

Лекція 4.

ТЕОРІЯ СПЛАВІВ. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ. ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. АТОМНО-КРИСТАЛІЧНА БУДОВА МЕТАЛІВ. ДЕФЕКТИ ВНУТРІШНЬОЇ БУДОВИ МЕТАЛІВ. ПРОЦЕСИ ПЛАВЛЕННЯ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ МЕТАЛІВ. ОСНОВНІ ТИПИ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ В СПЛАВАХ.

1. Визначення поняття „Сплав”, „Компонент”, „Фаза”.
2. Класифікація металів
3. Атомно-кристалічна будова металів.
4. Дефекти кристалічної будови металів
5. Тверді розчини.
6. Закономірності охолодження металів та сплавів.

1. Визначення поняття „Сплав”, „Компонент”, „Фаза”.

Сплав - це речовина, яку одержують поєднанням (сплавленням, спіканням, електролізом та інше) двох або більше елементів.

Система - це сукупність металів або металевих сплавів, обраних для спостереження впливу на них певних факторів (температури, тиску, концентрації). Систему називають рівноважною, якщо перетворення в ній при нагріванні та охолодженні відбуваються зворотно, а рівноважні умови досягаються за незначних ступенів перегрівання чи переохолодження.

Компонент - незалежна складова частина системи (сплаву). Компонентами можуть бути чисті метали (елементи) або хімічні сполуки, які утворюють сплав. Отже, чисті метали - це однокомпонентні системи, сплави з двох елементів - двокомпонентні системи і т. д.

Фаза - це хімічно однорідна частина системи, відокремлена від інших частин (фаз) поверхнею розділу. У сплавах фазами можуть бути чисті метали, рідкі або тверді розчини, хімічні сполуки. Фази відрізняються одна від одної за агрегатним станом, хімічним складом, типом кристалічної ґратки.

На початок

2. Класифікація металів

Метали це хімічно прості речовини, які мають особливий металевий блиск, високу пластичність, електро- та теплопровідність.

За загальною і найбільш поширеною класифікацією метали поділяють на дві групи: чорні і кольорові.

Чорні метали мають темно-сірий колір, більш високі температури плавлення, значну твердість і щільність, здатні до поліморфних перетворень (крім Ni). За класифікацією О.П. Гуляєва серед них розрізняють:

- залізні - Fe, Co, Ni, Mn;

- тугоплавкі – температура плавлення яких вища за температуру плавлення заліза (понад 1539 °C) - W, Ta, Mo, Re, Nb, Ti, V, Cr;
- уранові (актиніди) – U, Th, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf та ін.;
- рідкісноземельні (РЗМ) – La, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd та ін.;
- лужноземельні – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

Для *кольорових* металів характерні забарвлення (червоне, жовте, біле), висока пластичність, низька твердість, відносно низька температура плавлення. Серед кольорових металів розрізняють:

- легкі - Be, Mg, Al;
- благородні - Ag, Au, Pt та метали платинової групи - Pd, Ir, Os, Ru, Rh і напівблагородна мідь (Cu);
- легкоплавкі - Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, Tl, Sb;
- елементи з послабленими металевими властивостями - Ga, Ge.

На відміну від неметалів, в яких зовнішні оболонки атомів містять значну кількість електронів (6-8) , зовнішні електронні оболонки металів містять невелику (2 – 3) кількість електронів, які мають недостатній зв'язок із ядром. Тому атоми металів досить легко втрачають зовнішні електрони при хімічних реакціях з неметалами і перетворюються на позитивно заряджені іони. Вільні (валентні) електрони легко переміщуються в усіх напрямках між утвореними позитивно зарядженими іонами, нагадуючи рух частинок газу ("електронний газ").

Типи зв'язків у речовинах. Типи зв'язків між елементарними частинками в твердому тілі визначаються електронною будовою атомів, які взаємодіють між собою, що істотно впливає на властивості матеріалів. Розрізняють іонний, ковалентний і металевий зв'язки.

Іонний зв'язок виникає між різнорідними атомами, наприклад натрію і хлору, один з яких віддає свій валентний електрон і перетворюється у позитивно заряджений іон (Na^+), а інший приймає електрон і стає негативно зарядженим іоном (Cl^-). Отже, іонний зв'язок обумовлюється електростатичною взаємодією протилежно заряджених іонів. Такий зв'язок типовий для неорганічних сполук.

Ковалентний зв'язок створюється за рахунок об'єднання валентних електронів сусідніх атомів у одному енергетичному рівні (зовнішній орбіті). Об'єднані електрони належать водночас обом атомам і перебувають на спільній орбіті. Ці електрони мають протилежно скеровані спіни (напрямки обертання навколо вісі електронів) і взаємодіють як два електромагніти. Ковалентний зв'язок утворюють як однорідні атоми (кремній, вуглець в кристалічній ґратці алмазу), так і різнорідні (залізо - вуглець у хімічній сполуці Fe_3C , алюміній - азот у хімічній сполуці AlN). Ковалентний зв'язок дуже міцний. Багато кристалів з таким зв'язком відзначаються високою температурою плавлення, значною твердістю (карбіди, нітриди) і суттєвою зносостійкістю.

Металевий зв'язок реалізується за рахунок електростатичної взаємодії між позитивно зарядженими іонами та негативно зарядженими вільними

електронами. Якщо створити у металі різницю потенціалів, рух електронів набуде певного напрямку і виникне електричний струм. Наявністю вільних (колективізованих) електронів пояснюють існування спільних для всіх металів властивостей (пластичність, непрозорість, блиск, високі електро- і теплопровідність), а їх кількістю - різний ступінь "металевості" окремих металів.

[на початок](#)

3. Атомно-кристалічна будова металів.

Властивості металів зумовлює як атомна будова, так і структура. Під *структурою* розуміють взаємне розташування атомів (іонів) у речовині. Залежно від будови та упорядкованості розташування атомів тверді тіла поділяють на *аморфні* і *кристалічні*.

Аморфні матеріали характеризуються хаотичним розташуванням атомів у просторі. Тому, зберігаючи постійну форму, вони не мають певних температур плавлення та кристалізації. Залежно від зовнішніх умов їхні властивості змінюються поступово.

Кристалічна будова характеризується закономірним, геометрично правильним розташуванням атомів (іонів) у просторі. Атоми (іони) металу перебувають на такій регулярній відстані між собою, при якій енергія взаємодії позитивно і негативно заряджених частинок мінімальна. Якщо через центри атомів кристалу провести лінії, то отримаємо просторову ґратку, а якщо через ряди атомів провести площини, то утвориться безліч однакових елементарних геометричних фігур. Найменший об'єм, що дає уявлення про будову всього кристалу називається *елементарною кристалічною ґраткою* (рис. 1).

Типи кристалічних ґраток та їх основні параметри. Просторове розташування атомів у кристалічному тілі залежить від природи металу, характеру міжатомних зв'язків, температури, тиску. Прагнення атомів до найбільш щільного розміщення призводить до значної кількості комбінацій їхнього взаєморозташування. Серед промислових металів найпоширенішим є утворення трьох основних типів кристалічних ґраток: об'ємноцентрованої кубічної (ОЦК), гранецентрованої кубічної (ГЦК) і гексагональної щільного пакування (ГЦП) (рис. 1).

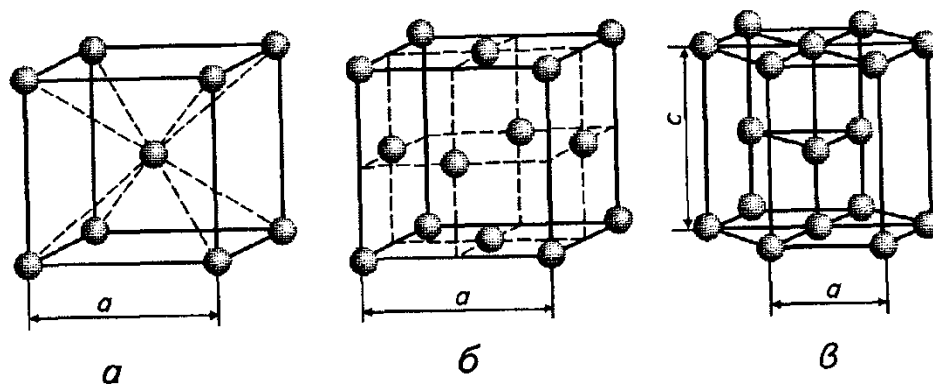


Рис. 1. Елементарні кристалічні ґратки металів:

a - об'ємноцентрована кубічна (ОЦК); *б* - гранецентрована кубічна (ГЦК); *в* - гексагональна щільного пакування (ГЦП)

У об'ємноцентрованій кубічній ґратці (рис. 1, *a*) атоми розташовані у вершинах куба і один атом у центрі куба. Таку кристалічну ґратку мають Р, К, Na, Li, Ti_β, Zr_β, Ta, W, V, Fe_α, Cr, Nb, Ba та інші метали.

У гранецентрованій кубічній ґратці атоми розташовані у вершинах куба і в центрі кожної грані (рис. 1, *б*). Кристалічну ґратку такого типу мають: Ca_α, Ce, Sr_α, Th, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Ir, Fe_γ, Cu та інші метали.

Гексагональну ґратку щільного пакування мають Mg, Ti_α, Cd, Re, Os, Ru, Zn, Co_β, Be, Ca_β та інші метали. Атоми у ГЦП-ґратці розташовані у вершинах і центрі шестигранних основ призми та три атоми - у середній площині призми (рис. 1, *в*).

Основні параметри кристалічних ґраток наступні:

- *період або параметр ґратки* дорівнює довжині ребра ґратки у напрямі головних осей кристалічної ґратки;
- *координатійне число* (К) характеризує щільність пакування ґратки, визначає кількість найближчих і рівновіддалених атомів у певній кристалічній ґратці;
- *базис* це кількість атомів (іонів), що належать до однієї ґратки;
- *атомний радіус* це половина відстані між центрами найближчих атомів у кристалічній ґратці певної кристалічної системи;
- *коефіцієнт компактності* це відношення об'єму, що займають атоми (іони), до всього об'єму ґратки даного типу.

Для характеристики просторової орієнтації кристалічної ґратки використовують також індекси площин та напрямків індекси Міллера (рис. 2).

Площини позначають цифрами у круглих дужках, наприклад (100). Сукупності аналогічних площин позначають цифрами у фігурних дужках, наприклад {100}. При позначенні напрямків використовують прямокутні дужки, наприклад [100].

[на початок](#)

4. Дефекти кристалічної будови металів

Реальні полікристалічні метали завжди мають дефекти (недосконалості) кристалічної будови. Дефекти будови кристалічної ґратки за геометричними ознаками поділяють на: точкові (нульвимірні); лінійні (одновимірні); поверхневі (двовимірні); об'ємні дефекти.

До *точкових дефектів* (невеликі розміри у трьох вимірах) належать міжвузлові атоми та вакансії.

Міжвузлові атоми це атоми, що вийшли з вузлів кристалічної ґратки і зайняли місця у міжвузлах (рис. 3, а).

Вакансія - це вузли кристалічної ґратки, в яких атоми відсутні (рис. 3, б). На вільне місце у ґратці може переміщуватись інший атом, залишаючи нове вакантне місце, що сприяє перерозподілу атомів.

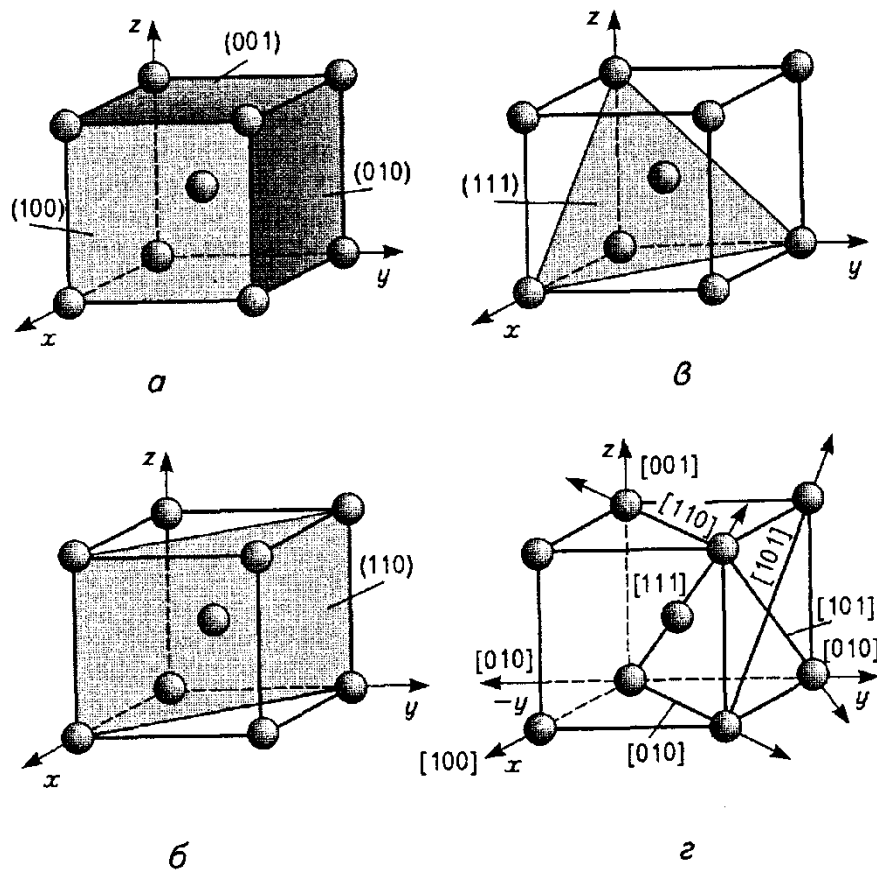


Рис. 2. Індеси кристалографічних площин (а - в) і напрямків (г) в об'ємноцентрованій кубічній ґратці (ОЦК)

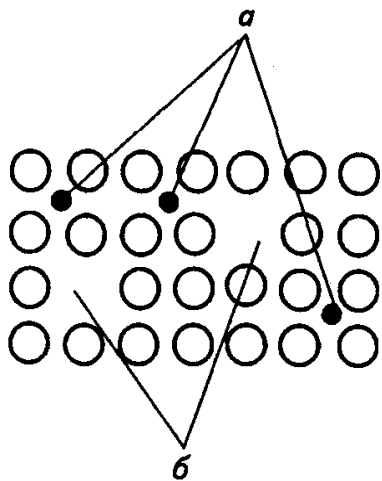


Рис. 3. Точкові дефекти у кристалічній ґратці:
а - міжвузлові атоми;
б - вакансії

Кількість вакансій при кімнатній температурі порівняно із загальною кількістю атомів незначна (приблизно одна вакансія на 10^{18} атомів), але дуже зростає при підвищенні температури. Так, при температурі, що майже дорівнює температурі плавлення, одна вакансія припадає вже на 10^4 атомів металу.

До *лінійних дефектів* належать такі, що мають невеликі розміри у двох вимірах і значну протяжність у третьому. Це може бути низка вакансій або міжвузлових атомів. Особливим і найважливішим видом лінійної недосконалості є *крайові і гвинтові дислокації* (рис. 4).

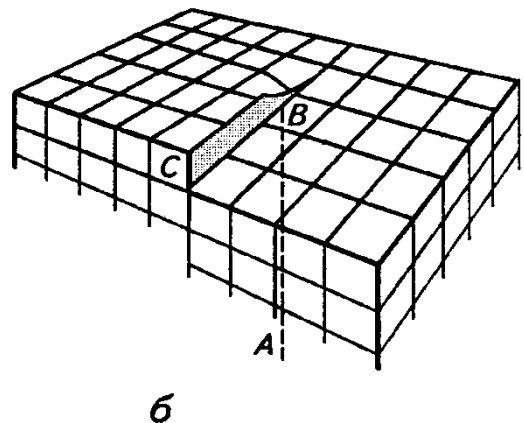
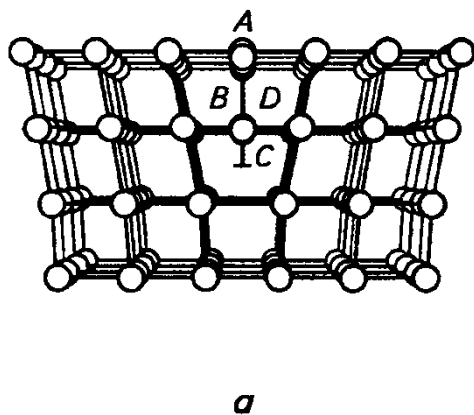


Рис. 4. Схеми крайової (а) та гвинтової (б) дислокацій у кристалічній ґратці металу

Крайова дислокація (рис. 4, а) це локалізоване викривлення кристалічної ґратки внаслідок присутності в ній "зайвої" напівплощини (екстра-площини). Край цієї площини утворює дефект ґратки — лінійну (крайову) дислокацію, біля якої виникають пружні викривлення ґратки і відбувається зміщення атомів відносно їх нормальних положень при невеликому дотичному напруженні. У цьому випадку екстраплощина шляхом незначного зміщення при пластичній деформації у повну площину кристалу, а функції екстраплощини будуть передані сусідній площині.

Порушення порядку розташування атомів може призвести до утворення іншого виду дефекту - *гвинтової дислокації* (рис. 4, б). У цьому випадку кристал можна уявити як такий, що складається з однієї атомної площини, закрученої у вигляді гвинтової поверхні. Енергію викривлення ґратки характеризує так званий вектор Бюргерса, з величиною якого пов'язують здатність дислокації до переміщення.

Реальний металевий кристал містить не лише атомно-кристалічні дефекти (вакансії, дислокації), а й структурні недосконалості (блоки, фрагменти, субзерна).

Полікристал складається з великої кількості зерен, кристалічні ґратки яких розорієнтовані (за кристалографічними напрямками) на кути до кількох десятків градусів. Тому границі між зернами називають великокутовими. Кожне зерно складається з окремих фрагментів — субзерен, розорієнтованих один від одного на один або кілька градусів. Границі між ними називають малокутовими. Субзерна у свою чергу складаються немовби з мозаїки окремих блоків розміром 1000 - 100 000 Å, кристалографічні площини яких розорієнтовані на невеликий кут — менше 1°.

Поверхневі дефекти незначні за розмірами лише в одному вимірюванні - це поверхні розділу між окремими зернами або субзернами у полікристалічному металі.

До *об'ємних дефектів* належать скупчення точкових дефектів, що утворюють пори, а також вкраплення іншої фази.

[на початок](#)

5. Тверді розчини.

Структура і властивості сплавів значною мірою відрізняються від структури і властивостей елементів, що їх утворюють. Сплав, отриманий переважно з металів, який має металеві властивості, називають *металевим сплавом*. Порівняно з чистими металами сплави мають кращий комплекс механічних, фізичних і технологічних властивостей.

У розплаві всі компоненти сплаву знаходяться в атомарному стані, утворюючи рідкий однорідний розчин із статистично однаковим хімічним складом. Під час кристалізації атоми компонентів розташовуються у певному порядку, утворюючи кристалічну речовину — сплав. Можливо утворення *механічної суміші* компонентів, *хімічних сполук і твердих розчинів*.

У разі формування *механічної суміші* компонентів сплаву атоми кожного з компонентів утворюють власні кристалічні ґратки, тобто кожний елемент кристалізується самостійно. Механічну суміш, яку утворюють два компоненти, що нездатні взаєморозчинюватись або утворювати хімічну сполуку при кристалізації з рідкого стану, називають *евтектикою*. Структура сплавів такого типу (Sn - Zn, Sb - Pb) неоднорідна (гетерогенна). Властивості таких сплавів будуть усередненими, виходячи з рівня властивостей компонентів та їхнього кількісного вмісту у сплаві.

Утворення хімічної сполуки при кристалізації зумовлено здатністю різnorідних атомів (які значною мірою відрізняються за будовою і властивостями) об'єднуватись у певній пропорції, утворюючи новий тип кристалічної ґратки, що відрізняється від ґраток компонентів сплаву. При цьому утворюється речовина з новими властивостями, для якої характерно: чітке співвідношення кількості атомів елементів, що її утворюють A_nB_m

(наприклад, Fe_3C , Fe_2O_3); наявність власного типу кристалічної ґратки; певна (постійна) температура плавлення; суттєва відмінність у властивостях порівняно з вихідними елементами; стрибкоподібна зміна властивостей при зміні хімічного складу (сингулярність).

При утворенні *твердого розчину* один з елементів зберігає власну кристалічну ґратку (розчинник), а інший у вигляді окремих атомів розподіляється у його кристалічній ґратці. Залежно від характеру їх розміщення в ґратці розчинника розрізняють тверді розчини заміщення й тверді розчини втілення (рис. 5).

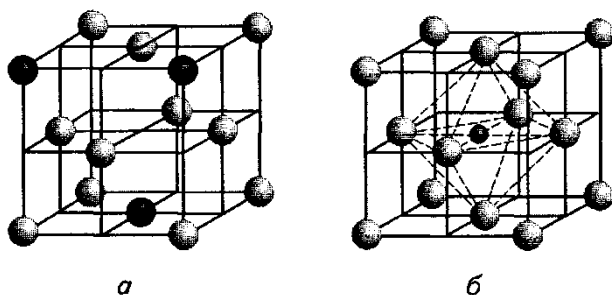


Рис. 5. Схема розташування атомів у твердих розчинах заміщення (а) та втілення (б). о - атоми розчинника; • - атоми розчинюваного елемента

Утворення відповідного виду твердого розчину пов'язане з типом кристалічної ґратки та співвідношенням атомних радіусів компонентів.

При утворенні *твердих розчинів заміщення* атоми компонента, що розчиняється, заміщують частину атомів розчинника у вузлах його кристалічної ґратки. Коли компоненти заміщують один одного у ґратках у будь-яких

кількісних співвідношеннях, то утворюється безперервна низка твердих розчинів. Таку необмежену розчинність (здатність утворювати тверді розчини при будь-яких пропорціях компонентів) мають лише метали з кристалічною ґраткою одного типу за умови, що параметри їх кристалічних ґраток відрізняються не більше як на 8-15 процентів.

Необмежену розчинність мають Cu і Ni ; Fe і Ni ; Fe і Cr ; Fe і Co ; Co і Ni ; As і Sb ; Au і Ag ; Au і Cu ; Bi і Sb .

Елементи з кристалічними ґратками різного типу, якщо їх атоми близькі за розмірами, можуть розчинюватись один в одному обмежено. Чим більша різниця в розмірах атомів компонентів, тим менше вони розчинюються у твердому стані.

Обмежена розчинність компонентів характерна також при утворенні ними *твердих розчинів втілення*, тобто таких, коли атоми розчинених компонентів розташовуються (втілюються) у міжвузельних об'ємах метала-розчинника. При цьому атоми розмішуються не в будь-якому міжвузлі, а лише в тих, де для них достатньо вільного об'єму. Ці порожнини малі за розміром, у них можуть розміститись елементи, атоми яких мають відповідні невеликі розміри (водень, азот, вуглець, бор). Вміст їх у твердому розчині втілення не перевищує 1-2 %. Тобто такі сплави є твердими розчинами з обмеженою розчинністю компонентів.

Утворення твердих розчинів (заміщення, втілення) супроводжується зміною параметрів кристалічної ґратки метала-розчинника залежно від співвідношення розмірів атомів компонентів і відповідним зміцненням сплаву. Зміцнення пропорційне відносній зміні параметра ґратки, причому зменшення параметра призводить до більш суттєвого зміцнення, ніж його збільшення.

[На початок](#)

6. Закономірності охолодження металів та сплавів.

Діаграми стану сплавів це геометричне місце критичних точок (температур) нанесених на графіку в координатах температура - вміст компонентів. Критичними точками (температурами) називають температури при яких відбувається зміна або руйнування кристалічних ґраток. Наприклад, температури фазових перетворень, плавлення та кристалізації.

Діаграми графічно показують залежність стану сплавів від концентрації та температури і дозволяють визначити температури фазових перетворень в залежності від хімічного складу сплавів.

Для побудови діаграм стану необхідно знати критичні температури сплаву. Визначають їх на основі аналізу процесів охолодження або нагрівання сплаву, які графічно зображають у координатах "температура - час".

Закономірності фазових перетворень залежать від структури сплавів (рис. 6). Наприклад, при охолодженні аморфного тіла його температура безперервно знижується. Це означає, що при переході аморфного тіла з рідкого стану в твердий температура плавлення не фіксується (рис. 6, крива а).

Кристалічні речовини (метали, сплави) мають певну фіксовану температуру плавлення (при нагріванні) та кристалізації (при охолодженні). Кристалізація чистих металів (рис. 6, б) відбувається за

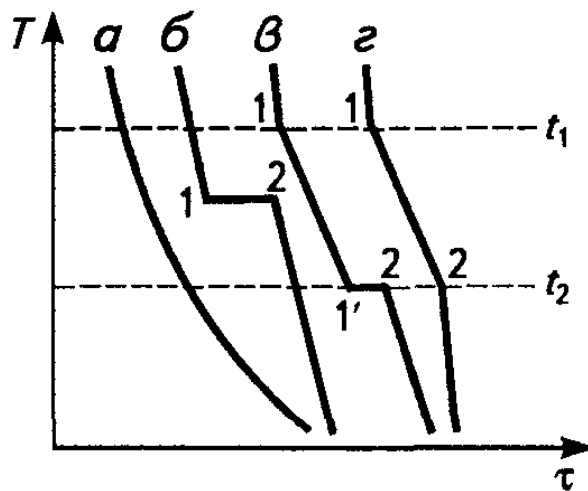


Рис. 6. Графіки охолодження при твердінні аморфного тіла (а), чистого металу (б), сплаву з евтектикою (в), сплаву з

постійної температури, а сплавів (рис. 6, в, г) - в інтервалі температур. Початок і кінець цього інтервалу температур визначають точки перегину на графіку охолодження, які характеризують зміну швидкості охолодження розплаву (початок і кінець перетворення) і відповідають критичним температурам (точкам) металу або сплаву. Виділення внутрішньої теплоти кристалізації призводить до змен-

утворенням твердого розчину (ϵ): t_1 і t_2 - температури початку і кінця кристалізації сплавів

шення швидкості охолодження сплаву при утворенні твердого розчину (рис. 6, ϵ) або тимчасової зупинки спаду

температури при утворенні механічної суміші або хімічної сполуки (рис. 6, δ).

Температуру початку кристалізації сплаву називають температурою (точкою) *ліквідус* (від лат. liquidus - рідкий), а закінчення кристалізації - *солідус* (від лат. solidus - твердий).

[На початок](#)