

№ 1964

А.С. Лилеев
Е.С. Малютина
А.С. Старикова

Фазовые равновесия и структурообразование

Преобразования в твердом состоянии
в металлах и сплавах

Курс лекций

№ 1964

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра физического материаловедения

А.С. Лилеев

Е.С. Малютина

А.С. Старикова

Фазовые равновесия и структурообразование

Преобразования в твердом состоянии
в металлах и сплавах

Курс лекций

Допущено учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 150700 – Физическое
материаловедение



Москва 2010

УДК 669.017
Л57

Рецензент
д-р физ.-мат. наук, проф. *Л.М. Капуткина*

Лилеев, А. С.

Л57 Фазовые равновесия и структурообразование : Превращения в твердом состоянии в металлах и сплавах : курс лекций / А. С. Лилеев, Е. С. Малютина, А. С. Старикова. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2010. – 88 с.
ISBN 978-5-87623-385-1

В курсе лекций учтены особенности учебного плана и уделено значительное внимание физико-химическим и термодинамическим основам процессов, приводящих к структурным изменениям в металлах и сплавах. Изложен материал, который является обобщением последних достижений в области металловедения. Рассмотрены роль термоупругой энергии при мартенситном механизме полиморфного превращения и эффект памяти формы, имеющий практическое применение. Включены вопросы, связанные с методами наблюдения доменной структуры и взаимосвязи металлографической и магнитной доменной структур. Даны современные представления о структуре границы зерна с позиции модели решеток совмещенных узлов. Приведено описание решеток совмещенных узлов, кратко представлены свойства общих и специальных границ. Детально рассмотрены вопросы структурообразования и термодинамики спинодального механизма распада твердого раствора.

Курс предназначен для студентов специальностей «Физико-химия процессов и материалов», «Физика металлов», «Наноматериалы» направления 150700 «Физическое материаловедение», а также для бакалавров по направлению «Физика», изучающих курс «Фазовые равновесия и структурообразование».

УДК 669.017

ISBN 978-5-87623-385-1

© Лилеев А.С.,
Малютина Е.С.,
Старикова А.С., 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Полиморфное (аллотропическое) превращение	6
1.1. Определение	6
1.2. Причины полиморфизма	6
1.3. Термодинамика полиморфного превращения	13
1.4. Кинетика полиморфного превращения	18
1.5. Диффузионный (нормальный) механизм полиморфного превращения.....	22
1.6. Бездиффузионный (мартенситный) механизм полиморфного превращения.....	24
1.7. Кинетика полиморфного превращения при мартенситном механизме	28
1.8. Обратимость мартенситного превращения	30
1.9. Термодинамика полиморфного превращения при реализации мартенситного механизма	30
1.10. Термоупругое равновесие при мартенситном механизме превращения	33
1.11. Полиморфизм соединений и сплавов	36
2. Магнитное превращение.....	38
2.1. Природа магнитных явлений.....	38
2.2. Характеристики магнитоупорядоченного состояния.....	39
2.3. Магнитная доменная структура	43
3. Сплавы, быстро охлаждаемые из расплава (аморфные сплавы).....	45
3.1. Методы быстрого охлаждения расплава	45
3.2. Термодинамика и кинетика образования аморфного состояния	47
3.3. Структура аморфных сплавов	48
3.4. Изменение структуры аморфных сплавов при нагреве	51
3.5. Физические свойства аморфных и мелкокристаллических сплавов	55
4. Рост зерна при нагреве металла	58
4.1. Структура границ зерен	58
4.2. Термодинамика и кинетика движения границ зерен.....	61
5. Распад пересыщенных твердых растворов	67
5.1. Взаимная растворимость компонентов и ее изменение с температурой.....	67

5.2. Механизмы распада пересыщенного твердого раствора	69
5.3. Спинодальный механизм распада пересыщенного твердого раствора	73
5.4. Распад по механизму образования и роста зародышей второй фазы.....	77
5.5. Коалесценция и сфероидизация выделений второй фазы	80
5.6. Изменение прочностных свойств при старении	82
Контрольные вопросы.....	85
Библиографический список	87

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий курс лекций читается студентам третьего курса специальностей «Физико-химия процессов и материалов», «Физика металлов», «Наноматериалы», бакалаврам по направлению «Физика».

Курс соответствует новому учебному плану, отличающемуся количеством часов и их распределением между лекциями, семинарами и лабораторными работами.

В новой программе курса учтены особенности учебного плана специальности и больше внимания уделено физико-химическим, термодинамическим основам процессов, приводящих к структурным изменениям в металлах и сплавах.

Одной из причин написания данного раздела курса является стремление систематизировать вопросы, связанные со структурообразованием в металлах и сплавах, и упорядочить терминологическое разнообразие в этой области знаний.

В курс лекций входит материал, который является обобщением последних достижений в области металловедения. В главе 1 рассмотрены роль термоупругой энергии при мартенситном механизме полиморфного превращения и термодинамика мартенситного механизма превращения.

В главу 2 включены вопросы, связанные с методами наблюдения доменной структуры и взаимосвязи металлографической и магнитной доменной структур.

Необходимость главы 3, посвященной структурообразованию при закалке из жидкого состояния, очевидна при наличии специальности «Наноматериалы» и специализации «Аморфные и микрокристаллические сплавы» в рамках специальностей «Физика металлов» и «Физико-химия процессов и материалов».

По мнению авторов, описанию процессов роста зерна при нагреве должно предшествовать рассмотрение современных представлений о структуре границы зерна с позиции модели решеток ее узлов, поэтому в главе 4 приведено описание решеток совмещенных узлов (PCY) и кратко представлены свойства общих и специальных границ.

В главе 5 при изучении структурообразования в процессе распада пересыщенных твердых растворов рассмотрена возможность реализации двух путей распада: по спинодальному механизму и по пути образования и роста зародышей второй фазы. Приведены термодинамические особенности спинодального распада.

1. ПОЛИМОРФНОЕ (АЛЛОТРОПИЧЕСКОЕ) ПРЕВРАЩЕНИЕ

1.1. Определение

Полиморфизм (от греч. polymorphos – многообразный, многоформный) – способность некоторых веществ существовать в состояниях с различной атомно-кристаллической структурой. Каждое из таких состояний, носящее название полиморфной модификации, устойчиво при определенных внешних условиях (температуре, давлении, магнитных, электрических полях и т.п.).

Впервые полиморфизм был обнаружен в 1822 г. немецким ученым Э. Мечерлихом.

Термин «аллотропия» чаще применяется для обозначения изменений кристаллической структуры химических элементов. Таким образом, полиморфизм – более широкое понятие.

Следует различать полиморфизм и политипизм, который наблюдается в некоторых кристаллах со слоистой структурой. Политипные модификации построены из одинаковых слоев или слоистых «пакетов» атомов и различаются способом, периодичностью наложения таких пакетов и, как следствие этого, составом.

1.2. Причины полиморфизма

Устойчивость той или иной кристаллической модификации определяется силами связи между атомами, амплитудой и частотой их колебаний, которые обусловлены особенностями строения и энергетическим состоянием атомов. При определенных внешних условиях устойчива та кристаллическая модификация, которая обладает меньшей свободной энергией. При этом не обязательно, что стабильной модификацией будет кристаллическая решетка с наиболее плотной упаковкой атомов.

Для прогнозирования полиморфного превращения и структуры, которая в результате него возникает, необходим расчет потенциальной энергии взаимодействия атомов с учетом ее зависимости от межатомных расстояний. При этом энергия должна включать взаимодействие как между ионами, так и между электронами. Кроме того, необходим расчет кинетической энергии атомов, связанной с их колебательным спектром.

Хорошо оправдал себя экспериментальный подход к вопросу о прогнозе стабильных кристаллических структур, предложенный К. Зинером и заключающийся в анализе изменения свободной энергии с температурой для возможных кристаллических модификаций.

При нагреве кристаллического тела, имеющего теплоемкость C_p , от температуры T до $T + dT$ происходит увеличение его теплосодержания $dQ = C_p dT$, которое расходуется на изменение внутренней энергии $dE = dQ = C_p dT$.

С ростом температуры происходит также увеличение энтропии $dE = dQ / T = C_p dT / T$.

Изменение свободной энергии F при изменении температуры выражается следующим образом:

$$dF = dE - TdS + SdT. \quad (1.1)$$

После подстановки выражений для dE и dS получаем

$$dF = C_p dT - T \frac{C_p dT}{T} - SdT = -SdT, \quad (1.2)$$

где S – энтропия при температуре T .

Свободная энергия при этой температуре $F = F_0 - \int_0^T SdT$. Учитывая, что при $T = 0$ К внутренняя энергия $E = F_0$, а энтропия S при этой же температуре равна интегралу $\int_0^T \frac{C_p dT}{T}$, получаем следующее выражение для свободной энергии при температуре T :

$$F = E - \int_0^T dT \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.3)$$

Из уравнения (1.2) следует, что свободная энергия тела будет тем интенсивнее убывать с ростом температуры, чем больше его удельная теплоемкость. Таким образом, из двух кристаллических модификаций стабильной при низких температурах будет та, которая обладает меньшей внутренней энергией. Следует учитывать, что при нагреве на достаточно высокие температуры модификация с большей теплоемкостью становится стабильной, так как при большой теплоемкости будет наблюдаться более интенсивное падение свободной энергии с ростом температуры.