

№ 953

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ
Технологический университет



МИСиС

Кафедра физического материаловедения

Скаков Ю.А.

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Раздел: *Атомное строение металлов и сплавов*

Учебное пособие

для практических занятий
студентов специальности 07090.00
и направлений 5104.03 и 5104.11

УДК 538.9 (075.8)

АННОТАЦИЯ

В настоящем пособии уделено особое внимание темам, получившим развитие только в последние годы или недостаточно освещенным в основном учебнике: полуэмпирический метод расчета энергии смещения, определение атомных объемов, классификация и прогнозирование промежуточных фаз. Также особенно подробно рассматриваются задачи практикума, которые построены на материалах оригинальных публикаций (упорядочение, кристаллизация из аморфного состояния, распад пересыщенных твердых растворов).

Учебное пособие является руководством для самостоятельной подготовки студентов к практическим занятиям и семинарам, а также для выполнения домашних заданий.

В пособии дан ограниченный справочный материал, более полно он приведен в вышедшем справочнике «Физика конденсированных состояний».

© Московский государственный
институт стали и сплавов
(Технологический университет)
(МИСиС) 2001

СКАКОВ Юрий Александрович

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Раздел: *Атомное строение металлов и сплавов*

Учебное пособие

для практических занятий
студентов специальности 07090.00
и направлений 5104.03 и 5104.11

Научный редактор Иванов А.Н.

Редактор Фролова С.В.

Рецензент Андреев Ю.Г.

Объем 169 стр.

Тираж 155 экз.

Заказ 782

Цена “С”

Регистрационный № 217

Московский государственный институт стали и сплавов,
117936 Москва, Ленинский пр-т, 4
Типография МИСиС, ул. Орджоникидзе, 8/9

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. АТОМНАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И ФАЗ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ	10
1.1. Принцип плотной упаковки для ионных и металлических кристаллов. Энергия ионного кристалла	10
1.1.1. Радиусы взаимодействия, координация атомов и химическая связь	10
1.1.2. Геометрическое условие устойчивости для плотной упаковки	13
1.1.3. Энергия ионного кристалла	16
Задачи	23
1.2. Атомно-кристаллическая структура металлических элементов	25
1.2.1. Энергия металлического кристалла и атомные радиусы	25
1.2.2. Типы кристаллических структур металлических элементов	30
1.2.3. Полиморфные модификации и последовательность смены структур металлических элементов	33
1.3. Концентрационные зависимости периодов решетки твердых растворов. Определение состава и типа твердого раствора	38
1.3.1. Закон Вегарда	38
1.3.2. Определение типа твердого раствора	44
Практическое занятие 1.1	
<i>Определение типа твердого раствора в сплавах Y – Cu ...</i>	45
1.4. Энергия смещения и фазовые диаграммы состояния металлических систем	49
1.4.1. Энергия смещения и ее оценка по диаграмме фазового равновесия	49
Практическое занятие 1.2	
<i>Оценка энергии смещения по диаграммам фазового равновесия</i>	50
1.4.2. Полуэмпирический метод расчета энергии смещения (метод Мидема)	55
Задачи	63
1.5. Упорядоченные твердые растворы	64

1.5.1. Определение кристаллографических характеристик, основных типов сверхструктур и рода фазового перехода по правилу «звезды векторов»	64
1.5.2. Определение степени порядка	67
Практическое занятие 1.3	
<i>Определение характера упорядочения и степени дальнего порядка в сплавах Fe – Si – Al после разных обработок</i>	<i>72</i>
Практическое занятие 1.4	
<i>Определение степени порядка в сплаве Ni₃Mn после облучения быстрыми нейтронами</i>	<i>75</i>
Практическое занятие 1.5	
<i>Определение степени дальнего порядка σ и параметра ближнего порядка α_1 по картинам распределения атомов, полученных методом Монте-Карло</i>	<i>79</i>
1.6. Металлические соединения	86
1.6.1. Классификация интерметаллидов по кристаллической структуре	87
1.6.2. Роль фактора электронной концентрации в образовании кристаллических структур элементов и металлических соединений	89
1.6.3. Размерный атомный фактор. Влияние соотношений размеров атомов компонентов на способ наиболее плотного заполнения пространства кристалла	96
1.6.4. Фактор образования и фактор ограничения для металлических соединений	99
1.6.5. Электронные соединения и соединения с атомной стехиометрией	103
Практическое занятие 1.6	
<i>Атомные структуры соединений металл – металл и металл – неметалл</i>	<i>105</i>
2. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ, ДИФФУЗИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ	108
2.1. Диффузия в металлических системах	108
2.1.1. Уравнения феноменологической теории диффузии.....	109
2.1.2. Влияние температуры, кристаллической структуры и типа твердого раствора на диффузионную подвижность	114
2.1.3. Вакансионный механизм диффузии	115
2.1.4. Сопоставление диффузионных потоков в поликристаллическом материале по объему кристаллитов и по их границам	117
2.1.5. Учет преимущественной диффузии вдоль дислокаций	118

2.2. Энергия активации процесса кристаллизации аморфных металлических сплавов при отжиге	122
2.2.1. Устойчивость аморфного состояния металлических сплавов	122
2.2.2. Метод Киссинджера	125
Практическое занятие 2.1	
<i>Определение энергии активации процесса кристаллизации аморфного сплава</i>	127
2.3. Анализ кинетики процесса распада пересыщенных твердых растворов	130
2.3.1. Временная зависимость хода фазового превращения I рода	130
2.3.2. Температурная зависимость скорости процесса выделения	134
Практическое занятие 2.2	
<i>Изучение старения мартенситностареющей стали</i>	136
3. ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ	141
ЛИТЕРАТУРА	154
ПРИЛОЖЕНИЯ	156

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие по курсу «Физика конденсированных сред»¹ состоит из трех разделов.

1. Атомная структура металлов и фаз сложных систем.
2. Гетерогенные системы, диффузия и фазовые превращения.
3. Вопросы и задания для самостоятельного изучения.

Первый раздел по существу представляет собой специальную часть кристаллохимии – атомное строение фаз с металлическим типом связи и других веществ – материалов с особыми физическими свойствами, включая расплавы и аморфные вещества.

Темы 1.1 и 1.2 содержат некоторое повторение материала по кристаллохимии, который студенты изучали в курсе кристаллографии, и дополнительный материал по кристаллохимии ионных и металлических кристаллов. Это обусловлено тем, что в кристаллохимии ионных кристаллов и в кристаллохимии металлических кристаллов имеется много общего. Кроме того, для ряда веществ, являющихся объектами исследования металлофизиков, характерна ионная связь (или ионная составляющая связи), например, для веществ с особыми магнитными и электрическими свойствами: ферритов и высокотемпературных сверхпроводников на основе оксидупратов, некоторых карбидов и нитридов и др.

Специфическим и самым распространенным типом фаз сложных металлических систем являются твердые растворы, имеющие

¹Раньше настоящий курс носил название «Атомное строение металлов» и был составлен профессором Я.С. Уманским и читался студентам-металловедам как прямое продолжение курса «Рентгенография металлов», начиная со второй половины 30-х годов.

Содержание курса соответствовало второму тому книги «Рентгенография металлов», изданной Г.С. Ждановым и Я.С. Уманским в 1938–1941 г.г. Это была одна из самых первых книг в мировой литературе, которые заполняли существовавшую до той поры брешь между физикой и технологией. Особенностью этой книги Г.С. Жданова и Я.С. Уманского было широкое использование оригинальных научных публикаций, особенно полное в отношении отечественной литературы. Эта особенность была сохранена и в последующих изданиях книг Я.С. Уманского.

самые различные концентрационные области существования: от малых долей процента до неограниченной растворимости. В ряде случаев удастся теоретически предсказывать пределы растворимости, если не количественно, то качественно. В анализе твердых растворов (тема 1.3) основным содержанием практических занятий являются расчеты и численные задачи.

В следующих двух темах (1.5 и 1.6) – анализ упорядоченных структур и структур промежуточных фаз металлических соединений – также решаются численные задачи, однако главным элементом практических занятий является работа с моделями кристаллических структур. Коллекция моделей на кафедре включает практически все структурные типы, которые должны быть изучены студентами-металлофизиками.

С практической точки зрения первый раздел дает основу для выбора системы и состава сплава, которые могут обеспечить получение заданной фазы: твердого раствора, упорядоченного твердого раствора или химического соединения

Второй раздел курса посвящен фазовым превращениям: кристаллизации из расплавов, конденсации из пара, полиморфным и другим превращениям в твердом состоянии. Выбор состава материала и условий его получения (или обработки) определяет образование гомогенной или гетерогенной структуры. Для свойств материала (эксплуатационных или технологических) существенно также получение определенной микроструктуры, т. е. моно- или поликристаллической, с текстурой или с беспорядочной ориентацией зерен, мелкозернистой или, наоборот, крупнозернистой структурой, и структуры с заданной формой и распределением кристаллитов (в случае гетерогенного материала).

Второй раздел дает физическую основу для технологии получения и технологии обработки (с изменением или без изменения состава), реализующих образование заданных фаз.

Обычно используемые в практике термической обработки фазовые превращения протекают как фазовые переходы первого рода, т. е. идут путем образования и роста зародышей новой фазы в окружении исходной фазы-матрицы. Очень часто конечной целью обработки является получение более или менее дисперсной гетерогенной структуры. Однако независимо от того, является ли конечное состояние гетерогенным или превращение завершается образованием одно-

фазной структуры, материал проходит через гетерогенное состояние, когда сосуществуют старая и новая фазы, а также возможные метастабильные продукты превращения. Соревнование и взаимодействие фаз (химическое, путем диффузии, упругое и др.) определяют микроструктуру и разную субструктуру – вид, плотность и распределение дефектов кристаллического строения внутри частиц (зерен) разных фаз. Микроструктура и субструктура определяются механизмом и условиями превращения и, в свою очередь, в значительной мере определяют свойства материала.

Необходимо отметить, что характеристики подвижности атомов (самодиффузии и химической диффузии) существенным образом определяют и характер превращения, его развитие во времени и зависимость от температуры. Поскольку главным в содержании второго раздела являются фазовые превращения в твердом состоянии, в числе основных тем в этом разделе тема, в которой специально рассматривается диффузия (атомные механизмы и влияние структуры на диффузию).

Практические занятия в этом разделе включают:

- задачи по диффузии и задачи кристаллоструктурного характера;
- расчетные задачи по кинетике фазовых превращений;
- анализ микроструктуры гетерогенных систем,
- семинары по актуальным проблемам теории фазовых превращений, по новым материалам или перспективным технологиям, основанным на использовании тех или иных превращений.

Общим для большинства практических занятий является решение комплексных задач по теме, каждая из частных задач решается 1 или 2 студентами, и весь комплекс затем совместно обсуждается, причем результаты решений и обсуждения записываются по определенной системе; в последующей самостоятельной работе (дома) каждый студент должен сформулировать и записать в отчет выводы по фактическим результатам всей комплексной работы.

При выборе задач для занятий предпочтение отдается оригинальным исследованиям, опубликованным в периодической (журнальной) литературе и интересным либо в отношении научного результата, либо в научно-методическом отношении. В развитии каждой проблемы были периоды особенно интенсивных исследований, когда разрабатывались соответствующие подходы к проблеме и были получены основные результаты. По этой причине среди выбранных задач есть работы 60–70-х г.г., которые можно отнести к классическим.

В *разделе 3* предлагаются контрольные вопросы, а также домашние задания, подобные контрольным работам и экзаменационным заданиям.

Настоящее пособие, дополняя изложенный в базовых учебниках [1] и [2] материал курса, поможет студентам лучше усвоить сложные теоретические вопросы и приобрести необходимые для исследователя навыки решения некоторых практически важных задач физического материаловедения.

Автор благодарит за сотрудничество в организации практикума по курсу «Физика конденсированных сред», раздел «Атомное строение металлов и сплавов» доцентов Г.С. Миловзорова и Н.В. Чирикова, а также ныне покойных К.В. Варли и Л.Н. Расторгуева; за участие в дальнейшем развитии курса преподавателей кафедры Г.В. Векилову, Г.С. Миловзорова, Н.В. Чирикова и Ю.Д. Ягодкина, научных сотрудников лаборатории аморфных металлических сплавов С.Д. Калошкина и Е.В. Шелехова. Автор выражает искреннюю признательность проф. Андрееву Ю.Г., а также сотрудникам кафедры И.В. Дорофиевич, Е.И. Фомичевой и М.В. Юдиной за помощь в подготовке текста и иллюстраций.

1. АТОМНАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И ФАЗ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

1.1. Принцип плотной упаковки для ионных и металлических кристаллов. Энергия ионного кристалла

1.1.1. Радиусы взаимодействия частиц, координация атомов и химическая связь

Основные понятия кристаллохимии: взаимное расположение частиц, или координация частиц (ионов), и расстояние между центрами этих частиц, или радиус взаимодействия, были введены при изучении кристаллической структуры ионных соединений². Эти понятия служат не только для описания конкретных структур, но также являются исходными для определения индивидуальных характеристик химических элементов, образующих ионный кристалл: степени ионизации и ионных радиусов. Сформулированные при изучении ионных кристаллов понятия: координация и радиус взаимодействия – являются универсальными в кристаллохимии всех классов веществ. Для металлических кристаллов наиболее характерными оказываются те же координации, что и для ионных кристаллов, что имеет очень простое объяснение: как для ионных кристаллов, так и для металлических кристаллов химическая связь является ненаправленной и частицы (ионы) имеют сферическую симметрию. Минимальной потенциальная энергия системы ионов для ионных и для металлических кристаллов будет при предельном сближении частиц. Поэтому части-

² Первым кристаллом, рентгенограмма которого была получена в знаменитом эксперименте Лауэ, Фридриха и Книппинга (1912 г.) был кристалл CuSO_4 , его структура оказалась слишком сложна. Однако затем были изучены структуры целого ряда кристаллов в работах В.Л. Брэгга и В.Г. Брэгга (отец и сын). За эти работы они были удостоены Нобелевской премии 1915 г. (М. Лауэ получил Нобелевскую премию в 1914 г. за открытие рентгеновской дифракции, а самая первая Нобелевская премия по физике (1901 г.) была присуждена В.К. Рентгену за открытие рентгеновских лучей).

1.1. Принцип плотной упаковки для ионных и металлических кристаллов

цы в этих кристаллах надо представлять как жесткие сферы (шары), которые образуют плотную упаковку.

Радиус взаимодействия в случае ионного кристалла надо представлять как сумму радиусов аниона и катиона – ионных радиусов:

$$R_{\text{вз.и}} = r_{\text{а}} + r_{\text{к}}. \quad (1.1)$$

Радиус взаимодействия в кристалле металлического элемента представляет собой сумму радиусов двух одинаковых атомов (точнее положительных ионов) $R_{\text{вз.и}} = 2r_{\text{ат.м}}$, поэтому металлический атомный радиус определяется просто как половина расстояния между центрами ближайших (т. е. соприкасающихся) атомов:

$$r_{\text{ат.м}} = R_{\text{вз.м}} / 2. \quad (1.2)$$

В системе экспериментальных определений атомных и ионных радиусов по Гольдшмидту атомные металлические радиусы приводятся для координационного числа (КЧ = 12), так как большинство кристаллов металлических элементов имеют плотнейшие упаковки, КЧ = 12, ионные радиусы – для КЧ = 6, так как координация типа NaCl (B1) особенно широко распространена среди ионных соединений. В табл. 1.1 даны множители для пересчета («поправка на координационное число») значений атомных и ионных радиусов (табл. П.1 и П.2) в зависимости от координационного числа.

Таблица 1.1

Коэффициенты пересчета атомных $r_{\text{ат}}$ и ионных $r_{\text{ион}}$ радиусов в зависимости от координационного числа КЧ

КЧ	$K_{r_{\text{ат}}}$	$K_{r_{\text{ион}}}(r_{\text{а}}, r_{\text{к}})$
16	1,02	–
14	1,01	–
12	1,00	1,12
8	0,98	1,03
6	0,96	1,00
4	0,88	0,94

Ионный и металлический радиусы одного и того же элемента существенно различаются, поскольку различается природа ионной и металлической связи, т. е. характер и степень локализации электронов связи и, соответственно, электронное состояние иона. Напомним, что существуют следующие типы химической связи: металлическая связь – полное обобществление электронов внешней оболочки, ионная (или гетерополярная) связь – электроны связи (валентные) только возле аниона, ковалентная (или гомеополярная) связь – валентные электроны образуют «электронные мостики».

Например, атомный металлический радиус меди $r_{\text{Cu.мет}} = 1,28 \text{ \AA}$ существенно больше ионного радиуса $r_{\text{Cu.ион}} = 0,98 \text{ \AA}$ (см. табл. П1 и П2), хотя и в том и в другом случае кристалл строится положительными ионами меди, но природа связи различна. Разница атомных и ионных, в том числе одновалентных радиусов для элементов разных групп меняется: она особенно велика для щелочных и щелочно-земельных металлов ($r_{\text{Na.мет}} = 1,89 \text{ \AA}$, $r_{\text{Na.ион}} = 0,98 \text{ \AA}$ – см. табл. П.1 и П.2, а также рис. 4.3 в учебнике [2]), а для остальных металлов эта разница гораздо меньше. В ряду переходных металлов разница уменьшается вплоть до группы благородных металлов, затем для нормальных многовалентных металлов снова возрастает (из-за резкого уменьшения ионных радиусов).

Большие значения атомных радиусов для щелочных металлов и их уменьшение при переходе к щелочно-земельным металлам и к *p*-элементам говорит о сравнительной слабости сил связи в щелочных металлах и их возрастании при увеличении числа электронов, участвующих в химической связи.

Радиусы атомов для кристаллов элементов, в которых действует гомеополярная (или ковалентная) связь, близки к радиусам для металлических кристаллов (металлических модификаций тех же элементов). Например, для β -Sn (мет., $I4/amd$) $r_{\text{Sn.мет}} = 1,58 \text{ \AA}$ при $KЧ = 4 + 2$ (табл. П2), или 1,57 при пересчете на $KЧ = 12$ по Гольдшмидту, для α -Sn (ков., $Fd3m$, $KЧ = 4$), $r_{\text{Sn.ков}} = 1,40 \text{ \AA}$ (табл. П.3). Это свидетельствует о близости гомеополярного и металлического типов связи и наводит на мысль о возможности непрерывного перехода от одного типа связи к другому, в названии которых часто употребляют общий термин «атомная связь».

Образование более рыхлой структуры изменяет объем кристалла, что в существенной мере компенсируется уменьшением атом-

ного (и ионного) радиуса при сохранении типа химической связи. Переход от плотнейшей упаковки ($KЧ = 12$) к характерной для ковалентных кристаллов тетраэдрической координации ($KЧ = 4$) по Гольдшмидту связан с уменьшением радиуса на 12 % (см. табл. 1.1). Однако наблюдаемые объемные эффекты при подобных превращениях могут быть значительными, и их необходимо учитывать при анализе самих превращений, например, при переходе от γ -Fe к α -Fe объемный эффект примерно 1 %, при переходе белого олова в серое – около 16 %. Столь большой объемный эффект для Sn говорит об изменении химической связи. Во всяком случае надо считать, что значения радиуса взаимодействия (и, соответственно, атомного или ионного радиуса частиц) для каждого элемента, для каждого класса (и структурного типа) соединения являются характерными, и их определение может быть использовано для суждения о типе химической связи (лучше сказать, о преобладающем типе химической связи). В этих определениях для получения наиболее надежного вывода надо учитывать факторы, влияющие на радиус взаимодействия (степень ионизации для ионных кристаллов, кратность связи для ковалентных кристаллов, координационные числа для всех типов связи).

1.1.2. Геометрическое условие устойчивости для плотной упаковки

Определение для каждого элемента радиусов ионов, которые рассчитываются из измерений периодов решетки и расстояний между центрами атомов или ионов, основывается на принципе плотной упаковки частиц для ионных и металлических кристаллов, т. е. на представлении о контакте (касании) соседних частиц, которые как в случае ионной, так и в случае металлической химической связи имеют сферическую симметрию. Отсюда следует, что должно существовать геометрическое условие устойчивости каждой координации (рис. 1 и 2). Только для шаров одинакового размера (в кристаллах металлических элементов) возможно предельное координационное число 12, в случае ионных кристаллов различное соотношение радиусов катионов и анионов с учетом стехиометрии и требования электрической нейтральности кристалла в целом при заданной валентности приводит к тому, что плотная упаковка возможна при различной

координации ионов. Координационное число уменьшается с увеличением разницы в размерах аниона и катиона (табл. 1.2).

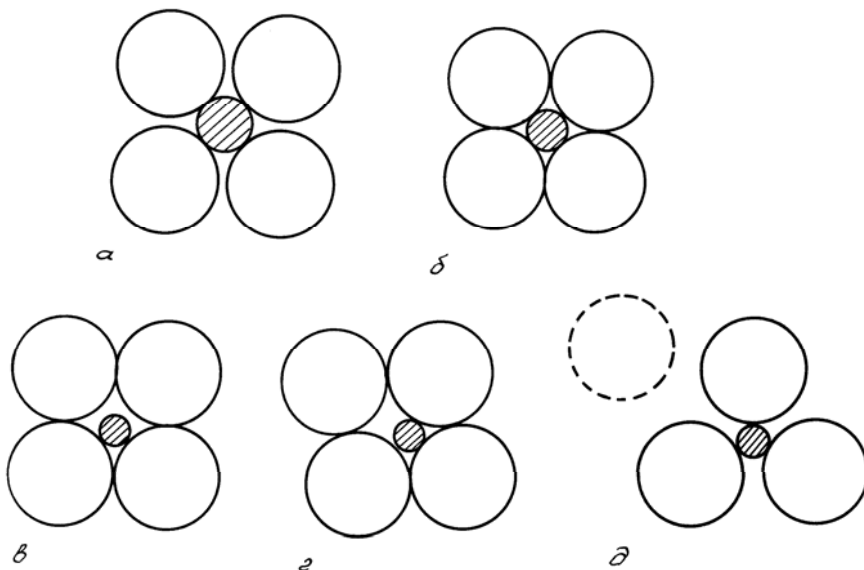


Рис. 1. Схемы, иллюстрирующие условие геометрической устойчивости шаровой плотной упаковки:

а – устойчивая структура, меньший ион (обычно, катион) «распирает» окружающие ионы (обычно, анионы); б – менее устойчивая структура, когда более крупные ионы (обычно, анионы) касаются друг друга; в, г, д – неустойчивая структура, когда свободное перемещение катиона в пространстве поры, образованной плотной упаковкой анионов, приводит к понижению координационного числа и уменьшению объема поры

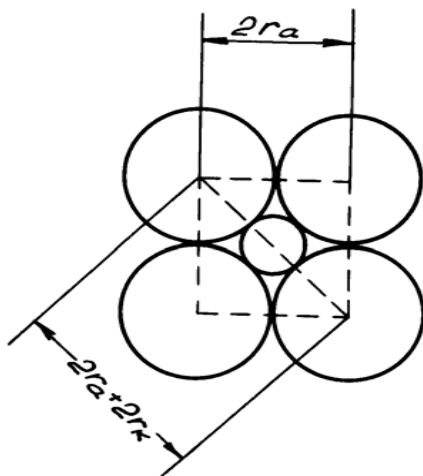


Рис. 2. Схема шаровой упаковки к расчету геометрического предела устойчивости структуры с координационным числом $KЧ = 6$ – сечение октаэдра для структурного типа $NaCl$ (или $B1$). Нижний предел устойчивости, когда радиус катиона меньше радиуса аниона

$$r_k/r_a = 0,41$$

Таблица 1.2

Геометрические условия устойчивости разных координаций

r_k/r_a	$\geq 0,73$	$\geq 0,41$	$\geq 0,22$
КЧ	8	6	4
полиэдр	куб	октаэдр	тетраэдр

Правило геометрической устойчивости определенных координаций в зависимости от соотношения ионных радиусов с энергетической точки зрения соответствуют минимуму потенциальной энергии кулоновского взаимодействия соседних ионов. Однако, это очевидно только для взаимодействия в пределах одного координационного полиэдра. Условие минимума энергии взаимодействия в кристалле требует специального рассмотрения.