стані

Нехай компоненти  $A$  та  $B$ , необмежено розчинні в рідкому стані і зовсім не розчинні у твердому стані, не утворюють хімічних сполук, не мають поліморфних перетворень, а їх температури плавлення порівняно близькі. У цьому разі діаграма стану має вигляд, поданий на рис. 9.3.

На діаграмі є єдина однофазна область рідких розчинів  $L$ . Інші області двофазні:  $L + A$  і  $L + B$  – області рідкого розчину і кристалів чистих компонентів  $A$  і  $B$ ;  $A + B$  – область кристалічної суміші чистих компонентів  $A$  та  $B$ . Лінія ліквідусу має дві гілки  $ae$  та  $eh$ , лінія солідуса – це горизонтальна пряма  $ko$ . Лінії ліквідусу та солідуса сходяться в точці  $e$ , що називається *евтектичною точкою*. В евтектичній точці у рівновазі перебувають три фази: рідина складу  $C_2$ , кристали компонента  $A$  і кристали компонента  $B$ . Рідина складу  $C_2$  повністю кристалізується за температури  $T_e$  з утворенням харак-

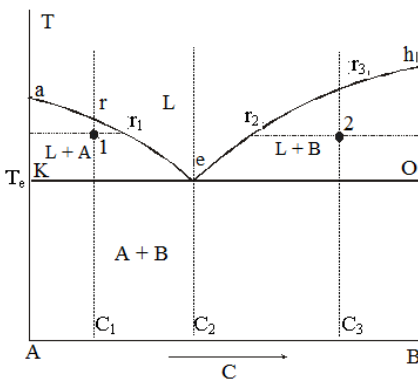


Рисунок 9.3 – Діаграма станів типу евтектики за відсутності розчинності в твердому стані

терів ліквідусу має дві гілки  $ae$  та  $eh$ , лінія солідуса – це горизонтальна пряма  $ko$ . Лінії ліквідусу та солідуса сходяться в точці  $e$ , що називається *евтектичною точкою*. В евтектичній точці у рівновазі перебувають три фази: рідина складу  $C_2$ , кристали компонента  $A$  і кристали компонента  $B$ . Рідина складу  $C_2$  повністю кристалізується за температури  $T_e$  з утворенням харак-

терної структури дрібних кристалів елементів  $A$  і  $B$ , що називається **евтектикою**.

Під час охолодження рідкого розчину з концентрацією  $C_1 < C_2$  до температури, що відповідає точці 1, із нього випадають кристали чистого елемента  $A$ , які перебувають у рівновазі з рідиною, склад якої визначається абсцисою точки  $r_1$ . У міру зниження температури до  $T_e$  склад рідини буде змінюватися за лінією  $re$ , і концентрація елемента  $B$  досягає при  $T = T_e$  значення  $C_2$  (збільшення концентрації елемента  $B$  у рідині пов'язане з випаданням кристалів елемента  $A$ ).

Подальше охолодження приводить до кристалізації рідини евтектичного складу. Якщо концентрація  $C_3$  рідини більша за евтектичну  $C_2$ , то при зниженні температури з неї випадуть кристали елемента  $B$ . Концентрація цього елемента в рідині при подальшому охолодженні змінюється за кривою  $r_{3e}$  і досягає значення  $C_2$  при  $T_e$ .

### 9.3.3. Евтектика з обмеженою розчинністю

На рисунку 9.4 зображена діаграма стану для випадку, коли компоненти  $A$  та  $B$  необмежено розчинні в рідкому стані та обмежено розчинні у твердому стані, не зазнають поліморфних перетворень і не утворюють хімічних сполук. Ряд твердих розчинів з обмеженою розчинністю у твердому стані утворюється в системах  $Ag-Cu$ ,  $Pb-Sn$ ,  $Cr-Ni$ ,  $Al-Si$  та інших.

Діаграма станів відрізняється від розглянутої вище наявністю двох додаткових однофазних областей  $\alpha$  і  $\beta$  обмежених твердих розчинів, що безпосередньо прилягають до чистих елементів  $A$  та  $B$ . Фази  $\alpha$  і  $\beta$  – це тверді розчини відповідно елемента  $B$  в елементі  $A$  і  $A$  у  $B$ . Області  $L + \alpha$ ,  $L + \beta$  та  $\alpha + \beta$  – двофазні, в яких у рівновазі перебувають рідина і твердий розчин  $\alpha$ , рідина і твердий розчин  $\beta$ , тверді розчини  $\alpha$  і  $\beta$ .

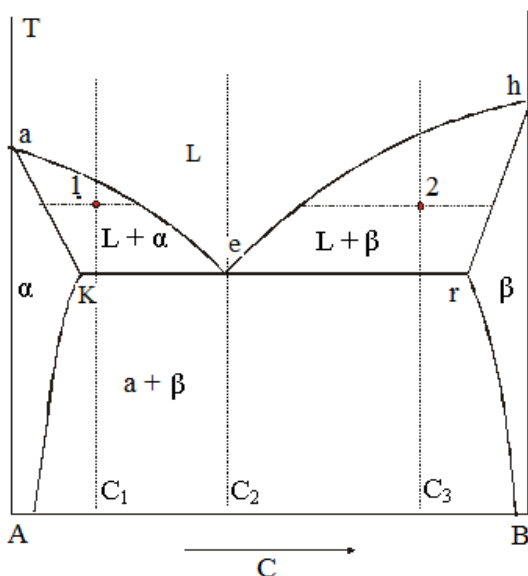


Рисунок 9.4 – Діаграма станів типу евтектики з неповною розчинністю компонентів у твердому стані

### 9.3.4. Перитектика

Коли температури плавлення компонентів А та В істотно відрізняються, а розчинність компонентів у твердому стані обмежена, діаграма стану сплавів набирає вигляду, наведеного на рис. 9.5. Лінія  $T_ACT_B$  на діаграмі відповідає лінії ліквідусу, а лінія  $T_AdeT_B$  – лінії солідусу. Точка  $d$  характеризує максимальну розчинність компонента В у А, а точка  $e$  – граничну розчинність А в В. Лінія  $cde$  називається лінією **перитектичного перетворення**. Перитектичне перетворення відрізняється від евтектичного. Якщо при евтектичному перетворенні з рідкої фази одночасно кристалізуються дві тверді фази, то при перитектичному перетворенні кристалізується лише одна фаза, що утворюється за рахунок твердої фази, яка виділилася раніше, і рідкої частини сплаву певного складу (точка  $C$ ).

Розглянемо механізм перитектичного перетворення. При кристалізації сплавів, склад яких лежить праворуч точки  $d$ , з рідкого стану спочатку виділяються кристали

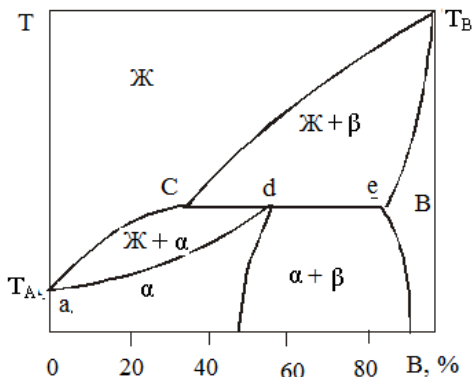
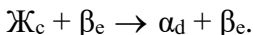


Рисунок 9.5 – Діаграма станів типу перитектики

взаємодії  $\beta_e$ -кристалів, що виділилися раніше, та рідкої фази:  $\mathcal{J}_c + \beta_e \rightarrow \alpha_d$ . Перитектична реакція, що відбувається за участі трьох фаз постійного складу ( $\mathcal{J}_c$ ,  $\beta_e$  та  $\alpha_d$ ), відповідає нонінваріантній рівновазі ( $f = 0$ ,  $f$  – кількість термодинамічних ступенів вільності), тобто процес проходить за сталої температури.

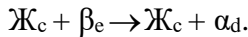
Для сплавів, концентрація яких лежить в інтервалі  $de$ , співвідношення реагуючих фаз характеризується надлишковою кількістю  $\beta$ -кристалів, тому в результаті перитектичного перетворення частина фази залишиться невитраченою:



Структура цих сплавів після закінчення процесу кристалізації складається з перитектичної суміші кристалів  $\alpha$  і  $\beta$ . Кристалізація сплавів, склад яких відповідає лінії  $cd$ , починається з виділення з рідкої фази кристалів  $\beta$ -твердого

$\beta$ -твердого розчину. По досягненні температури  $T_n$  ( $T_n$  – перитектична температура) у рівновазі перебувають рідка фаза складу, що характеризується точкою  $C$ , і  $\beta$ -кристали складу точки  $e$ . Кристали утворюються в результаті перитектичної реакції, яка зводиться до

розчину. За досягнення температури  $T_n$  відбувається перитектичне перетворення:



У цих сплавах після перитектичного перетворення в надлишку залишається рідка фаза. При подальшому зниженні температури з рідкого сплаву кристалізується  $\alpha$ -твердий розчин. Після затвердіння сплави складаються лише з кристалів  $\alpha$ -твердого розчину.

У сплавах, розміщених ліворуч від точки С, під час кристалізації з рідкої фази виділяється  $\alpha$ -твердий розчин. Після затвердіння вони складаються лише із кристалів  $\alpha$ -твердого розчину. Перитектична діаграма стану має місце, наприклад, у сплавах Hg-Cd, Pt-Ag.

### 9.3.5. Система з куполом розпаду

У ряді систем умови розчинності відрізняються від розглянутих вище: у твердому стані при низьких температурах компоненти мають обмежену взаємну розчинність, що збільшується з підвищенням температури і для досить високих температур стає необмеженою.

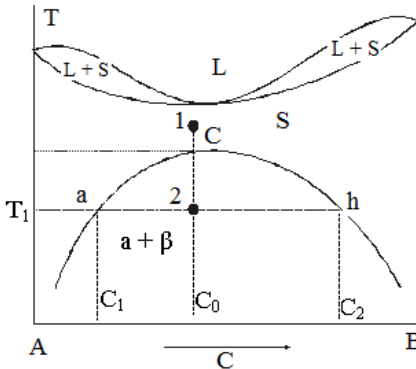


Рисунок 9.6 – Діаграма станів із куполом розпаду

Діаграма стану для цього випадку має вигляд, зображений на рис. 9.6. Безпосередньо під лінією солідуса розміщена область однофазного твердого розчину. Якщо такий розчин складу  $C_0$  охолодити до температури  $T_1$ , то він розпадається на дві фази: тверді розчини концентрацій  $C_1$  і  $C_2$ , збагачені й збіднені елемен-

ти компоненти мають обмежену взаємну розчинність, що збільшується з підвищенням температури і для досить високих температур стає необмеженою. Діаграма стану для цього випадку має вигляд, зображений на рис. 9.6. Безпосередньо під лінією солідуса розміщена область однофазного

том В відповідно. Крива *ach* зображує залежність граничної розчинності елементів від температури.

### 9.3.6. Система із проміжною фазою

Проміжною називається фаза, область гомогенності якої не досягає чистих компонентів. Нехай компоненти А та В необмежено розчинні у рідкому стані, нерозчинні у твердому стані та утворюють хімічну сполуку  $A_nB_m$ , що не розпадається аж до температури плавлення. У цьому випадку діаграма станів А-В складатиметься із двох евтектик: діаграми А- $A_nB_m$  і діаграми  $A_nB_m$ -В (рис. 9.7).

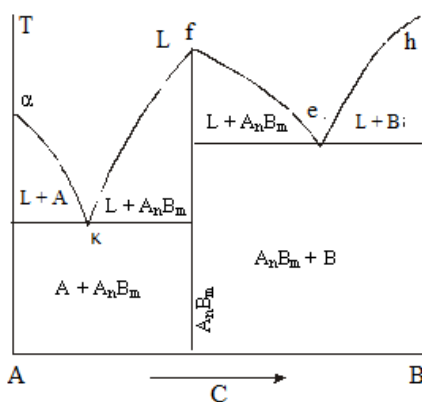


Рисунок 9.7 – Діаграма станів із проміжною фазою (дальтонід)

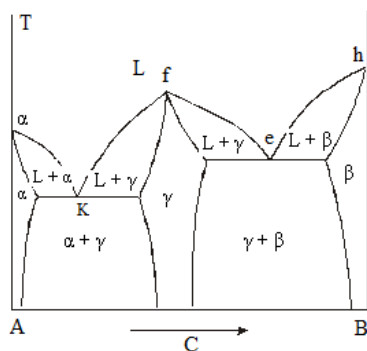


Рисунок 9.8 – Діаграма станів із проміжною фазою (бертолід)

Відомо, що існують сполуки змінного складу, так звані бертоліди, тому на діаграмі станів системи із проміжною фазою може бути однофазна область твердих розчинів на основі хімічної сполуки (рис. 9.8).

Відзначимо, що діаграма станів із проміжною фазою може містити не лише евтектики, а й перитектичні частини.



### 9.3.7. Діаграми станів систем із перетворенням у твердому стані

Якщо хоча б один із компонентів сплаву зазнає поліморфного перетворення, то спостерігається вторинна кристалізація у твердому стані. Конкретний вигляд діаграми стану знову-таки значною мірою залежить від взаємної розчинності компонентів, що може істотно розрізнятися в різних кристалічних модифікаціях.

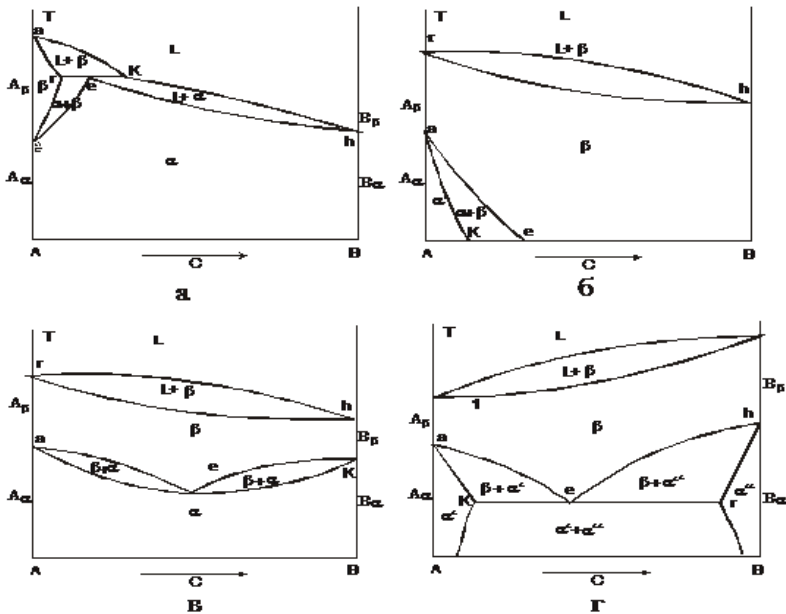


Рисунок 9.9 – Діаграма станів систем з алотропічними перетвореннями у твердому стані

На діаграмах із поліморфними перетвореннями верхня частина характеризує первинну кристалізацію з рідкої фази, а нижня – вторинну. Розглянемо найбільш типові діаграми стану цього типу. На рисунку 9.9 а зображена діаграма стану для випадку, коли компонента А має дві модифікації  $A_{\alpha}$  і  $A_{\beta}$ . Перша – низькотемпературна модифікація,

може утворювати з компонентом В безперервний ряд твердих розчинів. Лінія *rek* є лінією перитектичного утворення  $\alpha$ -твердого розчину; *gre* – область існування двох твердих розчинів  $\alpha$  і  $\beta$ , концентрація яких визначається кривими *rg* та *eg*.

Якщо кристали компоненти В утворюють неперервний ряд твердих розчинів з високотемпературною модифікацією компоненти А, то діаграма набере вигляд зображеного на рис. 9.9 б.

Якщо А та В мають по дві модифікації, причому  $A_\alpha$  і  $B_\alpha$ , та як і  $A_\beta$  та  $B_\beta$ , ізоморфні утворюють необмежений ряд твердих розчинів, то діаграма набере вигляду, зображеного на рис. 9.9 в.

Якщо низькотемпературні модифікації мають обмежену розчинність, а високотемпературні – необмежену, тоді одержимо діаграму, зображену на рис. 9.9 г.

За температури, що відповідає лінії *ker*, відбувається розпад  $\beta$ -твердого розчину з одночасним виділенням  $\alpha'$ - та  $\alpha''$ -твердих розчинів. Перетворення проходить аналогічно до кристалізації евтектики, але вихідним розчином є не рідина, а твердий розчин. На відміну від кристалізації евтектики з рідини подібне перетворення називається не евтектичним, а *евтектоїдним*, а суміш отриманих кристалів – *евтектоїдом*.

## 9.4. Кристалізація сплавів при незрівноважених умовах

### 9.4.1. Незрівноважена кристалізація

Рівноважну діаграму стану варто розглядати як той граничний випадок, коли при нескінченно малих швидкостях нагрівання перетворення відбувається з нескінченно малою швидкістю. Якщо нагрівання здійснюється з якоюсь кінцевою швидкістю, то температури перетворення під час

нагрівання знаходяться завжди вище рівноважних, а для випадку охолодження завжди нижче. Процес дифузії проходить повільно, тому в реальних умовах охолодження

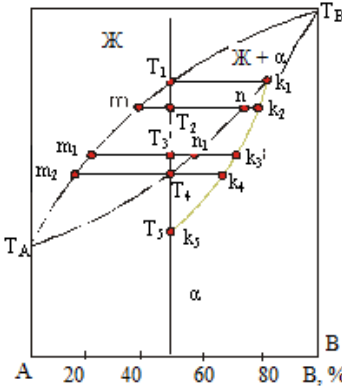


Рисунок 9.10 – Нерівноважна кристалізація

склад у межах кожного кристала та різних кристалів не встигає вирівнюватися і буде неоднаковим.

Розглянемо сплав, що містить 50 % компоненти В (рис. 9.10). Сплав починає тверднути за температури  $T_1$ , за якої утворюються кристали  $\alpha$ -фази; склад їх відповідає точці  $k_1$ . За температури  $T_2$  склад рідкої фази буде відповідати точці  $m$ , а  $\alpha$ -фази – точці  $n$ . Але окремі частини кристалів  $\alpha$ -фази, що утворилися за температур, більших від  $T_2$ , не змінили свого початкового складу, і середній склад кристалів буде відповідати точці  $k_2$ . Під час зниження температури середній склад кристалів  $\alpha$ -твердого розчину все більше відхиляється від рівноважного. За температури  $T_3$  він буде відповідати не точці  $n_1$ , а точці  $k_3$ . Якщо через точки  $k_1 - k_5$  провести криву, то вона буде характеризувати середній склад кристалів  $\alpha$ -фази при даній швидкості охолодження. За температури  $T_4$  в умовах рівноваги фаз обраний сплав повинен затвердіти. У нерівноважних умовах цього не відбудеться, оскільки у сплаві залишиться рідка фаза, кількість якої визначається із співвідношення  $(T_4 k_4 / (m_2 k_4)) \times 100\%$ . Сплав остаточно затвердіє тоді, коли середній склад  $\alpha$ -фази буде відповідати складу взятого сплаву. Це відбудеться за температур  $T_5$  (точка  $k_5$ ), за якої периферійні зони кристалів будуть мати склад, що відповідає 50 % компоненти В (рис. 9.10). Отже, у нерівноважних

умовах сплав затвердіє при температурі, нижчій за рівноважну температуру затвердіння. Лінію  $k_1 - k_5$  називають **нерівноважним солідусом**. Кожний сплав за заданої швидкості охолодження характеризується своїм нерівноважним солідусом.

#### 9.4.2. Дендритна (внутрішньокристалітна) ліквіація

У результаті нерівноважної кристалізації хімічний склад кристалів  $\alpha$ -твердого розчину за перерізом виявляється змінним. У процесі кристалізації, як правило, утворюються кристали твердого розчину дендритного типу (рис. 9.11), тому осі першого порядку, що виникають у початковий момент кристалізації, збагачені більш тугоплавкою компонентою В. Периферійні шари кристала та міждендритний простір, де кристалізація проходить останню

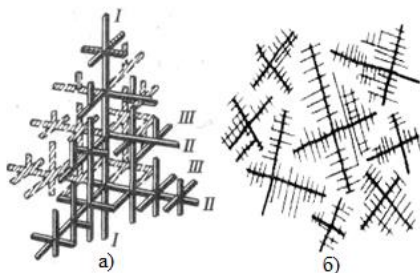


Рисунок 9.11 – Схема дендритного кристала (а) та росту дендритів (б)

чергу, будуть збагачені компонентою А, що знижує температуру плавлення сплаву, а їх склад близький до концентрації, що відповідає вихідній концентрації сплаву. Таку неоднорідність складу сплаву всередині окремих кристалів називають внутрішньокристалітною, або дендритною, ліквіацією. Чим більша різниця температур між солідусом і ліквідусом, тим більша диференціація за складом між рідкою й твердою фазами і тим сильніше проявляється цей вид ліквіації. Швидке охолодження сприяє розвитку дендритної ліквіації. Внаслідок різної швидкості травлення ділянок твердого розчину, які мають неоднаковий склад, неоднорідність усередині кожного кристала може бути легко виявлена при

внутрішньокристалітною, або дендритною, ліквіацією. Чим більша різниця температур між солідусом і ліквідусом, тим більша диференціація за складом між рідкою й твердою фазами і тим сильніше проявляється цей вид ліквіації. Швидке охолодження сприяє розвитку дендритної ліквіації. Внаслідок різної швидкості травлення ділянок твердого розчину, які мають неоднаковий склад, неоднорідність усередині кожного кристала може бути легко виявлена при

мікроаналізі. Дендритна ліквідація погіршує технологічні та механічні властивості сплавів.

Дендритна ліквідація може бути ослаблена тривалим нагріванням сплаву, що затвердів, за температур, які забезпечують достатню швидкість дифузії (трохи нижче від лінії солідуса). Після такої *гомогенізації* дендритна структура литого сплаву вже не виявляється, і сплав складається з однорідних кристалів твердого розчину.

## 9.5. Експериментальна побудова фазових діаграм

Експериментальна побудова діаграм стану є трудомісткою. Для того щоб точніше визначити ті чи інші точки фазової рівноваги, необхідно використовувати декілька методів. Нижче описані основи деяких експериментальних методів побудови діаграм стану.

### 9.5.1. Метод термічного аналізу

*Побудова кривих ліквідусу.* Якщо чистий метал охолодити з рідкого стану до його точки кристалізації, то за цієї температури буде виділятися прихована теплота кристалізації. Температура зразка впродовж певного відрізка часу буде сталою і дорівнюватиме температурі кристалізації.

У сплаві (наприклад, доевтектичного складу) прихована теплота кристалізації виділяється в деякому температурному інтервалі, і кристалізація сплаву відбувається за сталої температури, а за  $T$ , що поступово знижується. Якщо побудувати криву охолодження сплаву в координатах температура – час, то на цій кривій спостерігається різка зміна її ходу. Точка перегину відповідає температурі початку кристалізації сплаву (точка  $a$  на суцільній кривій  $bac$ , рис. 9.12).

Тому для побудови кривих ліквідусу необхідно лише одержати криві охолодження ряду сплавів різного складу.

При одержанні кривих охолодження намагаються з максимальною точністю контролювати хімічний склад сплавів та їх температуру. Для вимірювання температури зразка зручно використовувати термопару або радіаційний пірометр.

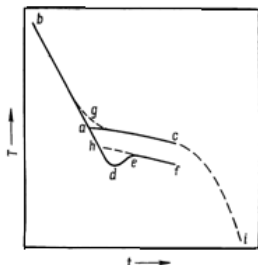


Рисунок 9.12 – Крива охолодження сплаву

Зразки сплавів готують сплавленням найчистіших наявних металів, пам'ятаючи при цьому, що вплив домішок на критичні точки може виявитися досить значним. За цією самою причиною вживають заходи захисту сплавів від окиснення і забруднення.

Важливу роль відіграє ретельне перемішування рідкого сплаву перед тим, як починається охолодження. Охолодження проводять зі швидкістю, що, як правило, не перевищує 1–1,5 град/хв. Однак на практиці при повільному охолодженні розплави часто переохолоджуються, у зв'язку з чим кри-

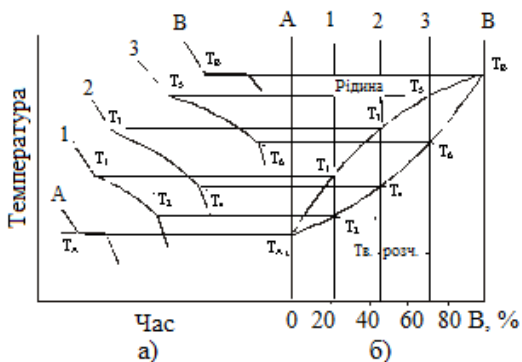


Рисунок 9.13 – До побудови фазової діаграми за кривими охолодження

початку кристалізації. Спроби визначити температуру початку кристалізації екстраполяцією ділянки *eh* до перетину з кривою охолодження розплаву, наприклад, у точці *h* да-

ві охолодження набувають вигляду лінії *bahde* на рис. 9.13. У такому випадку немає ніякої гарантії, що максимальна температура, що досягається у процесі саморозігрівання, є дійсною температурою

ють однаково невизначені результати. Для виключення або зменшення до мінімуму переохолодження необхідно безупинно перемішувати розплав до того часу, поки не буде правильно встановлена температура початку його кристалізації.

Крива охолодження буде містити ділянку  $g$ , якщо у зразку є перепад температур, або термопара викликає значний місцеве відведення теплоти. Усе це не дозволить точно визначити температуру критичної точки. Якщо експеримент поставлений правильно, то температура кристалізації даного сплаву точно відтворюється методом термічного аналізу за умови, що сплав не змінює свого складу за рахунок окиснення або випаровування в процесі повторного плавлення. При температурах, нижчих від 1473 К, метод термічного аналізу дозволяє визначати точку кристалізації з точністю 1–1,5 К. Із підвищенням температури точність методу зменшується.

Труднощі іншого порядку виникають через неможливість встановити склад зразка із точністю, порівняною з точністю вимірювання температури, через можливе селективне випаровування або окиснення компонентів сплаву.

Спосіб побудови фазової діаграми за експериментально отриманими кривими охолодження легко зрозуміти з розгляду рис. 9.12.

**Побудова кривих солідусу.** Як правило, температура солідусу сплаву не зовсім точно фіксується за кривими охолодження. Тому криві солідусу краще будувати, аналізуючи криві нагрівання сплавів.

Хоча середній склад повільно охолодженого сплаву, як відзначалося раніше, вище, відповідає складу вихідного розплаву, у нерівноважних умовах у ньому можливі ділянки з різним хімічним складом. Тому перед зняттям кривої нагрівання зразок відпалюють при максимально можливій

температурі, при якій ще не відбувається оплавлення, щоб досягти найбільшої однорідності складу зразка.

Зразок нагрівають зі швидкістю 1–1,5 град/хв, і якщо в ньому відсутня ліквация, то різка зміна в ході кривої нагрівання (перегин) спостерігається при температурі солідусу, яку можна точно визначити. Будь-які сліди ліквации приводять до згладжування різких перегинів між різними ділянками кривої нагрівання, що веде до невизначеності у встановленні температури солідусу.

Якщо криві солідусу і ліквідусу можна будувати методом термічного аналізу, то інші перетворення, що відбуваються у твердому стані, як правило, дуже уповільнені, для того щоб їх можна було точно зафіксувати цим методом.

**Побудова кривих обмеженої розчинності і меж областей гомогенності проміжних фаз у твердому стані.**

Загальноприйнятий метод побудови меж між різними фа-

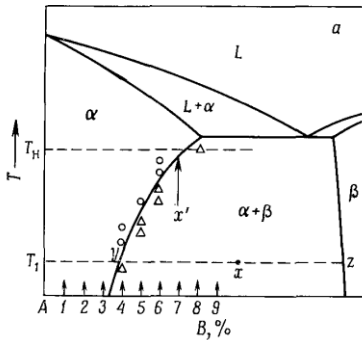


Рисунок 9.14 – Діаграма стану, що ілюструє побудову кривих обмеженої розчинності компонентів у твердому стані за допомогою мікроскопічного аналізу

зовими областями у твердому стані полягає в приготуванні зразків сплавів відповідних складів (рис. 9.14.), їх гомогенізації і подальшому загартуванні з метою фіксації високотемпературного стану. Температура гомогенізуючого відпалу у випадку, зображеному на рис. 9.14, дорівнює  $T_H$ . При цьому обирають найвищу температуру, при якій дифузія відбувається у відсутності рідкої фази, і забезпечується перехід у  $\alpha$ -стан твердого розчину максимально можливого числа сплавів.



Наступні експерименти полягають у відпалюванні зразків кожного сплаву при температурах, що поступово знижуються, і їх загартуванні з цих температур до того часу, поки в структурі полірованих і травлених зразків не буде спостерігатися перехід від однофазних  $\alpha$ -сплавів до двофазних  $\alpha+\beta$ -сплавів. Поява другої фази однозначно свідчить про перехід через межу між фазовими областями.

### 9.5.2. Кількісна металографія

Інший метод побудови меж між фазовими областями у твердому стані у подвійних системах базується на можливості вимірювання відносних кількостей окремих фаз у двофазному сплаві шляхом кількісного аналізу мікроструктур.

Припустимо, що нам відоме положення межі області первинного  $\alpha$ -твердого розчину на діаграмі стану і що з деякої причини не можна приготувати ні чистих зразків  $\beta$ -фази, ні сплавів, близьких за складом до цієї фази. Разом з тим потрібно визначити положення точки  $z$  (рис. 9.14). Якщо відношення об'ємів  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз у сплаві  $x$  дорівнює

$$\frac{V_\alpha}{V_\beta}, \text{ то відношення мас цих фаз дорівнює } \frac{V_\alpha \rho_\alpha}{V_\beta \rho_\beta},$$

де  $\rho_\alpha$  – відома густина  $\alpha$ -фази складу  $y$ , а  $\rho_\beta$  – невідома густина  $\beta$ -фази складу  $z$ . Відносна кількість  $\alpha$ -фази виражається як частка від маси усього зразка, тому що можна записати таке відношення мас:

$$m = \frac{V_\alpha \rho_\alpha}{(V_\alpha + V_\beta) \rho_s},$$

де  $\rho_s$  – густина досліджуваного сплаву  $x$ , що визначається експериментально. Відносна кількість  $\beta$ -фази невідомого складу повинна дорівнювати  $(1 - m)$ . З рис. 9.14 випливає, що

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{xz}{yx}.$$

Таким чином, можна визначити склад сплаву z, а повторення експериментів і розрахунків за інших температур дозволяє одержати інші точки на межі між фазовими областями  $\alpha + \beta$  і  $\beta$ .

### 9.5.3. Методи рентгенівського аналізу

У деяких випадках при побудові діаграм стану описаний вище мікроскопічний метод може стати неприйнятним (нерозрізненість фаз, дрібнодисперсність фаз, дуже малі кількості матеріалу та ін.). У таких випадках можна скористатися фізичними методами дослідження, найбільш важливим із яких є метод рентгенівського аналізу.

Для ідентифікації фаз з різною кристалічною структурою можна використовувати якісні методи рентгенівського аналізу, а для встановлення положення меж між фазовими областями – кількісні.

Використання рентгенівського методу для побудови кривої обмеженої розчинності компонентів у твердому

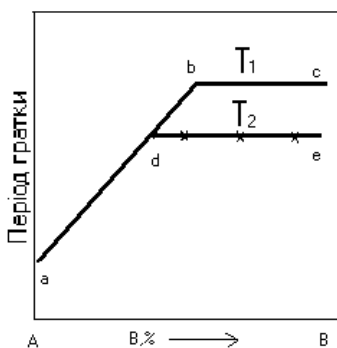


Рисунок 9.15 – Залежність періоду ґратки від складу сплаву

криву залежності періоду ґратки  $\alpha$ -твердого розчину від складу сплавів. У межах області  $\alpha$ -твердого розчину період ґратки змінюється безперервно, як це показано на

рис. 9.15) полягає у визначенні періодів кристалічної ґратки ряду сплавів зі структурою  $\alpha$ -твердого розчину, гомогенізованих при температурі  $T_1$  і загартованих із цієї температури.

Передбачається, що при гартуванні з такої температури у сплавах не відбувається розпаду пересиченого  $\alpha$ -твердого розчину. За даними вимірювань будують

рис. 9.15. У сплавах, розміщених у двофазній області  $\alpha+\beta$ , склад  $\alpha$ -твердого розчину при температурі  $T_n$  та його період ґратки залишаються незмінними. Тому про граничну розчинність при температурі  $T_n$  можна судити за різкою зміною ходу кривої залежності періоду ґратки від складу в точці b, як показано на рис. 9.15. Точність цього методу залежить від точності, з якою можна побудувати криву abc.

Рентгенівський метод можна також використовувати для одержання інформації про фазовий склад сплавів, наприклад, при ідентифікації різних фаз у сплавах, за характером їхніх рентгенограм. Цей метод менш чутливий, ніж метод оптичної мікроскопії, оскільки дифракційні лінії другої фази можна знайти лише в тому випадку, коли ця фаза наявна в досліджуваному сплаві в помітних кількостях. У таких випадках більш точні дані про число фаз і їх кристалічну структуру дає звичайна мікроскопія у поєднанні із рентгенівським методом.

У ряді випадків використовують метод високотемпературного рентгенівського аналізу. У цьому методі зйомка рентгенограм проводиться поступово при все більших температурах. Визначається температура, при якій фазовий склад сплаву змінюється, що свідчить про перехід через лінію рівноваги фаз. Ця методика вимагає спеціального складного устаткування і стикається з рядом труднощів.

#### **9.5.4. Методи вимірювання електропровідності**

Дослідження електропровідності можна використовувати для одержання даних про фазову рівновагу в різних системах.

При легуванні електропровідність розчинника зменшується спочатку різко, а потім повільніше у міру подальшого збільшення концентрації добавки. У випадку безперервних рядів ідеальних неупорядкованих твердих розчинів,

утворених двома компонентами з однаковою валентністю, крива залежності питомої електропровідності від складу являє собою безперервну криву із плоским мінімумом, що відповідає приблизно 50 ат. % добавки. У загальному випадку ця крива, як правило, несиметрична щодо еквіатомного складу.

Якщо в системі існує двофазна область, то залежність питомої електропровідності від складу при заданій температурі набирає трохи іншої форми (рис. 9.16 а). За зламами на цій залежності можна знайти точки граничної розчинності компонентів у твердому стані. Для побудови таких ізотерм електропровідності зразки можна загартовувати з однієї з температур або досліджувати їх безпосередньо при високій температурі. Залежність електропровідності від складу у двофазній області діаграми стану не обов'язково має лінійний характер.

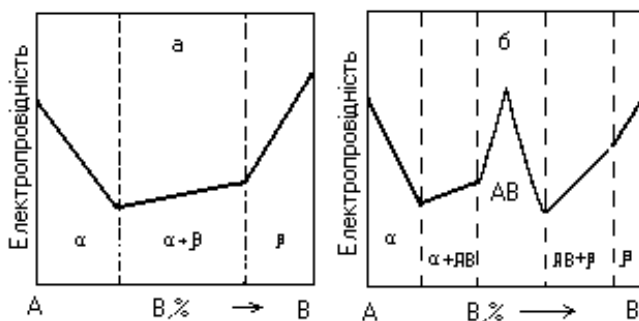


Рисунок 9.16 – Залежності електропровідності сплавів від складу в бінарних системах при заданій температурі. а – у рівновазі перебувають  $\alpha$ - і  $\beta$ -тверді розчини на основі компонентів А і В; б – у системі існує проміжна фаза АВ

Аналогічні точки зламу на кривих електропровідності залежно від складу спостерігаються при переході через межі областей гомогенності проміжних фаз, хоча характер

зміни питомої електропровідності залежно від складу в межах цієї області може бути будь-яким. Сполуки з іонним і ковалентним типами зв'язку і проміжні фази, що відповідають заповненим зонам Брилюена, мають дуже низькі значення питомої електропровідності. Фази із широкими областями гомогенності часто дають максимуми на ізотермах електропровідності, але відомі також зворотні випадки, коли проміжні фази типу  $Mg_2Sn$  викликають появу різких піків на цих ізотермах. У найпростіших випадках ізотерми електропровідності для системи з однією проміжною фазою АВ можуть мати вигляд, показаний на рис. 9.15 б.

Часто будують не ізотерми електропровідності залежно від складу, а криві електропровідності залежно від температури для ряду сплавів заданого складу. Зразки повільно нагрівають до певної температури і витримують при цій температурі до досягнення рівноважного стану, про що свідчить сталість значення електропровідності, що вимірюється. Ці вимірювання повторюються при більш високих температурах; коли перетинається межа між фазовими областями, як правило, відбувається зміна в ході кривої.

### **9.5.5. Метод вимірювання твердості**

Метод вимірювання мікротвердості останнім часом набув широкого застосування при дослідженні діаграм стану подвійних і багатокомпонентних систем. Крива твердості залежно від складу для твердих розчинів має монотонний характер, і зміна в нахилі цієї кривої, як правило, спостерігається у випадку переходу в сусідню двофазну область. Однак при використанні методу твердості дослідники стикаються з багатьма труднощами. Наприклад, необхідно, щоб структура двофазного сплаву була дуже дрібною порівняно з розмірами індентора, що використовується для вимірювання твердості. Якщо двофазна

структура занадто груба, одержують помилкові результати. Застосування методу мікротвердості, в якому використовується дуже невеликий індентор із малими навантаженнями, може виявитися більш корисним. За допомогою цього методу можна вимірювати мікротвердість окремих зерен, а у двофазних сплавах часто виявляти різницю у твердості окремих фаз, що не відрізняються одна від одної під мікроскопом при металографічному дослідженні.

#### **9.5.6. Метод вимірювання термоелектрорушійної сили**

Вимірювання термо-е. р. с. можна згадати як приклад використання структурно-залежної фізичної властивості при металографічному дослідженні. Цей метод застосовується головним чином для розрізнення фаз у мікроструктурі, які важко відрізнити за допомогою інших методів. Устаткування складається зі спеціально пристосованого мікроскопа, об'єктив якого можна замінити датчиком у вигляді тонкого дротика з еталонного матеріалу (наприклад, міді) так, що кінець цього датчика потрапляє точно в невелику область зразка під об'єктивом. Предметний столик мікроскопа обладнується нагрівачем, що дозволяє нагрівати зразок до заданої температури. Експеримент полягає у виборі ділянки мікроструктури, заміні об'єктива мікроскопа на датчик і вимірюванні термо-е. р. с., що виникає між обраними ділянками зразка і матеріалом датчика. Термо-е. р. с. вимірюється потенціометричним методом з високою точністю. Для різних фаз термо-е.р.с. різко відрізняється. Зразок для цього методу повинен мати порівняно велике зерно.

#### **9.5.7. Дилатометричний метод**

При фазовому перетворенні майже завжди спостерігається зміна об'єму матеріалу, що використовують для дос-

лідження будови сплавів. Зразок з однорідним хімічним складом піддають нагріванню або охолодженню в пристрої, що передає зміну довжини зразку на записуючий пристрій.

Цей метод застосовують для дослідження фазових перетворень у твердому стані, що мають невеликий тепловий ефект або відбуваються занадто повільно, щоб їх можна було визначити методом термічного аналізу. Можливість підтримки температури на заданому рівні до того часу, поки зразок не досягне рівноважного стану, виключає явище гістерезису, що спостерігається при дослідженні деяких перетворень у твердому стані за допомогою термічного аналізу. Дилатометричний аналіз проводиться при дуже низьких швидкостях нагрівання або охолодження з метою зведення температурного гістерезису до мінімуму.

В одному з найпростіших типів дилатометра зразок у формі циліндра спирається своїм нижнім кінцем на кварцову підставку усередині труби з кварцу, яка знизу не має отвору. Усі ці деталі розміщені у печі. У зразок упирається кварцовий стрижень, що висувається з відкритого кінця труби і зв'язаний з індикатором, закріпленим на нерухомій підставці. Таким чином, будь-яка зміна довжини зразка передається індикатору. У більш складних типах дилатометрів застосовуються інші, більш чутливі методи виявлення і вимірювання змін довжини зразка. Наприклад, індикатор із коловою шкалою можна замінити на конденсатор, у якому одна пластина жорстко закріплена, а інша прикріплена до стрижня, що упирається в зразок. Змінам довжини зразка відповідає зміна ємності конденсатора.

Розширення або стискання зразка може збільшувати або зменшувати відстань між двома оптичними плоскими прозорими кварцовими призмами, що знаходяться одна щодо одної під дуже невеликим кутом, викликаючи, таким чином, зміну інтерференційної картини, що спостерігається-

ся за допомогою нормально падаючого пучка монохроматичного світла.

### 9.5.8. Методи вимірювання магнітних властивостей

Ці методи можуть застосовуватися до сплавів, у яких окремі або усі фази мають феромагнітні властивості.

Відомо, що намагніченість металів при насиченні в сильних полях і точка Кюрі змінюються залежно від складу системи. Як правило, метод що використовується, полягає в побудові кривої намагніченості насичення залежно від температури для ряду сплавів, загартованих із даної температури гомогенізуючого відпалу, або в визначенні намагніченості насичення для сплавів, витриманих при різних температурах до того часу, поки в них не встановиться рівновага.

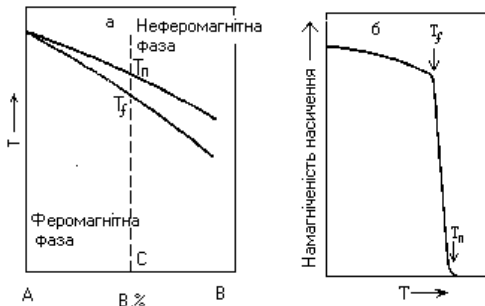


Рисунок 9.17 – *а* – діаграма стану, що ілюструє рівновагу двох твердих розчинів, один з яких має феромагнітні властивості; *б* – температурна крива намагніченості насичення сплаву  $x$

нахилі кривої відповідає температурі  $T_f$ , а температура, при якій намагніченість насичення знижується до нуля, дорівнює  $T_n$ . Аналогічний підхід застосуємо до залежностей намагніченості насичення від температури для двофазних сплавів. Якщо одна з фаз є феромагнітною, а інша –

Як приклад розглянемо частину діаграми стану, наведеної на рис. 9.17 *а*. Крива намагніченості насичення для сплаву концентрації  $C$  залежно від температури при нагріванні показана на рис. 9.17 *б*. У рівноважних умовах різка зміна у



неферомагнітною, то насичення при намагнічуванні при даній температурі пропорційне кількості наявної у сплаві феромагнітної фази, у той час як температура Кюрі цієї фази (тобто температура, при якій феромагнетизм швидко падає до нуля) залишається постійною. Якщо обидві фази феромагнітні, то намагніченість насичення, що спостерігається, є сумою величин від окремих фаз у частках, пропорційних їх кількостям. У цьому випадку спостерігаються дві точки Кюрі, а крива залежності намагніченості насичення від температури для двофазного сплаву із двома феромагнітними фазами буде такою, як показано на рис. 9.18. За характерними ознаками кривої можна ідентифікувати в сплаві наявні фази та

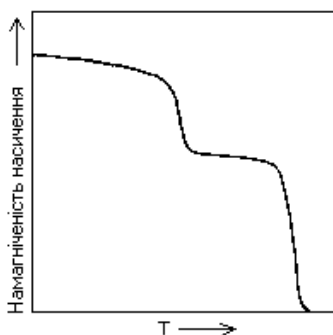


Рисунок 9.18 – Температурна крива намагніченості насичення для двофазного сплаву. Кожна фаза має свою точку Кюрі

оцінити їх відносні кількості, якщо відомі дані про властивості чистих фаз. Для однофазного феромагнітного сплаву виявляють лише одну точку Кюрі.

## 9.6. Теоретична побудова фазових діаграм

Знаючи явний вигляд залежності молярного термодинамічного потенціалу Гіббса від концентрації  $C$  і температури  $T$ ,  $\zeta(x, T)$  для всіх можливих фаз даної системи, можна встановити, які фази в кожному окремому випадку відповідають стану рівноваги, і побудувати діаграму стану.

Покажемо, як можна побудувати діаграму рівноваги для простих випадків. Спочатку з'ясуємо, який вигляд має

залежність термодинамічного потенціалу від концентрації для найпростішої бінарної системи, коли компоненти А і В повністю розчинні у всьому діапазоні концентрацій. Для цього розглянемо хімічний потенціал одного з компонентів у такій системі.

Хімічний потенціал компоненти  $k$  залежить від складу фази, наприклад, значення  $\mu_{Cu}$  у сплавах міді та у чистій міді  $\mu^{Cu}$  різні. Оскільки всі термодинамічні потенціали визначаються з точністю до адитивної сталої, то можна розглядати лише зміну хімічного потенціалу зі зміною хімічного складу, тобто величину

$$\mu_k - \mu^k, \quad (9.20)$$

де верхнім індексом  $k$  позначений хімічний потенціал компоненти  $k$  в однокомпонентній системі.

У тому випадку, коли компоненти А і В утворюють ідеальний розчин, тобто коли їхньою взаємодією можна нехтувати, залежність різниці (9.20) від концентрації  $C_k$  можна подати простим осмотичним виразом

$$\mu_k - \mu^k = RT \ln C_k. \quad (9.21)$$

Якщо не можна нехтувати взаємодією, як це здебільшого має місце при розгляді твердого стану, то замість концентрації (молярної частки)  $C_k$  необхідно використовувати активність

$$a_k = f_k C_k. \quad (9.22)$$

Тут коефіцієнт активності  $f_k$  може бути більшим або меншими від одиниці ( $f_k < 1$  означає, що в середньому притягання між різнорідними атомами більше, ніж між однаковими, і, отже, ефективна молярна концентрація  $x_k$

менша; при  $f_k > 1$  має місце зворотнє положення). Таким чином, замість співвідношення (9.21) ми одержуємо більш загальне співвідношення, справедливе для будь-яких сумішей:

$$\mu_k - \mu^k = RT \ln a_k. \quad (9.23)$$

Активність можна визначити з вимірювань тиску пари, користуючись формулою

$$\alpha_k = \frac{\pi_k}{\pi_k^k}, \quad (9.24)$$

де  $\pi_k$  – тиск пари компоненти  $k$  над розглянутою фазою, а  $\pi_k^k$  – його тиск над чистою компонентою  $k$  при однакових температурах.

Нехай у системі має місце повна взаємна розчинність обох компонентів як у рідкому, так і у твердому стані. Виходячи зі співвідношень (9.7) і (9.22), можна записати вираз для молярного термодинамічного потенціалу Гіббса фази, де концентрація компоненти В дорівнює  $x$  :

$$\begin{aligned} \xi = (1 - C)\mu_A + x\mu_B = (1 - C)[\mu^A + \\ + RT \ln(1 - C)] + C[\mu^B + RT \ln C]. \end{aligned} \quad (9.25)$$

Знайдемо першу та другу похідні від термодинамічного потенціалу Гіббса за концентрацією

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi(C)}{\partial C} = \mu^B - \mu^A + RT \ln\left(\frac{C}{1 - C}\right), \\ \frac{\partial^2 \xi(C)}{\partial C^2} = \frac{RT}{C(1 - C)}. \end{aligned} \quad (9.26)$$

Одержимо значення першої похідної в точках  $C = 0$  і  $C = 1$ :

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial C}\right)_{C=0} = -\infty, \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial C}\right)_{C=1} = +\infty. \quad (9.27)$$

З виразу для другої похідної бачимо, що вона додатна в усьому діапазоні концентрацій

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial C^2} > 0. \quad (9.28)$$

Із проведеного аналізу бачимо, що при фіксованій тем-

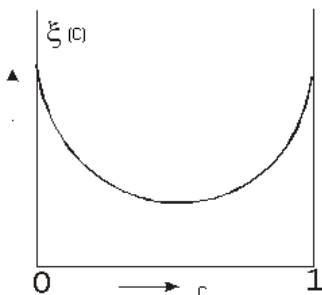


Рисунок 9.19 – Концентраційна залежність термодинамічного потенціалу Гіббса для необмеженої розчинності компонентів

фаз.

$$\begin{aligned} \xi_{\text{рідк}}' &= (1 - C')\mu_A'(1 - C') + C\mu_B'(C'), \\ \xi_{\text{тв}}'' &= (1 - C'')\mu_A''(1 - C'') + C\mu_B''(C''). \end{aligned} \quad (9.29)$$

Для того щоб ці дві фази при заданих значеннях  $P$  і  $T$  були в рівновазі, повинні виконуватися умови

$$\mu'_A(C'_0) = \mu''_A(C''_0); \mu'_B(C'_0) = \mu''_B(C''_0), \quad (9.30)$$

тобто хімічний потенціал компоненти А в рідкій фазі повинен дорівнювати потенціалу компоненти А у твердій фазі, а хімічний потенціал компоненти В у рідкій фазі повинен бути рівним потенціалу компоненти В у твердій фазі. У цих рівняннях  $C'_0$  – рівноважна концентрація рідкої фази, а  $C''_0$  – рівноважна концентрація твердої фази. Саме ці значення і необхідно знайти. Ця задача може бути розв'язана графічно. Для цього знайдемо диференціал термодинамічного потенціалу рідкої фази:

$$\begin{aligned} d\xi'_{\text{рідк}} = & d(1-C')\mu'_{A(1-C')} + (1-C')d\mu'_{A(1-C')} + \\ & + dC\mu'_{B(C')} + Cd\mu'_{B(C')}. \end{aligned} \quad (9.31)$$

Використовуючи рівняння Гіббса-Дюгема для  $\sum C_i d\mu_i = 0$ , одержимо

$$d\xi'_{\text{рідк}} = d(1-C')\mu'_{A(1-C')} + dC\mu'_{B(C')},$$

або

$$\frac{d\xi'_{\text{рідк}}}{dC'} = -\mu'_{A(1-C')} + \mu'_{B(C')}. \quad (9.32)$$

Виразивши звідси  $\mu'_{B(C')}$ , підставимо його в рівняння для термодинамічного потенціалу рідкої фази і після простих перетворень одержимо

$$\xi'_{\text{рідк}} = \mu'_{A(1-C')} - C' \frac{d\xi'_{\text{рідк}}}{dC'}, \quad (9.33)$$

звідси

$$\mu_A'(1-C') = \xi_{\text{рідк}}' + C' \frac{d\xi_{\text{рідк}}'}{dC'} \quad (9.34)$$

Ми одержали рівняння дотичної до кривої термодинамічного потенціалу Гіббса для рідкої фази в довільній точці  $C'$ . Зробивши аналогічні операції з виразом для термодинамічного потенціалу Гіббса для твердої фази, одержимо рівняння для хімічного потенціалу компоненти А у твердій фазі

$$\mu_A''(1-C'') = \xi_{\text{тв}}'' + C'' \frac{d\xi_{\text{тв}}''}{dC''} \quad (9.35)$$

Використовуючи умову рівноваги (9.31), одержимо

$$\xi_{\text{рідк}}' + C_0' \frac{d\xi_{\text{рідк}}'}{dC_0'} = \xi_{\text{тв}}'' + C_0'' \frac{d\xi_{\text{тв}}''}{dC_0''} \quad (9.36)$$

Остання рівність означає, що дотична до кривої термодинамічного потенціалу рідкої фази в точці, що відповідає рівноважній концентрації рідкої фази, збігається з дотичною до кривої термодинамічного потенціалу твердої фази у точці, що відповідає рівноважній концентрації твердої фази (рис. 9.20).

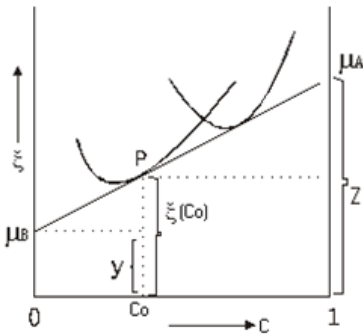


Рисунок 9.20 – Спільна дотична до кривих термодинамічних потенціалів фаз

З аналізу рисунка і виразу (9.36) бачимо, що загальна дотична відсікає на вертикальних осях відрізки,

що дорівнюють хімічним потенціалам компоненти А і компоненти В при рівновазі рідкої і твердої фаз.

Із викладеного вище випливає, що для знаходження рівноважних концентрацій компонент треба провести загальну дотичну до кривих термодинамічних потенціалів Гіббса для рідкої та твердої фаз. Точкам дотику і будуть відповідати рівноважні концентрації при даній температурі.

При досить високій температурі, наприклад,  $T = T_1$  (рис. 9.21, а) величина  $\zeta_{кр}$  завжди більша  $\zeta_{рід}$ , оскільки для всіх концентрацій у цьому випадку рідкий стан більш стійкий. Очевидно, при досить низьких температурах ( $T < T_5$ ) величина  $\zeta_{кр}$  повинна стати меншою  $\zeta_{рід}$ , оскільки тоді при будь-якому складі більш стійким виявляється твердий стан. Таким чином, зі зниженням температури від  $T_1$  і нижче різниця  $\zeta_{кр} - \zeta_{рід}$  повинна зменшуватися. Як правило, зазначене зменшення різниці при зниженні температури пов'язують із величиною  $\zeta_{кр}$ , а величину  $\zeta_{рід}$  вважають незалежною від температури.

Відповідно до цього для  $T_2 < T_1$  положення кривої  $\zeta_{рід}$  не змінюється, а крива  $\zeta_{кр}$  зміщується нижче. Оскільки в нашому випадку як  $T_2$  обрана температура плавлення більш тугоплавкої компоненти А, то обидві криві стикаються в точці  $C = 0$ ; для всіх інших концентрацій залишається більшим  $\zeta_{кр}$ , тобто рідкий стан продовжує бути більш стійким (рис. 9.21 б).

При подальшому зниженні температури до  $T_3$  криві перетинаються й мають одну загальну дотичну. Це означає, що при температурі  $T_3$  кристали складу  $C_1$  перебувають у рівновазі з розплавом складу  $C_2$ . Криві для ще більш низької температури  $T_4$  наведені на рис. 9.21 в; при температурі  $T_5$  досягається точка плавлення чистої компоненти В (рис. 9.21 д).

Наносячи значення складів, для яких при температурах  $T_1 \dots T_5$  утворюються стабільні фази, одержуємо діаграму

стану (рис. 9.21 е), характерну для бінарної системи із безперервним рядом твердих розчинів.

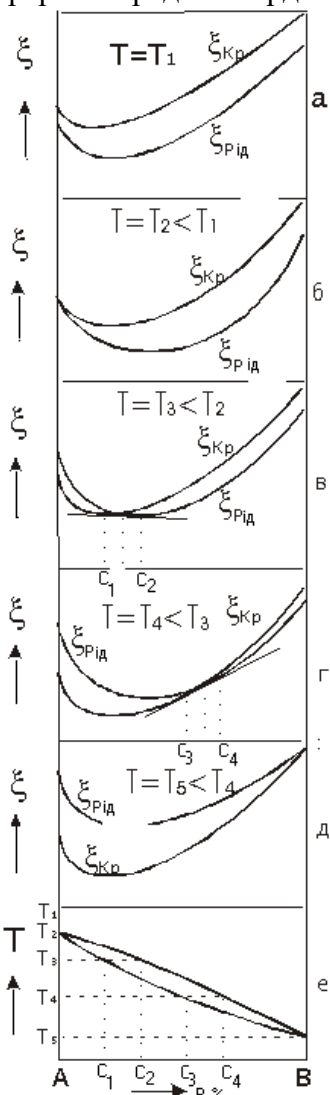


Рисунок 9.21 – До побудови діаграм рівноваги системи із необмеженою розчинністю

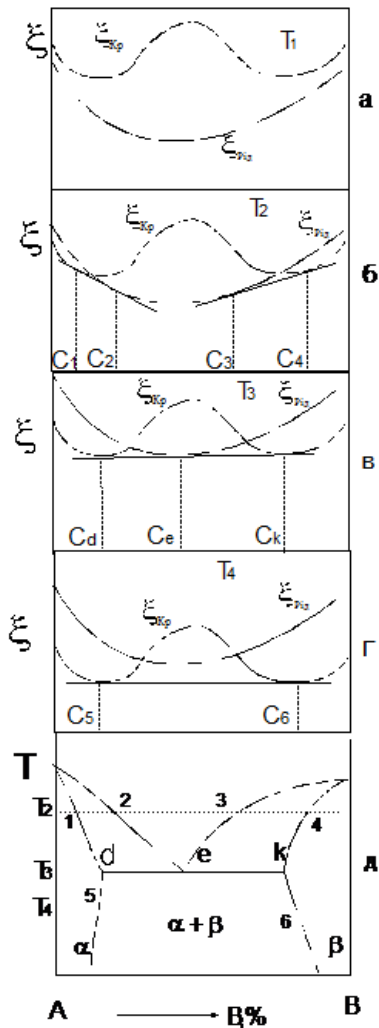


Рисунок 9.22 – До побудови евтектичної діаграми стану



компонент А і В

Діаграми стану сплавів, що утворюють обмежені тверді розчини евтектичного та перитектичного типів, також легко одержати, виходячи із принципів, викладених вище. Однак тут необхідно взяти більш складну залежність термодинамічного потенціалу Гіббса для твердої фази, ніж у випадку необмеженої розчинності. Хоча б на окремих ділянках вона повинна характеризуватися від'ємними значеннями другої похідної:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial C^2} < 0. \quad (9.37)$$

На рис. 9.22 б термодинамічний потенціал твердої фази поданий W-подібною лінією.

Як видно з рис. 9.22 а, б, при температурі  $T_1$  енергія Гіббса рідкої фази для всіх концентрацій менша за енергію Гіббса твердої фази, тому тут стійка лише рідка фаза. При температурі  $T_2$  можна провести дві дотичні до кривих термодинамічного потенціалу, за допомогою яких визначаються рівноважні концентрації рідкої та двох твердих фаз  $\alpha$  і  $\beta$ .

На рис. 9.22 в показане взаємне розміщення кривих при температурі, що відповідає евтектичній  $T_3$ . При температурах, нижчих від евтектичної (рис. 9.21 г), існують лише тверді фази. Рівноважні концентрації  $\alpha$ - і  $\beta$ - фаз визначаються точками  $C_5$  і  $C_6$ .

Таким чином, знання залежності термодинамічного потенціалу Гіббса від температури і концентрації для різних фаз дозволяє легко будувати фазові діаграми систем.

## РОЗДІЛ 10

### ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ТВЕРДОМУ СТАНІ

#### 10.1. Стабільність фаз і механізм фазових перетворень у твердому стані

Основними питаннями теорії фазових перетворень є встановлення причин зміни фазового складу та вивчення механізмів фазових перетворень. Із точки зору термодинаміки причиною фазових перетворень є зміна стабільності фаз залежно від зовнішніх умов. Для визначення стабільності фаз досліджуються термодинамічні потенціали речовини, конкретний вигляд яких визначається властивостями структурних одиниць системи. Точний розв'язок такої задачі неможливий, а наближені методи не дають можливості прогнозувати навіть відносну стабільність кристалічних структур, оскільки теплота фазових переходів становить величину порядку 1% енергії зв'язку твердого тіла. Як правило, важко зрозуміти, чи є висновки наближеного розв'язку рівнянь наслідком математичних спрощень чи вони відбивають особливості обраної фізичної моделі.

Теоретичне дослідження механізму фазового перетворення також базується на використанні певних моделей, в яких потрібно враховувати структурні дефекти. На механізм перетворень значною мірою можуть впливати наявність вакансій, проникнення атомів, дефектів пакування, меж зерен, дислокацій.

Розглянемо випадок, коли термодинамічний потенціал має більше двох мінімумів при постійних  $P$  і  $T$  (рис. 10.1). Найбільш стійкими є стани 1 і 3, що відповідають двом глибоким мінімумам на кривій. Стан 2, що відповідає найбільш дрібному мінімуму, є метастабільним. Однак метастабільні стани реалізуються на практиці так само часто, як і рівноважні, і можуть існувати необмежено довго, особ-

ливо при низьких температурах. Ці стани руйнуються спонтанно або в результаті зовнішнього впливу, і система переходить у рівноважний стан з меншим значенням термодинамічного потенціалу.

Малі флуктуації складу матеріалу щодо початкового стану істотно впливають на механізм перетворення. Мета-

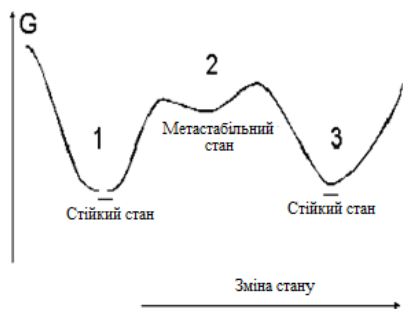


Рисунок 10.1 – Крива термодинамічного потенціалу Гіббса системи з метастабільною фазою

у напрямі цієї флуктуації відсутній. Лабільний стан існує лише тимчасово і розпадається зі швидкістю, що визначається дифузією або зсувними атомними переміщеннями. Прикладом абсолютної втрати стійкості може бути будь-який фазовий перехід другого роду.

Розглядаючи стабільність фаз, Гіббс розрізняє два види флуктуацій: флуктуації, що відповідають радикальним атомним перебудовам кристалічної ґратки у межах малих локальних областей, і флуктуації, що відповідають незначним атомним перебудовам у великих обсягах. Більшість фазових перетворень – розпад твердого розчину, евтектоїдне, мартенситне перетворення – обумовлені нестійкістю системи до флуктуацій першого типу і починаються з утворення фізично помітних центрів нової фази, а продовжуються їх ростом у оточуючу метастабільну фазу (гетерогенне перетворення). Ці перетворення є гетерогенними в

стабільна система може бути стійкою щодо малих флуктуацій, оскільки перехід у рівноважний стан пов'язаний з подоланням потенціального бар'єра. Стан є абсолютно нестійким або лабільним, якщо будь-яка нескінченно мала флуктуація знижує термодинамічний потенціал і енергетичний бар'єр

тому розумінні, що під час перетворення в системах існують макроскопічні області різної структури або сполуки, навіть якщо початковий і кінцевий стани речовини однофазні.

Коли система нестійка щодо флуктуацій другого типу, відбувається гомогенне перетворення, одночасне в усьому об'ємі матеріалу. Необхідні для гомогенних перетворень умови виконуються при спінодальному розпаді і деяких переходах типу «порядок-безлад».

## 10.2. Роль міжфазної межі при фазових перетвореннях

Розглянемо спонтанне утворення зародка рівноважної або метастабільної фази у кристалічній матриці. Для сферичного зародка радіусу  $R$  зміна термодинамічного потенціалу складається із трьох складових, пов'язаних зі зміною об'ємної ( $\Delta G_v$ ), поверхневої ( $\Delta G_s$ ) і пружної енергій ( $\Delta G_g$ ):

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_g = -\frac{4}{3} \pi R^3 g_v + 4\pi R^2 \sigma_s + \frac{4}{3} \pi R^3 \varepsilon_v, \quad (10.1)$$

де  $g_v$  – зміна об'ємного термодинамічного потенціалу фази виділення стосовно матриці;  $\sigma_s$  – поверхнева енергія;  $\varepsilon_v$  – питома об'ємна пружна енергія.

На рис. 10.2 наведена залежність  $\Delta G$  від радіуса зародка для випадку  $g_v > 0$ ,  $\varepsilon_v = 0$ . Крива 1 показує збільшення термодинамічного потенціалу системи внаслідок збільшення площі міжфазної межі. Крива 2 описує зниження термодинамічного потенціалу за рахунок утворення більш

стабільної порівняно з матрицею фази. Сумарна крива 3

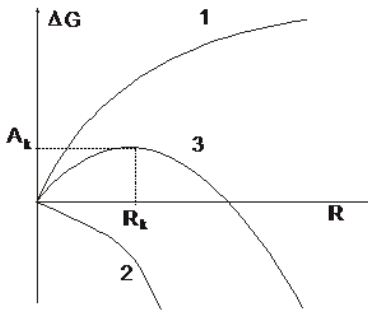


Рисунок 10.2 – Зміна термодинамічного потенціалу залежно від розміру частинок нової фази у кристалічній матриці

Зародок критичного розміру перебуває в хиткій рівновазі з матрицею: збільшення та зменшення його радіуса енергетично вигідне. Радіус критичного зародку можна знайти з умови максимуму  $\Delta G$ .

дає залежність зміни термодинамічного потенціалу системи від розміру зародка  $R$ . Максимуму цієї залежності відповідає значення  $R_k$ , при перевищенні якого починає рости частинка нової фази. Зародок критичного розміру перебуває в хиткій рівновазі з матрицею: збільшення та зменшення його радіуса енергетично вигідне. Радіус критичного зародку можна знайти з умови максимуму  $\Delta G$ .

$$\frac{d\Delta G}{dR} = -4\pi R^2 g_v + 8\pi R \sigma_s + 4\pi R^2 \varepsilon_v = 0.$$

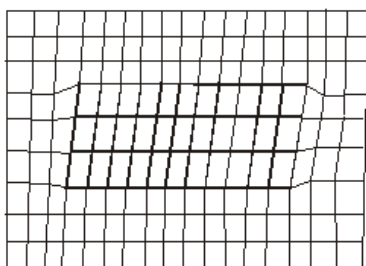
$$R_k = \frac{2\sigma_s}{g_v - \varepsilon_v}. \quad (10.2)$$

Величина енергетичного бар'єра  $A_k$  визначається виразом

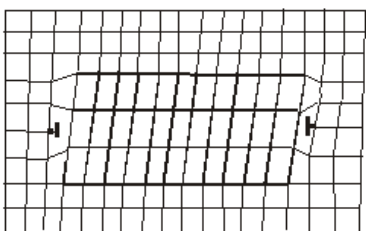
$$A_k = \frac{16\pi\sigma_s^3}{3(g_v - \varepsilon_v)^2}. \quad (10.3)$$

Критичний радіус і енергетичний бар'єр зростають зі збільшенням поверхневої і пружної енергій, тобто вони стабілізують однофазний стан, і навпаки – зменшення поверхневої енергії спричиняє відповідне зменшення розміру критичного зародка і енергетичного бар'єра. Бар'єр зникає, коли поверхнева енергія дуже мала, перетворення при цьому стає гомогенним.

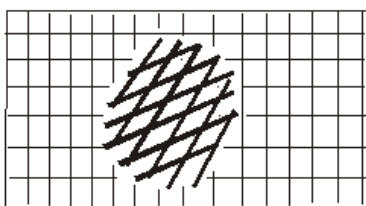
Розглянемо структуру міжфазної межі на атомному рівні. У результаті концентраційних флуктуацій у локаль-



**А**



**Б**



**В**

Рисунок 10.3 – Система структури міжфазних меж: а – когерентна; б – частково когерентна; в – некогерентна

пружні спотворення, і спостерігається різке зростання енергії когерентної межі. Релаксація пружних напружень на міжфазній межі призводить до формування дислокацій невідповідності або епітаксійних дислокацій. Межа при цьому розбивається на окремі когерентно сполучені облас-

них областях твердого розчину виникають кластери – області з розміщенням атомів, що відрізняється від матричної. Оскільки кристалічна ґратка кластера і матриці ізоморфні, то чіткої межі між ними фактично не існує. Тут має місце повністю когерентне сполучення кристалічних ґраток матриці і кластера. Кластер відділений від матриці когерентною міжфазною межею – поверхнею, на якій розміщення атомів і відстані між ними близькі для обох кристалічних структур. Склад кластера і матриці різний, тому у випадку розбіжностей в атомних радіусах компонентів навколо кластера виникають пружні (когерентні) спотворення ґратки (рис. 10.3 а).

При збільшенні розміру кластера посилюються

ті, розділені дислокаціями. Така межа отримала назву *напівкогерентної*. (рис. 10.3 б).

Повністю когерентне сполучення ґраток необов'язково пов'язане із кластерами, воно може мати місце, наприклад, при утворенні у твердому розчині доменів упорядкованої фази, а також при ізоморфному розпаді твердого розчину. В однофазному кристалі прикладом когерентної межі є площина двійникування. Когерентність сполучення ґраток або часткова когерентність, при якій когерентна хоча б одна з поверхонь розділу, може існувати не тільки у випадку ізоморфізму ґраток матриці та виділення. Наприклад, ГЦК- і ГЦУ- структури мають однакове розташування атомів у щільно упакованих площинах. Когерентне сполучення за щільно упакованими площинами має місце при алотропному перетворенні в кобальті  $\alpha(\text{ГЦУ}) - \beta(\text{ГЦК}) (0001)_{\text{ГЦУ}} \parallel (111)_{\text{ГЦУ}}$ .

В ОЦК-структурі площиною, яка найбільш близька за розміщенням атомів до щільної упаковки, є  $(110)$ , що і визначає сполучення кристалічних ґраток при перетвореннях ОЦК – ГЦУ, ОЦК – ГЦК. Наприклад, для алотропного перетворення в титані і цирконії  $\beta(\text{ОЦК}) - \alpha(\text{ГЦУ})$  кристалічні ґратки сполучені так, що  $(110)_{\text{ОЦК}} \parallel (0001)_{\text{ГЦУ}}$ .

Таким чином, когерентність сполучення кристалічних ґраток має важливе значення для правильного розуміння механізму поліморфних перетворень. Когерентність сполучення визначає взаємну орієнтацію кристалічних ґраток матриці і виділення і у багатьох випадках проявляється в мікроструктурі. Форма, характерні розміри, габітусні площини, регулярність у розміщенні частинок виділення у матриці – усі ці параметри багато в чому залежать від природи міжфазних меж.

Найбільш ефективним методом вивчення міжфазної межі є електронна мікроскопія. Дислокації невідповідності на міжфазній межі безпосередньо фіксуються на екрані мі-

кроскопа, а взаємна орієнтація кристалічних ґраток матриці і виділення розраховуються з картин мікродифракції.

### 10.3. Розпад твердого розчину

Подальша класифікація фазових перетворень проводиться на підставі порівняння фазового складу системи в початковому і кінцевому станах. Продукт фазового перетворення може відрізнятися від вихідної (матричної) фази:

1) складом при збереженні координації атомів у ґратці (ізоструктурний розпад твердого розчину);

2) структурою і складом (евтектоїдний розпад, виділення надлишкової фази);

3) кристалічною структурою, тобто координацією атомів у ґратці (мартенситне і масивне перетворення, упорядкування атомно-кристалічної структури).

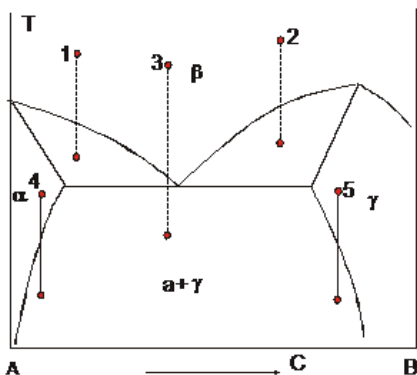
Перші дві групи фазових перетворень характеризуються утворенням фаз зі складом, що відрізняється від складу матричної фази. Такі перетворення вимагають перерозподілу компонентів у масштабах системи з утворенням областей різного складу, тобто здійснюються за дифузійним механізмом. Третя група фазових перетворень не вимагає перерозподілу компонентів у масштабах системи і здійснюється за бездифузійним механізмом, наприклад, за рахунок кооперативного зсувного руху атомів при мартенситних перетвореннях.

У багатьох системах в області високих температур стабільним станом є однофазний твердий розчин, а в області низьких температур рівновазі відповідає двофазний стан. При різкому охолодженні сплаву твердий розчин переноситься в область температур, де цей розчин виявляється перенасиченим. Наприклад, у системі з евтектоїдним перетворенням стабільна в області високих температур  $\beta$ -фаза шляхом загартування (вертикальні лінії 1, 2, 3 на рис. 10.4)



може бути зафіксована в метастабільному стані  $\beta_{мет}$  в області низьких температур із подальшим розпадом за схемами: 1.  $\beta_{мет} \rightarrow \beta_{рав} + \alpha_{рав}$ ; 2.  $\beta_{мет} \rightarrow \alpha_{рав} + \gamma_{рав}$ ; 3.  $\beta_{мет} \rightarrow \alpha_{рав} + \gamma_{рав}$ .

Крім того, можна одержати метастабільні перенасичені тверді розчини на основі компонентів А ( $\alpha$ -фаза) й інтерметалічні сполуки  $A_nB_m$  ( $\gamma$ -фаза) гартуванням з однофазних областей  $\alpha$  і  $\gamma$  (вертикальні відрізки 4 і 5 на рис. 10.4). Наступний розпад буде відбуватися за схемою:



4.  $\alpha_{мет} \rightarrow \alpha_{рав} + \gamma_{рав}$ ;  
5.  $\gamma_{мет} \rightarrow \gamma_{рав} + \alpha_{рав}$ .

Найбільш інтенсивно відбувається розпад твердого розчину в області температур, які відповідають двофазному рівноважному стану і забезпечують одночасно досить високу дифузійну рухливість атомів. Такі умови в одних системах можуть досягатися при підвищених температурах (ізотермічний відпал), в інших – при кімнатних температурах (природне старіння).

Рисунок 10.4 – Метастабільні перенасичені тверді розчини в системі з евтектоїдним перетворенням, що одержуються гартуванням з однофазних областей

Для розпаду перенасиченого твердого розчину характерна наявність трьох послідовних стадій: зародження, зросту, коалесценції. Зародження частинок фази було описане вище. Відзначимо тільки, що для виникнення зародка критичного розміру в системі повинна виникнути досить велика флуктуація складу. Малі флуктуації відповідають докритичним зародкам, які безупинно виникають, але не ростуть, а знову розчиняються.

Ріст центрів нової фази, склад якої відрізняється від складу матриці, визначається дифузією, і на початкових стадіях, безпосередньо після зародження, швидкість росту обумовлюється процесами на міжфазній межі. На більш пізніх стадіях росту перенасичення поблизу меж стає вкрай малим, і подальший ріст частинок фази виділення відбувається за рахунок дифузії з об'єму матриці. У процесі росту перенасичення в матриці спадає, і для малих перенасичень ріст частинок вже не може здійснюватися за рахунок дифузії з об'єму. Однак і на цій стадії дифузійний ріст частинок не припиняється: найбільш великі частинки продовжують рости за рахунок розчинення дрібних частинок фази, що виділяється. Це явище одержало назву *коалесценції*.

Коалесценція обумовлена такими причинами: рівноважні концентрації елементів у матриці та фазі, яка виділяється, за рахунок поверхневих ефектів залежать від розміру частинки. Коли перенасичення у середньому дорівнює нулю, то щодо великих частинок матриця буде трохи перенасиченою, і ці частинки будуть повільно рости, збіднюючи матрицю та роблячи її ненасиченою щодо дрібних частинок. Останні почнуть розчинятися аж до повного зникнення.

У літературі, присвяченій розпаду твердих розчинів, відсутня єдина термінологія. Наведемо суть деяких понять.

**Гомогенний і гетерогенний розпад.** Гомогенний розпад означає, що фаза виділення зароджується без участі дефектів кристалічної структури (дислокацій, дефектів пакування, меж зерен). Гетерогенний розпад передбачає наявність дефектів, що полегшують зародження. Необхідно зазначити, що вакансії тут не включені до переліку дефектів. Якщо враховувати і їх, то зародження завжди буде гетерогенним, оскільки вакансії відіграють активну роль в утворенні кластерів – центрів зародження фази виділення.

**Переривчастий і безперервний розпад.** При розпаді сплаву на дві фази параметр ґратки може змінюватися стрибком, тому такий тип розпаду називають переривчастим. На відміну від безперервного, при якому параметр ґратки матриці за рахунок зміни складу, змінюється безперервно. Переривчастий розпад має характерну морфологію: він починається від меж зерен, а область розпаду являє собою колонії, що ростуть у міру просування міжфазної межі. Такі колонії мають вигляд осередків, що складаються з фаз виділення та збідненої матриці, які чергуються. Переривчастий розпад називають іноді комірковим. Однофазний твердий розчин, розпадаючись за переривчастим або безперервним типом, переходить у рівноважний двофазний стан. Однак у процесі переривчастого перетворення співіснують три фази: вихідний перенасичений твердий розчин, збіднений рівноважний твердий розчин і фаза виділення, а в процесі безперервного перетворення співіснують дві фази: фаза виділення та матриця, склад якої змінюється безперервно.

**Зонна стадія розпаду.** На початкових стадіях старіння в ряді сплавів, наприклад, Al-Zn, Al-Ag, Al-Cu, Cu-Be, виникають зони Гінґе–Престона. Зона Гінґе–Престона являє собою локальну область порушення кристалічної структури, що виникає за рахунок зміни концентрації та за рахунок зсуву атомів щодо вузлів кристалічної ґратки. Істотною особливістю зони є відсутність межі розділу з матрицею. Це дозволяє виділити зони в особливу категорію, яка не підлягає означенню фази, оскільки для останньої наявність межі розділу є необхідною умовою.

Існують зони Гінґе–Престона, які не викликають спотворення матриці, і такі, що викликають спотворення. Спотворення виникають за рахунок розбіжності в атомних радіусах компонентів. Як правило, зони без спотворень мають сферичну форму, а зони із спотвореннями внаслідок

анізотропії пружних властивостей – пластинчасту (диско-подібну). Наявність зон Гіньє–Престона викликає появу аномального розсіювання рентгенівських променів та електронів.

При низькотемпературному розпаді твердого розчину істотні зміни фізичних і механічних властивостей не супроводжуються появою видимих під оптичним мікроскопом виділень другої фази і пов'язані з утворенням кластерів, зон Гіньє–Престона, дрібних частинок фази виділення. Різке підвищення твердості сплаву на ранніх стадіях низькотемпературного старіння одержало назву *дисперсійного твердіння*.

#### 10.4. Мартенситні й масивні перетворення

Фазові перетворення в системах можуть відбуватися не лише за допомогою дифузійного механізму, але й бездифузійно. До таких перетворень належать мартенситні й масивні перетворення. В результаті цих перетворень змінюється тип кристалічної ґратки без перерозподілу компонентів між вихідною та кінцевою фазами.

**Мартенситне перетворення.** При мартенситних перетвореннях перебудова кристалічної структури здійснюється колективним зрушенням атомів на відстані порядку міжатомних. Обов'язковою умовою перебігу мартенситного перетворення є когерентність сполучення кристалічних ґраток матриці та мартенситної фази.

Найважливішою особливістю мартенситного перетворення є слабка залежність рухливості міжфазної межі від температури: у деяких сплавах перетворення має місце при досить низьких температурах – 100 К і нижчих. Швидкість руху міжфазної межі досягає у ряді випадків дуже високих значень, близьких до швидкості звуку у твердих тілах. Ма-

ртенситні перетворення відбуваються у багатьох сплавах проникнення і заміщення.

Причиною мартенситних перетворень є втрата стійкості кристалічних структур високотемпературної фази до зсувних хвиль певного типу. Прояв нестійкості відчувається в передмартенситній області температур – безпосередньо вище точки початку мартенситного перетворення. У передмартенситних станах сплави проявляють аномальні фізичні властивості: від'ємний коефіцієнт температурної залежності електроопору; знижене значення пружних модулів другого порядку; дифузійне розсіювання рентгєнівських променів і електронів; формування проміжних структурних станів – локалізованих областей, що є центрами зародження мартенситних кристалів (проміжні структури зсуву).

**Масивні перетворення.** У деяких твердих розчинах при охолодженні спостєрігається дуже швидке перетворення з однієї структури в іншу однофазну структуру того самого складу, що і вихідна фаза. Перетворення цього типу відбуваються не за мартенситним механізмом, а мають ознаки, характерні для перетворень, що відбуваються шляхом утворення зародків з їх подальшим ростом. Їх називають *масивними перетвореннями*, або *нормальними поліморфними перетвореннями*. Масивні перетворення відбуваються в чистих елементах, твердих розчинах, сполуках стехіометричного складу.

**Перетворення при постійному складі.** Поліморфні перетворення однієї однофазної структури в іншу виявлені приблизно в 20 металевих елементах, а також у великій кількості проміжних фаз та інтерметалічних сполуках. Дуже часто при температурах, близьких до температури рівноваги фаз, перетворення відбувається за механізмом утворення зародків із їхнім подальшим ростом, а при більш низьких температурах, що досягаються шляхом

швидкого охолодження, – за мартенситним механізмом. У міру збільшення швидкості охолодження зупинення на температурній кривій, що виявляється при швидкісному термічному аналізі, зміщується в область більш низьких температур до деякого граничного її положення. Тому в більшості чистих металів не можна зафіксувати високотемпературну структуру шляхом різкого гартування; винятками є перетворення в олові та марганці, в яких унаслідок складної кристалічної структури мартенситне перетворення неможливе. У ряді металів (літій, натрій, кобальт) температура перетворень настільки низька, що вони завжди мають мартенситний характер.

## 10.5. Явища впорядкування у сплавах

### 10.5.1. Експериментальні дослідження процесу впорядкування

Явище упорядкування було відкрито Н. Курнаковим у 1914 році у сплавах системи Au-Cu. Було показано, що в цій системі сплавів відбуваються фазові перетворення у

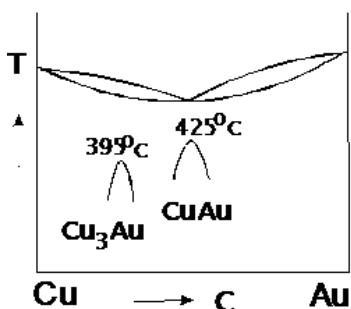


Рисунок 10.5 – Діаграма стану мідь-золото

твердому стані. Лінії фазової рівноваги виділяють на діаграмі стану дві куполоподібні області, вершини яких відповідають сполукам AuCu і AuCu<sub>3</sub> (рис. 10.5). Температура початку перетворення при стехіометричному складі дорівнює 698 К для AuCu і 668 К для AuCu<sub>3</sub>.

Виникнення упорядкованого розміщення атомів можливо у твердих розчинах простого раціонального складу A<sub>n</sub>B<sub>m</sub> у структурах різних типів. Тверді розчини системи Au-Cu мають ГЦК- ґратку, яку

можна подати чотирма примітивними кубічними підгратками. При рівноймовірному розміщенні атомів золота і міді у різних підгратках розчин неупорядкований (рис. 10.6). При упорядкуванні атоми золота займають певні підгратки. У сплавах AuCu атоми золота розміщені за вершинами елементарної комірки, а атоми міді – у центрах граней. Кубічна симетрія при такому розміщенні не порушується.

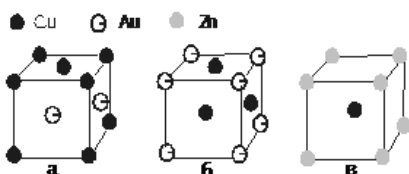


Рисунок 10.6 – Упорядковане розміщення атомів у AuCu (а), AuCu<sub>3</sub> (б) і CuZn (в)

симетрія ґратки знижується до тетрагональної. В ОЦК-структурі можна виділити дві підґратки – дві системи структурних вузлів, що лежать у вершинах і на перетині просторових діагоналей куба. При упорядкуванні атоми міді займають одну з підґраток, а атоми цинку – іншу, при цьому кубічна симетрія зберігається.

Процеси упорядкування вивчають при дослідженні тих властивостей матеріалу, які залежать від ступеня упорядкування. Це є модуль пружності, електроопір, магнітна сприйнятливність, теплоємність, дані рентгеноструктурного аналізу.

На рентгенограмах упорядкованих сплавів додатково до інтерференційних ліній неупорядкованої фази з'являються надструктурні лінії. Можна зазначити, що упорядковані структури характеризуються двома типами дальнього порядку. Один визначається регулярністю розміщення вузлів ґратки, а інший – регулярністю розміщення атомів різного сорту в цих вузлах.

На рис.10.7 на прикладі одновимірної моделі показано упорядковане розміщення вузлів ґратки (а) і упорядковане

У сплавах AuCu<sub>3</sub> упорядкування відбувається за рахунок пошарового чергування шарів атомів міді і золота уздовж однієї з осей симетрії четвертого порядку. У результаті упорядкування кубічна

розміщення атомів різного сорту в цих вузлах (б). При переході від першого типу до другого період структури подвоюється. Тому до дифракційної лінії, яка відповідає сталій кристалічній ґратці «а», додається надструктурна лінія, що відповідає параметру «2а».

Амплітуда розсіювання рентгенівських променів для надструктурних максимумів буде пропорційна різниці розсіювальних здатностей, атомних площин, складених з атомів різного сорту, у той час як амплітуда розсіювання для структурних максимумів – сумі цих розсіювальних здатностей. Тому надструктурні максимуми помітно слабші від структурних.

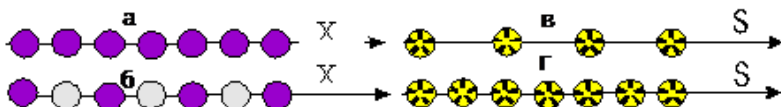


Рисунок 10.7 – Схема упорядкованого розміщення атомів одного (а) і двох сортів (б) і відповідне їм розміщення дифракційних максимумів (в, г).  $X$  – вісь координат у просторі ланцюжка,  $S$  – в оберненому просторі

Інтенсивність надструктурних ліній пропорційна квадрату ступеня дальнього порядку. Зменшення ступеня дальнього порядку для надструктури приводить до того, що вузькі надструктурні максимуми трансформуються в розмиті дифузійні. Зрозуміло, що повністю упорядкована й повністю неупорядкована структура – це граничні випадки розміщення атомів, між якими є безперервний ряд структур з різним ступенем упорядкування. Отже, аналіз форми надструктурних ліній дає додаткову інформацію про ступінь дальнього порядку упорядкованої структури.

Істотно різними є залежності електричного опору від складу для відпалених і невідпалених сплавів (рис. 10.8). Традиційна куполоподібна форма кривої для невідпалених



сплавів змінюється кривою з наявністю мінімумів, які відповідають упорядкованим фазам у відпалених сплавах.

Відомо, що величина питомого електроопору визначається зарядом електрона  $e$ , концентрацією електронів провідності  $n$ , ефективною масою електрона  $m^*$  і часом релаксації  $\tau$  на поверхні Фермі (цей час характеризує довжину вільного пробігу електронів між зіткненнями) за формулою

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau}.$$

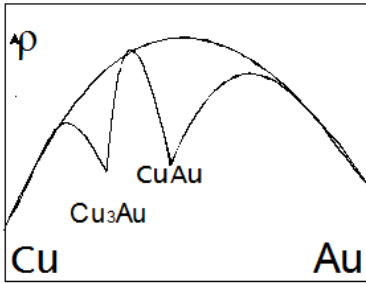


Рисунок 10.8 – Залежність електроопору загартованих і відпалених сплавів мідь-золото від складу

регулярності розміщення атомів, у зв'язку з чим, повинна збільшуватися довжина вільного пробігу електронів, а тому повинний збільшуватися їх час релаксації. У зв'язку із

Очевидно, що при встановленні дальнього порядку зростає ступінь

цим встановлення дальнього порядку призводить до зменшення електроопору, що і спостерігається на практиці.

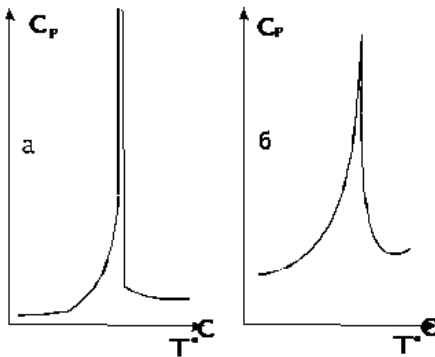


Рисунок 10.9 – Температурна залежність теплоємності сплавів  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (а) і  $\text{CuZn}$  (б)

Калориметричні вимірювання показують, що упорядкування в сплавах  $\text{CuAu}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , супроводжується виділенням тепла при охолодженні. Залежність теплоємності від

температури має  $\lambda$ -подібну форму з розривом у точці пере-

творення (рис. 10.9). У сплаві CuZn прихована теплота переходу відсутня і теплоємність у точці переходу безперервна. Це дозволяє дані фазові переходи порядок-безлад віднести відповідно до перетворень першого та другого родів.

### 10.5.2. Мікроструктура та механічні властивості

При температурах, нижчих від температури упорядкування  $T_k$  заповнення атомами різних підґраток стає різним. У кожній упорядкованій області атоми однієї компоненти заповнюють або одну, або іншу із цих підґраток. Такі упорядковані області прийнято називати антифазними доменами. Наприклад, у сплаві CuZn із ОЦК-структурою є два типи доменів, які розрізняються відносним зсувом нееквівалентних підґраток на вектор  $0,5(a, a, a)$ , де  $a$  – це ребро куба елементарної комірки. При упорядкуванні сплаву  $Ni_3Al$  з ГЦК-ґраткою формуються чотири типи антифазних доменів. Первісний розподіл антифазних доменів (наприклад, відразу після зниження температури нижче  $T_k$ ) виникає флуктуативно, а їхня подальша еволюція визначається кінетикою фазового перетворення. Характер виникаючих при цьому мікроструктур істотно залежить від умов кінетичних процесів і деталей міжатомних взаємодій, зокрема від того, як сильно змінюється об'єм елементарної комірки при упорядкуванні. У випадку, коли ці розбіжності значні, пружні сили можуть приводити до утворення своєрідних структур з особливими властивостями. На рис. 10.10 зображена мікроструктура для двофазних сумішей  $\gamma$  і  $\gamma'$ . Кубоїдні кристаліти упорядкованої фази  $\gamma'$  створюють псевдоґратку у матриці неупорядкованої фази  $\gamma$ . Системи цього типу одержали назву *суперсплави*. Вони мають дуже велику міцність, що в поєднанні із характерною для цих сплавів жаростійкістю робить їх дуже важливими для застосування в авіації і космічній техніці.

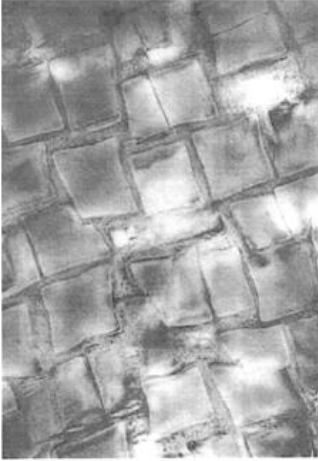


Рисунок 10.10 – Структура, що утворюється кубоїдами  $\gamma'$ -фази в матриці неупорядкованої  $\gamma$ -фази у сплавах Ni-Al. Довжина ребра кубоїдів становить приблизно 0,2 мкм

В упорядкованих сплавах, де атоми різного сорту займають строго визначені місця, дислокації мають деякі особливі властивості. Проходження одиночної дислокації у кристалах такого типу призводить до розупорядкування структури з утворенням так званої антифазної межі (рис. 10.11). Рух другої дислокації тією самою площиною

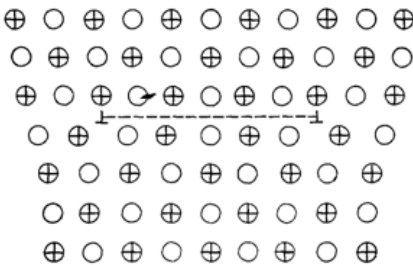


Рисунок 10.11 – Наддислокація у кубічній упорядкованій структурі типу *АВ*. Пунктирною лінією позначена антифазна межа

ковзання відновлює кристалічний порядок. Тому енергетично більш вигідний рух дислокацій парами. Антифазна межа в цьому випадку утворюється між дислокаціями (рис. 10.11).

Ширина антифазної межі встановлюється в результаті рівноваги між силами пружного відштовхування однойменних дислокацій і енергією антифазної межі (або дефекту упорядкування) і має

довжину 10–20 нм. Тут є близька аналогія з розщепленням дислокацій у щільно упакованих структурах.

Теоретично показано, що утворення антифазної межі приводить до програшу в енергії порівняно з іншою, упорядкованою частиною кристала. Такі надструктурні дислокації уперше були виявлені в сплаві  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , а потім у ряді інших упорядкованих сплавів. Унікальна міцність упорядкованих сплавів пов'язана із труднощами руху дислокацій через кубоїди упорядкованої фази (рис. 10.12).

Дислокація відносно легко пересувається в неупорядкованій фазі суперсплаву. Однак в упорядкованій  $\gamma'$ -фазі рух одиночної дислокації досить утруднений, тому кубоїди упорядкованої фази закріплюють дислокації, що рухаються. Коли друга дислокація, що рухається, приєднується до першої, вони можуть разом пересуватися  $\gamma'$ -фазою, однак наявність між дислокаціями високоенергетичного бар'єра, який створюється антифазною межею, затрудняє і цей процес. Таким чином, суперсплав ефективно протистоїть поширенню значних деформацій і виявляється набагато твердішим, ніж неупорядковані сплави. У той самий час наявність пластичної матриці  $\gamma$ -фази робить суперсплави не занадто крихкими. Розробляються суперсплави на основі нікелю, титану, кобальту ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ ) та ін.

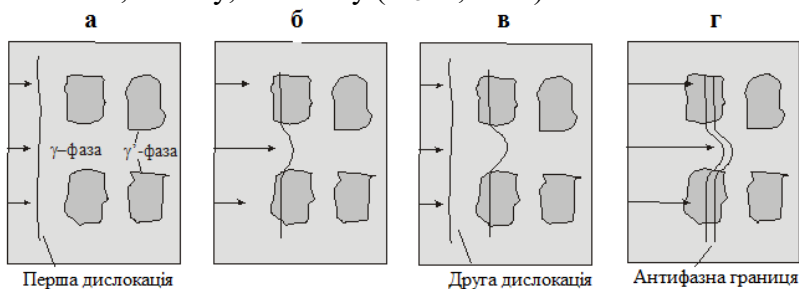


Рисунок 10.12 – Схема руху дислокацій у суперсплавах

### 10.5.3. Теоретичні аспекти процесу впорядкування

Розглянемо кількісне визначення понять упорядкування та розупорядкування. Нехай кристал має склад АВ. Необхідно встановити, які вузли ґратки повинні бути зайняті атомами А ( $\alpha$ -вузли), а які призначені для атомів В ( $\beta$ -вузли). Можна ввести параметр  $p$ , який буде визначати імовірність виявлення атома на встановленому для нього місці (частина А-атомів, які перебувають в  $\alpha$ -вузлах). Параметр  $p$ , однозначно характеризує упорядкування в кристалі. При повному порядку  $p = 1$ , при повному безладі  $p = 0,5$ .

Зручніше користуватися іншим параметром упорядкування  $s = 2p - 1$  (ступенем дальнього порядку), що при повному безладі дорівнює нулю, а при повному порядку дорівнює одиниці. Якщо співвідношення компонент розчину становить не 1:1, а набуває довільних значень  $x_A$ :  $x_B$ , то ступінь дальнього порядку визначається у вигляді

$$S = \frac{\rho_A - x_A}{1 - x_A}, \quad (10.4)$$

де  $p$  – частина атомів А, які в такому стані упорядкування займають  $\alpha$ -вузли;  $x_A$  – молярна частка компоненти А.

З умови мінімуму вільної енергії для кристала ( $F = U - TS$ ) визначимо значення  $s$ , що відповідає термодинамічній рівновазі при заданій температурі  $T$ . Для цього треба одержати залежність внутрішньої енергії та ентропії від параметра упорядкування  $s$ . Тут можна обмежитися тією частиною енергії та ентропії, які залежать від просторового розміщення атомів. Це так звані конфігураційна енергія і конфігураційна ентропія. Обмежимося також припущенням, що взаємодія відбувається між найближчими сусідами АА, ВВ, і АВ.

Якщо позначити енергію взаємодії між відповідними двома атомами через  $-U_{AA}$ ,  $-U_{BB}$  і  $-U_{AB}$ , а через  $N_{AA}$ ,  $N_{BB}$  і  $N_{AB}$  – кількості відповідних найкоротших відстаней («зв'язків») у кристалі, то для конфігураційної енергії одержимо

$$E = -U_{AA}N_{AA} - U_{BB}N_{BB} - U_{AB}N_{AB}. \quad (10.5)$$

В ОЦК-структурі найкоротшими є відстані між  $\alpha$ - і  $\beta$ -вузлами. Визначимо для цієї структури  $N_{AA}$  і  $N_{BB}$ . Якщо в кристалі  $N$  атомів, то число А-атомів дорівнює  $N/2$ ; з них частина  $p = (1+s)/2$  розміщена в  $\alpha$ -вузлах. Тому число атомів А в  $\alpha$ -вузлах становить  $(1+s)N/4$ . Усі  $z$  найближчих сусідів  $\alpha$ -вузлів в ОЦК ґратках є  $\beta$ -вузлами. Їхнє число дорівнює 8. Частина усіх  $\beta$ -вузлів, зайнятих А-атомами, становить  $1-p = (1-s)/2$ . Припустимо, що в середньому така сама частка неправильно зайнятих  $\beta$ -вузлів в оточенні кожного окремого атома. Отже,

$$N_{AA} = N_{BB} = \frac{zN}{8}(1-s^2). \quad (10.6)$$

Оскільки

$$N_{AA} = N_{BB} = N_{AB} = \frac{zN}{2}, \quad (10.7)$$

маємо

$$N_{AB} = \frac{zN}{4}(1-s^2). \quad (10.8)$$

Для конфігураційної енергії в цьому випадку одержуємо

$$\begin{aligned} E &= -\frac{zN}{8}(1-s^2)(U_{AA} + U_{BB}) - \frac{zN}{4}(1+s^2)U_{AB} = \quad (10.9) \\ &= -\frac{zN}{8}(U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB}) - \frac{zN}{4}U_0s^2. \end{aligned}$$

Тут перший член останнього рядка являє собою конфігураційну енергію при повному безладі ( $s = 0$ ), а член

$$U_0 = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) \quad (10.10)$$

виражає енергію упорядкування. Якщо вона більша від нуля (енергія взаємодії між атомами різного сорту більша від середньої енергії взаємодії між однаковими атомами), то в оточенні окремого атома переважно будуть розміщуватися атоми іншого сорту. Величина  $U_0$  характеризує прагнення бінарної системи до упорядкування.

При визначенні ентропійного члена будемо розглядати систему як «суміш» із правильно і неправильно розміщених атомів, концентрація яких дорівнює відповідно  $p = (1+s)/2$  і  $1-p = (1-s)/2$ . Для такої суміші конфігураційна ентропія має вигляд

$$S = -Nk \left[ \frac{1+s}{2} \ln \left( \frac{1+s}{2} \right) + \frac{1-s}{2} \ln \left( \frac{1-s}{2} \right) \right]. \quad (10.11)$$

З урахуванням виразу для конфігураційної енергії одержимо рівняння, що визначає рівноважний ступінь дальнього порядку  $s$  при температурі  $T$ :

$$\frac{d(U - TS)}{ds} = -\frac{zNU_0s}{2} + \frac{NkT}{2} \ln \frac{1+s}{1-s} = 0, \quad (10.12)$$

або

$$\frac{zU_0s}{kT} = \ln \frac{1+s}{1-s}. \quad (10.13)$$

Очевидно, для будь-якої температури при  $U_0 < 0$  рівняння має розв'язок  $s = 0$ .

При  $U_0 > 0$  рівняння (10.13) має нетривіальний розв'язок, який можна знайти графічно. Позначимо

$$L(s) = \ln \frac{1+s}{1-s}, \quad P(s) = \frac{zU_0}{kT}.$$

Тоді рівняння (10.13) набуває вигляду  $L(s) = P(s)$ .

На рис. 10.13 зображена крива  $L(s)$  і сім'я січних прямих  $P(s)$ , що відповідають різним температурам. При деякій температурі  $T$  січна пряма перетинає криву  $L(s)$  у точці  $R$ . Аналіз показує, що мінімуму термодинамічного потенціалу відповідає точка  $R$ , яка визначає рівноважне значення ступеня дальнього порядку при температурі  $T$ . Із підвищенням температури нахил січної прямої зменшується, і точка  $R$  наближається до початку координат, що відповідає зменшенню ступеня дальнього порядку  $s$ . При температурі  $T = T_K$  ( $T_K$  – температура Курнакова) січна пряма перетворюється в дотичну із точкою торкання на початку

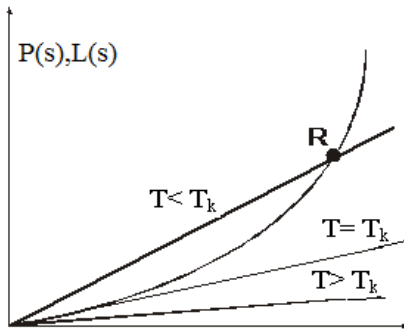


Рисунок 10.13 – Графічний розв'язок рівняння (10.13) для сплавів АВ

координат ( $s = 0$ ). Ступінь дальнього порядку спадає від  $s = 1$  при  $T = 0$  до  $s = 0$  у точці переходу  $T_K$ . Швидкість зміни  $s$  наростає у міру наближення до  $T_K$ .

Температуру Курнакова  $T_K$  можна знайти з умови рівності тангенса кута нахилу дотичної до кривої  $L(s)$  на початку координат



( $\operatorname{tg}\varphi_0 = 2$ ) і тангенса кута нахилу граничної прямої  $P(s)$ :  
 $T_k = z_0/2k$ .

Для сплавів  $\text{AuCu}_3$  також має місце рівняння вигляду (10.13) з тією лише різницею, що в цьому випадку

$$L(s) = \ln \frac{(1+3s)(3+s)}{3(1-s)^2}. \quad (10.14)$$

Графіки залежності  $L(s)$  і січних прямих  $P(s)$  наведені на рис. 10.14. При деякій температурі січна пряма перетинає криву  $L(s)$  у

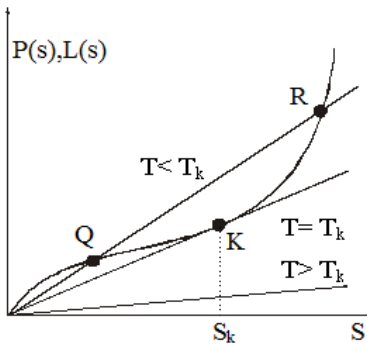


Рисунок 10.14 – Графічний розв’язок рівняння (10.13) для сплавів АВ

нає криву  $L(s)$  у двох точках  $Q$  і  $R$ . Мінімуму значенню термодинамічного потенціала Гіббса відповідає точка  $R$ , що визначає рівноважний ступінь дальнього порядку. При температурі  $T_k$  січна пряма стає дотичною із точкою торкання  $K$ . У сплаві  $\text{AuCu}_3$  стійкому стану відповідає не вся крива  $L(s)$ , а лише її верхня частина, що починається від точки  $K$ . При  $T = T_k$  досягається граничне значення ступеня дальнього порядку  $s = s_k$ . Подальше підвищення температури приводить до стрибкоподібної зміни ступеня дальнього порядку до значення  $s = 0$ . У точці  $T_k$  повністю розупорядкований сплав  $\text{AuCu}_3$  перебуває в термодинамічній рівновазі зі сплавом, що має ступінь дальнього порядку  $s_k$ .

Звище упорядкування може мати місце і у твердих розчинах проникнення, якщо число позицій проникнення перевищує число атомів, що займають ці позиції. Процеси упорядкування у твердих розчинах заміщення та проник-

нення не мають принципових відмінностей: вакантні позиції проникнення і атоми проникнення можна розглядати як розчин заміщення між вакансіями та атомами проникнення. Атоми розчинника, не беручи участі в упорядкуванні, утворюють каркас, у міжвузлях якого розподілені атоми проникнення. Упорядкування в розчинах проникнення спостерігалось, наприклад, у дейтеридах перехідних металів V-D, Nb-D, Ta-D.

Вище температури Курнакова, де дальній порядок відсутній, а ближній порядок можливий, для опису основних закономірностей розподілу атомів необхідно використовувати теорію ближнього порядку.

Теорія дальнього порядку хоча і відбиває ряд основних закономірностей упорядкування, однак не в змозі описати властивості сплаву вище від температури перетворення. Недоліки теорії дальнього порядку мають принциповий характер. Прагнення до утворення різнорідних зв'язків за умови  $U_0 > 0$  має місце при будь-яких температурах сплаву. Число таких зв'язків залежить від температури і зменшується із її підвищенням. Однак великі або малі упорядковані області існують при будь-яких температурах. Тому основним у явищі упорядкування необхідно вважати ближній порядок. Найбільш послідовною теорією упорядкування є теорія, яка ґрунтується на моделі ближнього порядку. Сили міжатомної взаємодії швидко зменшуються зі збільшенням відстані між атомами. Тому в зазначених теоріях упорядкування береться до уваги взаємодія лише найближчих сусідів, що є законним припущенням, достатнім для виникнення ближнього порядку. Однак це припущення не може пояснити, як із вихідного неупорядкованого стану виникає дальній порядок. Справді, дальній порядок припускає поділ усіх вузлів структури кристала, у тому числі й вузлів, досить віддалених від даного атома, на дві сім'ї, кожна з яких переважно заповнюється атомами одного сорту в повному об'ємі кристала. Такий розгляд у

неявній формі припускає, що енергія будь-якого атома істотно залежить від взаємодії з усіма іншими атомами кристала. Очікується, що в більш повній теорії упорядкування дальній порядок повинен виникнути на основі ближнього порядку як стан, що відповідає найвищому ступеню ближнього порядку.

Експериментально ближній порядок виявлений не лише в системах, що впорядковуються, вище від точки фазового переходу  $T_c$ , але й у системах, де упорядкування не спостерігається взагалі: наприклад, Au-Ag, Nb - V.

Уявлення теорії ближнього порядку можуть бути застосовні не лише до розміщення атомів, але й до орієнтації їхніх магнітних моментів. У цьому випадку магнітний ближній порядок можна виявити за допомогою дифракції нейтронів. При підвищенні температури феромагнетика до точки Кюрі існуючий у всій області Вейса дальній магнітний порядок переходить у набагато менш протяжні області ближнього порядку; області ближнього порядку в результаті теплового руху постійно розпадаються і знову утворюються. Лише вище від точки Кюрі поступово зникає і ближній порядок, у результаті зразок переходить у стан повної орієнтаційної неупорядкованості (парамагнетик).

Наявність ближнього порядку поблизу точки Кюрі приводить до підвищення інтенсивності магнітного нейтронного розсіювання (так зване критичне розсіювання). Воно аналогічне явищу опалесценції, яке спостерігається в рідинах поблизу критичної точки. Опалесценція також обумовлена розсіюванням світла на дуже малих упорядкованих областях.

## 10.6. Ефект пам'яті форми

Пластична деформація в більшості випадків здійснюється зсувом, у результаті якого взаємне розміщення атомів до і після зсуву виявляється однаковим. Отже, зсув не

породжує стимулів для відновлення наданої кристалу деформації, тобто пластична деформація є необоротною.

Пластична деформація може здійснюватися і двійникуванням, механізм якого, в принципі, аналогічний ковзанню, хоча і з деякими обмеженнями. Тут знову немає причин для відновлення деформації, коли зникає сила, що викликала зсув. Але така причина може виникнути, якщо двійникування відбувається усередині середовища. Через деформації тут виникають напруги, які прагнуть повернути кристал у вихідну форму. І дійсно, виявляється, що іноді деформаційні двійники зникають мимовільно за допомогою роздвійникування, тобто зрушенням у зворотному напрямку.

Крім описаних, існують інші процеси, що викликають деформацію кристалів. Так, у феромагнетиках і антиферомагнетиках оборотні деформації ґратки ініціюються упорядкуванням спінів електронів при переході відповідно через температуру Кюрі або температуру Нееля.

Інший приклад деформування кристалічної ґратки через збудження електронно-атомної підсистеми належить до сегнетоелектриків і антисегнетоелектриків. У таких речовинах має місце спонтанна поляризація доменів з однаковою орієнтацією електричних моментів (сегнетоелектрики) або утворення однакових полярних підкомірок з антипаралельною орієнтацією електричних моментів (антисегнетоелектрики). Існування подібних станів можливе лише за певної температури, яка також називається температурою Кюрі, і можливість впливу на них електричним і механічним полями робить подібні кристали схожими за механічною (деформаційною) поведінкою на магнетики.

Відзначимо, що магнітні й електричні переходи можна розглядати як структурні фазові перетворення. Так, у випадку антиферомагнетизму мідно-марганцевих сплавів вище температури Нееля кристалічна структура є границе-

нтрованою кубічною, у той час як нижче цієї температури – гранецентрованою тетрагональною (хоча точного збігу температур Нееля і трансформації ґратки немає). У дидрофосфату калію високотемпературна модифікація має тетрагональну ґратку, а нижче точки Кюрі, коли виникає сегнетоелектрична фаза, – ромбічну.

Таким чином, крім пластичної деформації та механічного двійникування, є інші варіанти реалізації деформацій непружного характеру, пов'язані насамперед зі зміною кристалічної структури твердого тіла при фазовому перетворенні. Характерною ознакою такої деформації, як правило, виявляється її повна оборотність, тобто деформація виникає при прямому і зникає при зворотному фазовому перетворенні подібно до теплового розширення – стискання. При цьому непружна деформація обумовлена фазовими переходами, властива не тільки магнетикам і сегнетоелектрикам. Зараз відомі сотні речовин, що змінюють свою кристалічну структуру при так званих оборотних мартенситних перетвореннях. У процесі мартенситних перетворень атоми не мігрують далеко по кристалу, а переміщуються на відстані, що не перевищують міжатомних. При цьому зсуви атомів у нові позиції відбуваються скоординовано у великому ансамблі частинок і супроводжуються деформаційними явищами.

Найпростішим прикладом такого переходу може бути ізоморфне перетворення в церії, коли одна з його модифікацій з кубічною симетрією при зміні температури переходить в аналогічну, але з іншим параметром елементарної комірки. У кобальту оборотна фазова реакція зводиться до перетворення кристалічних ґраток типу ГЦК - ГЦУ при зниженні температури. Нова фаза, що утворилася, у цілому повинна мати й іншу енергію. Якщо початкова енергія менша, виникає стимул для повернення системи до вихідного стану.

Таким чином, якщо звичайна пластичність не супроводжується виникненням стимулів до повернення наданої кристалу деформації, то в інших розглянутих випадках цей стимул наявний. При двійникуванні він викликається механічними причинами, а саме прагненням кристала зменшити пружну енергію, що виникла через складність утворення двійника. При фазових перетвореннях енергія фаз, що утворюються, завжди залежить від температури, механічної напруги, наявності електричних і магнітних полів та ін.

Звідси видно, що в механізмі непружності, альтернативному звичайній пластичності, з'являється нова якість – прагнення за певних обставин повернути отриману кристалом деформацію за рахунок зворотного фазового переходу або роздвійникування.

Мартенситні перетворення властиві значному класу речовин. Для цих перетворень типовими є слабка залежність температур початку та закінчення перетворення від швидкості зміни температури, оборотний характер перетворення, помітна розбіжність (гістерезис) температур прямої і зворотної реакцій, дуже часто сильна залежність температур переходу від наявності механічних напруг та інші ознаки. Високотемпературну модифікацію сталі прийнято називати аустенітом, а низькотемпературну – мартенситом. Аустеніт, як правило, має більш високосиметричну елементарну кристалічну комірку, ніж мартенсит, а останній має ще і підвищену здатність до механічного двійникування.

Температура мартенситного перетворення сильно залежить від хімічного складу сплавів, їх термічної й механічної обробки. На рис. 10.15 наведена залежність відносної кількості мартенситу  $\Phi$  від температури. Якщо метал охолоджувати з аустенітного стану, то, починаючи з деякої

характеристичної температури, що прийнято позначати  $M_n$ , у ньому з'являються перші кристали мартенситу. У міру подальшого охолодження їхні розміри і кількість

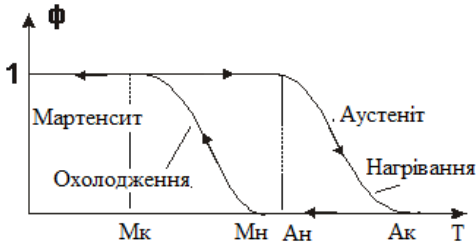


Рисунок 10.15 – Залежність відносної кількості мартенситу від температури

збільшуються, поки кристали не заповнюють при температурі  $M_k$  весь об'єм матеріалу. Подальше нагрівання викликає, починаючи з температури  $A_n$ , зародження і ріст кристалів аустеніту, які заповнюють весь об'єм при температурі, вищій від  $A_k$ . Як правило,  $M_n - M_k = A_k - A_n$ , і ця різниця близька до 10–60 К. Ширина гістерезису  $A_n - M_k \sim A_k - M_n$  коливається у значних межах – від декількох градусів до десятків, а іноді й до сотні градусів.

Як уже було зазначено, утворення кожного кристаліту нової фази супроводжується деформацією зсуву в перетвореному мікрооб'ємі. У той самий час мікродеформації у різних кристалах різні щодо орієнтації напрямку і площини зсуву. Пояснимо це на прикладі розгляду перетворення в кобальті. У ГЦК-структурі існують чотири площини щільного пакування атомів – (111). У кожній із цих площин є три напрями зсуву, що переводять ГЦК-гратку в ГЦУ. Таким чином, при перетворенні в кобальті може реалізуватися 12 варіантів зсувної деформації, що приводять до появи кристалографічно ідентичних кристалів нової фази. Цілком природно, що через статистичний характер зародження та росту кристалів мартенситу й аустеніту ймовірність реалізації різних варіантів зсуву однакова. У результаті мікродеформації ґратки взаємно компенсуються так, що макроскопічній деформації не спостерігається (за

збільшуються, поки кристали не заповнюють при температурі  $M_k$  весь об'єм матеріалу. Подальше нагрівання викликає, починаючи з температури  $A_n$ , зародження і ріст кристалів аустеніту,

винятком об'ємного ефекту перетворення). Якщо охолодження відбувається під навантаженням, то має місце вибіркове зародження кристалів мартенситу, коли перевага надається тим, що сприяють деформуванню в напрямку прикладеного зусилля. При цьому тіло отримує макроскопічну деформацію, пов'язану з мартенситною непружністю. Її накопичення (рис. 10.16) починається при температурі, близькій до  $M_n$ , а закінчується при температурі, що наближається до  $M_k$ . Максимальна експериментально зафіксована величина цієї деформації становить – 30 % подовження (у монокристалів сплаву цинк-мідь), хоча вона може

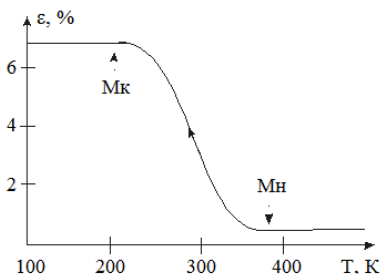


Рисунок 10.16 – Крива накопичення деформації при охолодженні нікеліду титану в умовах постійного розтягуючого напруження

бути і незначною (близько 1 % у сплавів мідь-марганець або залізо-марганець). Такий ефект прийнято називати ефектом пластичного прямого перетворення. Він спостерігається у величезного числа сплавів.

Важливо відзначити, що деформацію, яка дорівнює описаній вище, можна надати сплаву, прикладаючи до мартенситу механічне напруження. Деформація тоді здійснюється за рахунок просторової переорієнтації мартенситу, що вже утворився, і нерідко додатково за допомогою його механічного двійникування, а іноді й за більш складним механізмом. Кінцевий стан кристала виявляється при цьому майже еквівалентним досягнутому внаслідок пластичного прямого перетворення. Цікаво, що як реалізація ефекту пластичного перетворення, так і деформування мартенситу не вимагають значних зусиль. Напруги, що викликають мартенситну непружність, можуть бути в багато разів нижчими від зви-



чайної межі текучості. У сплавах на основі міді нормальна пластична течія, як правило, не має місця аж до напруги, близької до межі міцності, у той час як мартенситна непружність реалізується легко.

Як ми вже відзначали, нагрівання приводить до зворотного перетворення мартенсит – аустеніт, при якому відновлюються кристалічна структура і відповідні мікродеформації. Відновлення їх призведе до повного відновлення і макродеформацій. Перешкодити поверненню не вдається навіть додатковим навантаженням зворотного знаку, близьким до руйнуючого (ними можна лише ініціювати звичайну пластичну деформацію). Явище повернення непружних деформацій називають тепер ефектом пам'яті форми (відкрито в 1949 році Г. В. Курдюмовим і Л. Г. Хандросом).

Якщо метал отримує непружну деформацію за рахунок ізотермічного навантаження мартенситу або пластичного перетворення, то він повертає її при нагріванні в інтервалі температур від  $A_n$  до  $A_k$ . Розглянемо, що буде, якщо навантажений матеріал циклічно нагрівають і охолоджують від  $M_k$  до  $A_k$ . Абсолютно зрозуміло, що він стане необмежене число разів накопичувати деформацію в такті охолодження і повертати її в такті нагрівання, поки не зруйнується. Це явище називають ефектом багаторазової оборотної (двосторонньої) пам'яті форми. Досліди показують, що це явище має місце не лише за наявності навантаження, але й без нього.

Розглянемо ще одне характерне явище. Нехай об'єкт, деформований через канал мартенситної непружності, буде зафіксований у жорсткому пристрої, а потім його піддають нагріванню вище температури  $A_k$ . В інтервалі температур  $A_n - A_k$  він міг би відновити надану деформацію, але через обмеження з боку пристрою така деформація повинна перейти або в пружну, або в пружно-пластичну. Отже, в

тілі виникнуть механічні напруження. Їх прийнято називати реактивними, оскільки вони пов'язані з реакцією пристрою. Реактивні напруження в сплавах на основі міді досягають 500–600 МПа, а у складних композиціях на основі нікеліду титану – 1300 МПа.

Розглянемо деякі приклади використання матеріалів із властивостями пам'яті форми.

Однократно реалізований ефект пам'яті форми може бути покладений в основу проектування різноманітних пристроїв переміщення. Зміною температури лише на 1 К можна викликати деформацію, еквівалентну тепловому розширенню при нагріванні на 273 К. Це дозволяє створювати термочутливі елементи особливо високої точності. Але якщо теплове розширення здійснюється лише у вигляді подовжень і скорочень розмірів тіла, то у матеріалах з ефектом пам'яті форми можна відновлювати деформації кручення, згину й будь-які інші. Матеріал можна запрограмувати на досить складні рухи і тим самим на здійснення виконавчих функцій майже необмеженого ступеня складності. Відомими прикладами служать космічні антени, які саморозкриваються, телескопічні пристрої, які самовисуваються, стрижневі несучі конструкції, які трансформуються (ферми) і т. ін.

Якщо використовувати багаторазову оборотну пам'ять форми, можна зробити конструкції, які будуть здійснювати саморозгортання і самоскладання, а окремі виконавчі елементи, наприклад пружини, будуть багаторазово повторювати рух з найрізноманітнішими траєкторіями. Такі елементи апаратури застосовують, зокрема, у системах регулювання температури, реєстрації витрат теплоносія, у пристроях автоматичного пожежогасіння тощо. Поєднання блоку, що містить метал із властивостями пам'яті форми, з кінематичними механізмами робить перспективним створення принципово нової апаратури.

Особливий інтерес викликає здатність металів розглянутого класу створювати значні реактивні зусилля. Стрижень із нікеліду титану, легований цирконієм, при діаметрі 100 мм розвиває зусилля до тисячі тонн. Така властивість є основою при проектуванні потужних малогабаритних пресів.

Важливо підкреслити, що для приведення в дію пристроїв, виготовлених з матеріалів з ефектом пам'яті форми, не потрібно значних розігрівів. Найчастіше мета досягається при впливі гарячої води, сонячної радіації, кліматичних або добових перепадів температури, тепла живого організму, дії холодоагентів і т. ін. Метал здатний реагувати навіть на різницю температур поверхневих і придонних мас річкової води, зовнішнього повітря і води тощо. Більше того, зараз зрозуміло, що всі ефекти мартенситної непружності можуть бути стимульовані і при постійній температурі за рахунок зміни всебічного тиску.

Сполучаючи силові й деформаційні властивості елементів із металу з ефектом пам'яті форми, вдається проектувати винятково прості й ефективні виконавчі пристрої роботів, різноманітні приводи в конвеєрних виробництвах, підсилювачі переміщень і т. ін.

Ще одна область застосування стосується створення щільних і нерознімних з'єднань. Можна скріплювати труби і стрижні надягнутими на них муфтами зі сплавів з пам'яттю форми, робити обпресування деталей, використовуючи пам'ять форми як властивість інструмента. Розроблені пристрої для закріплення мікросхем без використання процесу паяння.

Матеріали з ефектом пам'яті форми застосовують у медицині для видовження кісток і лікування переломів, з'єднання кісткових фрагментів, при лікуванні сколіозу, кровоносних судин та ін.

Ефект пам'яті форми може бути покладений в основу створення акумуляторів пружної енергії, отже, й екологічно чистих двигунів.

Таким чином, матеріали з ефектом пам'яті форми демонструють досить широкий спектр властивостей, тому їхнє застосування на практиці є досить перспективним.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Жданов Г. С. Лекции по физике твердого тела / Г. С. Жданов, А. Г. Хунджуа. – Москва : Изд-во МГУ, 1988. – 231 с.
2. Шульце Г. Металлофизика / Г. Шульце. – Москва : Мир, 1971. – 503 с.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – Москва : Наука, 1978. – 790 с.
4. Физическое металловедение : в 3 т. / под редакцией Р. Кана, П. Хаазена. – Москва : Металлургия, 1987.
5. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик. – Москва : Металлургия, 1978. – 568 с.
6. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов и сплавов / Р. Хоникомб. – Москва : Мир, 1970. – 406 с.
7. Гуляев А. П. Металловедение / А. П. Гуляев. – Москва : Металлургия, 1977. – 650 с.
8. Лахтин Ю. М. Материаловедение / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – Москва : Машиностроение, 1990. – 424 с.
9. Новиков И. И. Дефекты кристаллического строения металлов / И. И. Новиков. – Москва : Металлургия, 1983. – 232 с.
10. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Лисецкий. – Москва : Металлургия, 1980. – 320 с.
11. Кушта Г. П. Введение в кристаллографию / Г. П. Кушта. – Львов : Вища школа, 1976. – 237 с.
12. Жмудський О. З. Криогенне матеріалознавство / О. З. Жмудський, П. О. Максимюк. – Київ : Вища школа, 1979. – 208 с.
13. Мальцев М. В. Термическая обработка тугоплавких, редких металлов и их сплавов / М. В. Мальцев. – Москва : Металлургия, 1974. – 344 с.

14. Полухин П. И. Физические основы пластической деформации / П. И. Полухин, С. С. Горелик, В. К. Воронцов. – Москва : Металлургия, 1982. – 584 с.
15. Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – Москва : Мир, 1979. – 422 с.
16. Поп С. Фізична електроніка / С. Поп, І. Шароді. – Львів : Євросвіт, 2001. – 250 с.
17. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.
18. Новиков И. И. Особенности сверхпластической деформации некоторых алюминиевых сплавов / И. И. Новиков, В. К. Портной // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. – № 4. – С. 4–11.
19. Давыдов В. Г. О некоторых актуальных проблемах разработки алюминиевых сплавов и технологий для авиакосмического применения / В. Г. Давыдов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. – № 4. – С. 32–36.
20. Захаров В. В. О влиянии дисперсных частиц  $Al_3Li$  и  $Al_3Sc$ , перерезаемых дислокациями, на свойства алюминиевых сплавов / В. В. Захаров, Т. Д. Ростова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. – № 4.
21. Хартман У. Очарование нанотехнологии / У. Хартман. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 173 с.
22. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы. Уч. пособие для высш. уч. завед. / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – Москва : Академия, 2005. – 192 с.
23. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику / Ю. И. Головин. – Москва : Машиностроение, 2007. – 496 с.
24. Андриевский Р. А. Прочность наноструктур / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // УФН. – 2009. – Т. 179, № 4. – С. 337–358.

25. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – Москва : Физматлит, 2001. – 224 с.
26. Новиков Л. С. Перспективы применения нанотехнологий в космической технике / Л. С. Новиков, Е. Н. Воронина. – Москва : Университетская книга, 2008. – 188 с.
27. Глезер А. М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения / А. М. Глезер // УФН. – 2012. – Т. 182, № 5. – С. 559–566.
28. Матренин С. В. Наноструктурные материалы в машиностроении / С. В. Матренин, Б. Б. Овечкин. – Томск : ТПУ, 2010. – 186 с.
29. Борисенко С. И. Физика полупроводниковых наноструктур / С. И. Борисенко. – Томск : ТПУ, 2010. – 115 с.
30. Власов А. И. Электронная микроскопия / А. И. Власов, К. А. Елсуков, И. А. Косолапов. – Москва : МГТУ, 2011. – 166 с.
31. Азаренков Н. А. Основы нанотехнологий и наноматериалов / Н. А. Азаренков, А. А. Веревкин, Г. П. Ковтун. – Харьков : ХНУ, 2009. – 69 с.
32. Biomedical Nanostructures / G. Kenneth, C. Halberstadt, C. T. Laurencin, L. Nair. – Leuven, Belgium : John Wiley & Sons, Ltd. IMEC, 2007. – 541 p.
33. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы 21 века / П. Харрис. – Москва : Техносфера, 2003. – 167 с.
34. Карабасов Ю. С. Новые материалы / Ю. С. Карабасов. – Москва: МИСИС, 2002. – 369 с.
35. Суздаев И. П. Нанотехнология / И. П. Суздаев. – Москва : Ком. книга, – 2006. – 592 с.
36. Рокко М. К. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии / М. К. Рокко. – Москва : Мир, 2002. – 294 с.

37. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех / М. Рыбалкина. – Москва : Nanotechnology News Network, 2005. – 444 с.
38. Оптические свойства наноструктур / Л. Е. Воробьев, Л. Е. Ивченко, Е. Л. Фирсов, В. А. Шалыгин. – Санкт-Петербург : Наука, 2001. – 188 с.
39. Физическая энциклопедия / под ред. А. М. Прохорова. – Москва : Советская энциклопедия, 1988. – 704 с.
40. Головин Ю. И. Электроника XXI века через призму нанотехнологии / Ю. И. Головин // Природа. – 2008. – № 5. – С. 10–19.
41. Уорден К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции / К. Уорден. – Москва : Техносфера, 2006. – 223 с.
42. Лахтин Ю. М. Материаловедение / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – Москва : Машиностроение, 1990. – 528 с.
43. Дембровский С. А. Стеклообразование / С. А. Дембровский, Е. А. Чечеткина. – Москва : Наука, 1990. – 278 с.
44. Хоник В. А. Стекла: структура и структурные превращения / В. А. Хоник // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – № 3. – С. 95–103.
45. Шульц М. М. Современные представления о строении стекол и их свойствах / М. М. Шульц, О. В. Мазурин. – Ленинград : Наука, 1988. – 200 с.
46. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие / Б. М. Балоян, А. Г. Колмаков, М. И. Алымов, А. М. Кротов. – Москва : Международный университет природы, общества и человека «Дубна» Филиал «Угреша», 2007. – 125 с.



47. Физическое материаловедение : учебник для вузов / под общей ред. Б. А. Калина. – Москва : МИФИ, 2008. – 636 с.

48. Винник П. Г. Материаловедение: учебно-методическое пособие / П. Г. Винник, О. Н. Морозова, А. Н. Копыл. – Ростов на Дону : ИПО ПИ ЮФУ, 2007. – 220 с.

49. Машков Ю. К. Физическое материаловедение : конспект лекций / Ю. К. Машков, О. В. Малий. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2012. – 196 с.

50. Penta-graphene: A new carbon allotrope / S. Zhanga, J. Zhouc, Q. Wang et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences – 2015.

Навчальне видання

**Кшнякін Володимир Семенович,  
Опанасюк Анатолій Сергійович,  
Дядюра Костянтин Олександрович**

## **ОСНОВИ ФІЗИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА**

Навчальний посібник

У двох частинах

Частина 1

Художнє оформлення обкладинки К. О. Дядюри  
Редактори: Н. А. Гавриленко, Н. В. Лисогуб, Н. М. Мажуга  
Комп'ютерне верстання В. Д. Вінницької

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 19,30. Обл.-вид. арк. 15,66. Тираж 300 пр. Зам. № .

Видавець і виготовлювач  
Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.