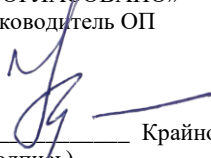




МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
Высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель ОП


Крайнова Г. С..
(подпись)
« 15 » сентября 2017 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Заведующий кафедрой
физики низкоразмерных структур


Саранин А. А.
(подпись)
« 15 » сентября 2017 г.



РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
Синтез и свойства наноструктурированных материалов
Направление подготовки 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника

Форма подготовки очная

курс 4 семестр 8
лекции 40 час.
практические занятия - 40 час.
лабораторные работы - 0 час.
в том числе с использованием МАО лек. /пр. 20/ лр. ___ час.
всего часов аудиторной нагрузки 80 час.
в том числе с использованием МАО 20 час.
самостоятельная работа 64 час.
в том числе на подготовку к экзамену 27 час.
контрольные работы 8 семестр
курсовая работа / курсовой проект не предусмотрены
зачет не предусмотрен
экзамен 8 семестр

Рабочая программа составлена в соответствии с требованиями образовательного стандарта, самостоятельно устанавливаемого ДВФУ, утвержденного приказом ректора от 18.02.2016 № 12-13-235 .

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры физики низкоразмерных структур, протокол № 1 от « 15 » сентября 2017 г.

Заведующий кафедрой Саранин А.А.

Составитель: к.ф.-м.н., профессор Крайнова Г. С.

Оборотная сторона титульного листа РПУД

I. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от «_____» _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____ Саранин А. А.
(подпись) (И.О. Фамилия)

II. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от «_____» _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____ Саранин А. А.
(подпись) (И.О. Фамилия)

ABSTRACT

Bachelor's degree in 11.03.04 Electronics and nanoelectronics

Course title: Synthesis and properties of nanostructured materials

Basic part of Block, 4 credits

Instructor: G. S. Kraynova, Cand. of Phys. and math., Docent, Professor
Department of physics of low-dimensional structures. School of Natural Sciences of
Far Eastern Federal University.

At the beginning of the course a student should be able to:

GPC-1 - the ability to provide adequate current level of knowledge in the scientific picture of the world based on the knowledge of the basic provisions, laws and methods of natural Sciences and mathematics.

Learning outcomes:

PC-1 - the ability to build simple physical and mathematical models of devices, circuits, devices and systems electronics and nanoelectronics for various applications, and use standard software in their computer simulation;

PC-3 - readiness to analyze and organize research results, make presentations in the form of scientific reports, publications, presentations.

Course description:

The discipline "Synthesis and properties of nanostructured materials" is aimed at studying the laws and mechanisms of formation of metallic, semiconductor, dielectric and other phases in equilibrium and nonequilibrium conditions on the basis of crystal chemical, thermodynamic representations and sets the task of forming knowledge and skills in the creation of nanomaterials with desired properties and management of the latter by influencing the chemical composition, phase and structural state of materials. As a result of the development of the discipline, the student should be able to choose materials for structures for their intended purpose and operating conditions; conduct research and testing of materials; know the classification

and methods of obtaining nanomaterials, classification of materials, metals, alloys of their application.

Main course literature:

1. Sapunov S. V. materials Science: textbook // SPb. : Deer, 2015. – 208 p.
<https://e.lanbook.com/book/56171>
2. Yu. A. Baikov. V. M. Kuznetsov. Condensed matter physics // M.: Binom. Knowledge laboratory, 2011, 294 p.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:668131&theme=FEFU>
3. Surface physics. Theoretical models and experimental methods / M. V. Mamonova, V. V. Prudnikov, I. A. Prudnikova. M., Fizmatlit, 2011. – 400 p.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:663084&theme=FEFU>
4. G. M. Volkov. Bulk nanomaterials : textbook // M.: KnoRus, 2011. - 168 p.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:298321&theme=FEFU>
5. Y. A. Strelakov, N. Tenyakova. Solid state physics: Textbook // M.: ICRIOR: SIC Infra-M, 2013. - 307 p.
<http://znanium.com/catalog/product/363421>
6. Gusev, A. I. Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology: textbook // M.: Fizmatlit, 2009. – 416 p.
<https://e.lanbook.com/book/2173>

Form of final knowledge control: exam.

АННОТАЦИЯ

Учебная дисциплина «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» разработана для студентов 4 курса бакалавриата по направлению подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника в соответствии с требованиями ОС ВО ДВФУ по данному направлению.

Общая трудоемкость освоения дисциплины составляет 4 ЗЕ (144 часа). Учебным планом предусмотрены лекции (40 часов), практические занятия (40 часов), самостоятельная работа студента (64 часа, в том числе на подготовку к экзамену 27 часов). Дисциплина «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» входит в вариативную часть цикла дисциплин образовательной программы дисциплин по выбору, реализуется на 4 курсе, в 8 семестре.

Цель курса - изучение закономерностей и механизмов образования металлических, полупроводниковых, диэлектрических, магнитных и др. фаз в равновесных и неравновесных условиях на основе кристаллохимических, термодинамических подходов, формирование у студентов современных физико-химических представлений о приемах и методах, применяемых при проектировании, синтезе и изучении наноматериалов. Данные знания необходимы при проектировании наноструктурированных материалов с новыми физико-химическими свойствами.

Задачами изучения дисциплины «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» являются:

- приобретение знаний в области процессов синтеза наноматериалов;
- приобретение навыков решения материаловедческих задач;
- формирование научно-обоснованного подхода к изучению свойств наноматериалов и наноструктур;
- формирование научно обоснованного подхода к разработке процессов получения наноструктурированных материалов

Изучение дисциплины «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» базируется на следующих межпредметных связях: необходимо

знание термодинамики и статистической физики, электродинамики, квантовой механики и избранных вопросов по физической кинетике. Так же предполагается знание разделов математического анализа, линейной алгебры и геометрии. Требуется привлечение специальных методов математики, и собственно, курсов специальности. Курс «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» тесно связан с рядом профильных дисциплин электроники и наноэлектроники.

Дисциплина направлена на формирование профессиональных компетенций выпускника.

Для успешного изучения дисциплины «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» у обучающихся должны быть сформированы следующие общепрофессиональные и профессиональные компетенции:

ОПК-1, способность представлять адекватную современному уровню знаний научную картину мира на основе знания основных положений, законов и методов естественных наук и математики;

ОПК-2, способность выявлять естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности, привлекать для их решения соответствующий физико-математический аппарат;

ОПК-5, способность использовать основные приемы обработки и представления экспериментальных данных;

ОПК-6, способность осуществлять поиск, хранение, обработку и анализ информации из различных источников и баз данных, представлять ее в требуемом формате с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий;

ПК-2, способность аргументировано выбирать и реализовывать на практике эффективную методику экспериментального исследования параметров и характеристик приборов, схем, устройств и установок электроники и наноэлектроники различного функционального назначения.

В результате изучения данной дисциплины у обучающихся формируются следующие элементы компетенций:

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
ПК-1, способность строить простейшие физические и математические модели приборов, схем, устройств и установок электроники и нанoeлектроники различного функционального назначения, а также использовать стандартные программные средства их компьютерного моделирования	Знает	кристаллохимические и термодинамические принципы процессов синтеза наноматериалов
	Умеет	анализировать способы построения, синтеза и методов получения наноструктурированных материалов с последующим описанием их свойств и дальнейшего применения
	Владеет	кристаллохимическими и термодинамическими принципами процесса синтеза наноматериалов, методом получения наноструктурированных материалов навыками решения материаловедческих задач
ПК-3, готовность анализировать и систематизировать результаты исследований, представлять материалы в виде научных отчетов, публикаций, презентаций	Знает	основы синтеза наноматериалов и принципы решения материаловедческих задач
	Умеет	применять научно-обоснованный подход к синтезу наноматериалов и наноструктур и изучению их свойств
	Владеет	научно-обоснованным подходом к разработке процессов получения наноматериалов, к изучению их свойств, влиянию методов получения на модификацию структуры и свойств наноматериалов

Для формирования вышеуказанных компетенций в рамках дисциплины «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» применяются следующие методы активного/ интерактивного обучения:

- лекция пресс-конференция
- коллективная мыслительная деятельность
- проблемная ситуация.

А также индивидуальные методы активного обучения:

- выполнение практических задач.

I. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА (40 ЧАСОВ)

1. Введение (2 час)

Предмет материаловедения. Методы исследования атомной и фазовой структуры материалов. Основные задачи и проблемы материаловедения.

2. Термодинамика гетерогенных систем 4 часа)

Первое и второе начала термодинамики. Элементы теории диссипативных структур. Основные термодинамические потенциалы и условия равновесия для них. Химический потенциал. Правило фаз Гиббса. Фазовые переходы I рода, уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Фазовые переходы II рода, уравнения Эренфеста. Равновесные и метастабильные состояния.

Двухкомпонентные системы конденсированного типа. Энтропия смешения. Растворимость.

3. Диаграммы состояния и методы их построения (16 часов)

Теория твердых растворов. Твердые растворы внедрения, замещения, вычитания. Примеры твердых растворов. Закон Вегарда, правила Юм-Розери. Упорядоченные твердые растворы (сверхструктуры).

Электронные соединения. Фазы внедрения. Принцип плотной упаковки и его реализация в структурах интерметаллических соединений. Металлические соединения типа σ -FeCr и родственные им фазы. Некоторые интерметаллические соединения при простых стехиометрических (атомных) соотношениях.

Системы с неограниченной растворимостью компонент в жидком и твердом состояниях. Правило отрезков.

Диаграммы состояния систем с точками экстремума на кривых ликвидуса и солидуса. Правило Ван-дер-Ваальса.

Диаграммы состояния систем с бинодальной кривой. Диаграммы состояния систем с упорядоченными твердыми растворами.

Граничные растворы на основе компонентов. Системы с ограниченной растворимостью компонент в твердом состоянии.

Построение диаграмм состояния эвтектического и перитектического типов. Кристаллизация сплавов в точке эвтектики и перитектики. Нонвариантные превращения в бинарных системах. Диаграммы состояния с ретроградной кривой солидуса.

Системы с промежуточными фазами. Диаграммы состояний с образованием химического соединения. Диаграммы состояния систем с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами.

Распад пересыщенных твердых растворов, системы с превращением в твердом состоянии: эвтектоидная, перитектоидная нонвариантные реакции; аллотропия металлов, превращения типа беспорядок – порядок. Кататектическая нонвариантная реакция.

Диаграммы состояния систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии: монотектическая, синтектическая нонвариантные реакции.

Фазовая диаграмма железо-цементит.

Трехкомпонентные и многокомпонентные системы.

4. Структура расплавов и кристаллизация (6 часа)

Структура расплавленных металлов. Характеристики тел в твердом и жидком состояниях: прочность, теплоемкость, спектр тепловых колебаний атомов, электрическое сопротивление и т.д. Дальний и ближний порядок.

Основные положения общей теории образования фаз. Гомогенная кристаллизация. Гетерогенное зародышеобразование. Атомная теория роста кристаллов: формы роста, анизотропия роста.

Стабильные и метастабильные кривые свободной энергии. Непрерывные превращения, спинодальный распад.

5. Методы выращивания кристаллов (4 часа)

Морфология поверхности раздела кристалла. Слоистая структура, образование ячеистой структуры. Дендритный рост.

Механизмы и кинетика роста тонких пленок. Два механизма конденсации тонких пленок. Формы роста вакуумных конденсатов на изотропных подложках. Коалесценция, текстура коалесценции. Коагуляция.

Особенности структуры и свойств эпитаксиальных слоев.

6. Дефектообразование в кристаллах и пленках (2 час)

Основные дефекты в кристаллах: нульмерные, одномерные, линейные, трехмерные. Дефекты в жидких кристаллах.

Особенности дефектных систем в тонких пленках.

7. Пластическая деформация и термическая обработка металлов и полупроводников (2 час)

Возврат и полигонизация. Понятие рекристаллизационного отжига. Первичная и вторичная рекристаллизация. Холодная и горячая деформации. Модифицирование свойств материалов с помощью лазерного, ионного, электронного и других видов облучений.

8. Аморфные материалы и металлические стекла (4 часа)

Особенности строения аморфных слоев. Структурообразование при сверхбыстром охлаждении расплавов и свойства сплавов.

Методы достижения аморфного состояния металлических сплавов; факторы, влияющие на склонность сплавов к аморфизации. Анализ стеклования металлов с позиций неравновесной динамики. Самоорганизация микрокристаллических и нанокристаллических структур. Свойства аморфных, микрокристаллических и нанокристаллических сплавов.

II. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА (40 ЧАСОВ)

Практические занятия (40 часов)

1. Построение фазовых диаграмм бинарных систем термическим методом (2 часа).
2. Качественный и количественный анализ сплавов с эвтектическим и перитектическим неинвариантными превращениями по диаграммам состояния и микроструктуре (2 часа).
3. Анализ диаграммы состояния двойных систем. Виды фаз (2 часов).
4. Понятие о сплаве, компоненте, фазе, системе. Правило фаз и его использование при изучении сплавов. Возможные случаи равновесия для двухкомпонентных систем. Понятие о гетерогенных структурах. Химическое взаимодействие компонентов, типы химических соединений. Свойства гетерогенных структур, твердых растворов, химических соединений. Применение правила фаз и правила отрезков при изучении превращений в сплавах по диаграмме состояния (4 часа).
5. Сущность процесса кристаллизации и термодинамические условия, способствующие образованию кристаллов. Кривые охлаждения при кристаллизации, их построение. Образование центров кристаллизации и рост кристаллов. Факторы, влияющие на размер и форму зерна. Закономерности процессов кристаллизации и структурообразования металлов и сплавов (4 часа).
6. Диаграмма состояния «железо-цементит», основные области, критические точки, фазовые превращения, определение структуры сплавов по диаграмме. Определение по фазовой диаграмме структуры сталей и сплавов (2 часа).
7. Зарождение и рост кристаллов из жидкой фазы (4 часов).
8. Пластическая деформация металлов. Свойства пластически деформированных металлов. Изучение процесса рекристаллизации (4 часа).

9. Зависимость электросопротивления однофазных сплавов от состава (4 часа).
10. Испытания при статических нагрузках на твердость. Определение твердости сплавов по Бринелю. Зависимость микротвердости кристаллов твердого раствора от состава сплава Bi-Sb (4 часа).
11. Определение твердости сплавов по Бринелю. Микротвердость стеклообразных сплавов Se-Te (6 часа).
12. Новые металлические и неметаллические наноматериалы: свойства и области применения (2 часа).

III. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» представлено в Приложении 1, включает в себя:

- характеристику заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению;
- требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы;
- критерии оценки выполнения самостоятельной работы.

IV. КОНТРОЛЬ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ КУРСА

№ п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства	
				текущий контроль	промежуточная аттестация
1	Тема 1 Термодинамика гетерогенных систем	ПК -1, ПК-3	знает	Выполнение практической работы (ПР-5)	экзамен, вопросы 1 - 8
			умеет	Выполнение домашних заданий (ПР-1)	
			владеет	Контрольная работа (ПР-2)	
2	Тема 2. Диаграммы состояния и методы их построения	ПК -1, ПК-3	знает	Выполнение практической работы (ПР-5)	экзамен, вопросы 9-19
			умеет	Выполнение домашних заданий (ПР-1)	
			владеет	Контрольная работа (ПР-2)	
3	Тема 3 Структура расплавов и кристаллизация	ПК -1, ПК-3	знает	Выполнение лабораторной работы (ПР-6)	экзамен, вопросы 20 - 24
			умеет	Выполнение домашних заданий (ПР-1)	
			владеет	Контрольная работа (ПР-2)	
4	Тема 4 Методы выращивания кристаллов	ПК -1, ПК-3	знает	Дискуссия (УО-4)	экзамен, вопросы 25 - 29
			умеет	Выполнение домашних заданий (ПР-3)	
			владеет	Коллоквиум (УО-2)	
5	Тема 5. Пластическая деформация и термическая обработка металлов и полупроводников	ПК -1, ПК-3	знает	Выполнение лабораторной работы	экзамен, вопросы 25-27, 30

				(ПР-6)	
			умеет	Отчет по лабораторной работе (ПР-6)	
			владеет	Собеседование (УО-1)	
6	Тема 6 Аморфные материалы и металлические стекла	ПК -1, ПК-3	знает	Дискуссия (УО-4)	экзамен, вопросы 31-32
			умеет	Выполнение практической работы (ПР-5)	
			владеет	Коллоквиум (УО-2)	

Вопросы и типы заданий к экзамену, типовые контрольные задания, методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений и навыков и (или) опыта деятельности, а также критерии и показатели, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и характеризующие этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, представлены в Приложении 2.

V. СПИСОК УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Основная литература

(электронные и печатные издания)

1. И.И. Павлов, А.Ф. Хохлов. Физика твердого тела. М., Высшая Школа, 2005, 494 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:14758&theme=FEFU>

2. Ю.А. Байков., В.М. Кузнецов. Физика конденсированного состояния // М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011, 294 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:668131&theme=FEFU>

3. [Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы / М. В. Мамонова, В. В. Прудников, И. А. Прудникова. М.,](#)

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:663084&theme=FEFU>

4. Перлин Е.Ю., Вартамян Т.А., Федоров А.В. Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов: Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. - 216 с. <http://window.edu.ru/resource/408/54408>

5. Морозов А.И. Физика твердого тела. Кристаллическая структура. Фононы: Учебное пособие. - М.: МИРЭА, 2006. - 151 с. <http://window.edu.ru/resource/033/47033>

6. Шевченко О.Ю. Основы физики твердого тела: Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. - 76 с. <http://window.edu.ru/resource/613/69613>

Дополнительная литература (печатные и электронные издания)

1. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела // Изд. М.: Мир, 1979. Часть 1, 2.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:67373&theme=FEFU>

2. Рыбкин В.В., Титов В.А., Смирнов С.А. Физика твердого тела: Структура и симметрия твердых тел. Колебания кристаллической решетки. Точечные дефекты. Электроны в твердом теле: Учебное пособие / Иван. гос. хим.-технол. университет. - Иваново, 2001. - 100 с. <http://window.edu.ru/resource/532/69532>
ЭК НБ ДВФУ: <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:31459&theme=FEFU>

3. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела // Изд. М.: Мир, 1978, 792 с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:63726&theme=FEFU>

2. А.А. Абрикосов. Основы теории металлов. М., Физматлит, 2009. – 589 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:288852&theme=FEFU>

3. Задачи по физике твердого тела. Под ред. Г. Дж. Голдсмида//Изд. М.:Наука, 1976, 432 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:669025&theme=FEFU>

4. Дж. Займан. Принципы теории твердого тела // Изд. М.: Мир, 1974, 472 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:57998&theme=FEFU>
5. Дж. Блейкмор. Физика твердого тела // М. : Металлургия, 1988, 608 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:56763&theme=FEFU>
6. А.С. Давыдов. Теория твердого тела. Изд. М.: Наука, 1976, 640 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:61617&theme=FEFU>
7. Р. Уайт, Т. Джебелл. Дальний порядок в твердых телах. Изд. М.: Мир, 1982, 448 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:668967&theme=FEFU>
8. Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел // Изд. М.: Мир, 1967, 492 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:667883&theme=FEFU>

VI. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

В общей трудоемкости дисциплины 144 час. (4 ЗЕ) аудиторные занятия составляют 80 часов, включая лекции (40 часов) и практические занятия (40 часов).

По дисциплине предусмотрена внеаудиторная самостоятельная работа в объеме 37 часов на весь курс дисциплины. Кроме того, в период экзаменационной сессии, планируется 27 часов на подготовку к экзамену.

Расписание аудиторных занятий включает в неделю 8 часов. Рекомендуется учащимся планировать внеаудиторную самостоятельную работу в объеме 3,5 часа в учебную неделю.

Для углубленного изучения теоретического материала курса дисциплины рекомендуются использовать основную и дополнительную литературу, указанную в приведенном выше перечне.

Рекомендованные источники доступны студентам в научной библиотеке (НБ) ДВФУ, а также в электронной библиотечной системе (ЭБС) IPRbooks.

Доступ к системе ЭБС IPRbooks осуществляется на сайте www.iprbookshop.ru под учётными данными вуза (ДВФУ): логин **dvfu**, пароль **249JWmhe**.

Для подготовки к экзаменам определен перечень вопросов, представленный ниже, в материалах фонда оценочных средств дисциплины.

VII. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Образовательный процесс по дисциплине проводится в лекционных аудиториях корпуса L и лаборатории материаловедения и кристаллографии кафедры физики низкоразмерных структур (Кампус ДВФУ) с возможностью использования презентаций. Задания для самостоятельной работы и некоторые главы лекционного курса предоставляются студентам в распечатанном виде.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
Высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ
РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ**

**по дисциплине «Синтез и свойства наноструктурированных
материалов»**

Направление подготовки 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника

Форма подготовки очная

**Владивосток
2016**

Практические занятия.

В течение семестра проводятся практические занятия.

Перед каждым занятием студенты должны изучить теоретические основы работы, уяснить содержание, цель и порядок выполнения работы, заготовить необходимые таблицы.

В начале занятий проверяется готовность студентов к выполнению работы в объеме контрольных вопросов. Неподготовленные студенты к выполнению практических работ не допускаются.

Практические занятия проводятся в соответствии с рабочей программой дисциплины в виде решения задач, рассмотрения некоторых глав теоретической части курса.

Перед каждым практическим занятием студенту выдается тема, по которой он должен подготовиться, поэтому обсуждение вопросов проходит в форме диалога, совместного решения поставленных задач. Контроль за усвоением материала осуществляется путем проведения контрольных работ.

Характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению

Задания и методические рекомендации для самостоятельной работы обеспечивают подготовку к контрольным работам, выполнение домашних заданий по определенным разделам дисциплины. Типовые домашние задания и вопросы к контрольным работам приведены в программе и методические указаниях.

Требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы

Результаты самостоятельной работы отражаются в письменных работах, отчетах по домашнему заданию, в защите контрольных работ.

Контрольные работы по дисциплине проводятся на аудиторных (практических) занятиях по определенным разделам дисциплины, сопровождается самостоятельной подготовкой студентов.

К представлению и оформлению отчета по домашним заданиям предъявляются следующие требования.

Структура отчета по практической работе

Отчеты по домашним работам представляются в отдельной тетради, которая по требованию сдается преподавателю в течение семестра. Наличие выполненных домашних заданий является обязательным условием допуска к экзамену.

Отчет по домашней работе должен быть обобщающим документом, включать всю информацию по выполнению заданий, в том числе, построенные диаграммы, таблицы, графика и т. д. Обязательным условием является формулировка физических законов, используемых при решении определенных задач.

Рекомендуется в основной части отчета делать промежуточные пояснения при решении конкретных задач и выводе формул.

Критерии оценки выполнения самостоятельной работы

Оценивание домашних работ проводится по критериям:

- полнота и качество выполненных заданий в соответствии с требованиями;
- качество оформления отчета;
- отсутствие фактических ошибок, в том числе арифметических.

Для самостоятельного ознакомления студентам вынесены следующие темы:

1. Железо и его сплавы. Теория термической обработки стали. Технология термической обработки стали. Конструкционные стали.
2. Стали и сплавы с особыми физическими свойствами.
3. Цветные металлы и сплавы.
4. Тугоплавкие металлы и сплавы.
5. Титан и сплавы на его основе.
6. Поверхность как особая область твердого тела.
7. Поверхность раздела двух твердых фаз.
8. Основы вакуумного материаловедения.
9. Пленочные материалы.
10. Проблемы материаловедения в области планарной микроминиатюризации.

Темы коллоквиума:

1. Анализ магнитных свойств сплавов на основе железа
2. Формирование слоя пористого кремния на подложках кремния n и p-типа и его фотолюминесцентные свойства
3. Магнитные свойства электроосажденного Ni на Cu
4. Исследование двумерного электронного газа на поверхности Si
5. Исследование двумерного электронного газа на поверхности Si
6. Процессы самоорганизации в наноструктурах
7. Изучение магнитной структуры многослойных нанопроволок (Co/Cu/Co) с конкурирующими анизотропиями
8. Фракталы в материаловедении

9. Рост Mg_2Si при осаждении атомов Mg на аморфный Si при комнатной температуре
10. Фракталы и мультифракталы
11. Преобразование Фурье в исследовании поверхностей разупорядоченных сред
12. Магнитные нанопроволоки



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
Высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

**по дисциплине «Синтез и свойства наноструктурированных
материалов»**

Направление подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника

Форма подготовки очная

**Владивосток
2015**

Паспорт ФОС

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
	ПК-1, способность строить простейшие физические и математические модели приборов, схем, устройств и установок электроники и нанoeлектроники различного функционального назначения, а также использовать стандартные программные средства их компьютерного моделирования	Знает
Умеет		анализировать способы построения, синтеза и методов получения наноструктурированных материалов с последующим описанием их свойств и дальнейшего применения
Владеет		кристаллохимическими и термодинамическими принципами процесса синтеза наноматериалов, методом получения наноструктурированных материалов навыками решения материаловедческих задач
ПК-3, готовность анализировать и систематизировать результаты исследований, представлять материалы в виде научных отчетов, публикаций, презентаций	Знает	основы синтеза наноматериалов и принципы решения материаловедческих задач
	Умеет	применять научно-обоснованный подход к синтезу наноматериалов и наноструктур и изучению их свойств
	Владеет	научно-обоснованным подходом к разработке процессов получения наноматериалов, к изучению их свойств, влиянию методов получения на модификацию структуры и свойств наноматериалов

№ п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства	
				текущий контроль	промежуточная аттестация
1	Тема 1. Термодинамика гетерогенных систем	ПК -1, ПК-3	знает	Выполнение практической работы (ПР-5)	экзамен, вопросы 1 - 8
			умеет	Выполнение домашних заданий (ПР-1)	
			владеет	Контрольная работа (ПР-2)	

2	Тема 2. Диаграммы состояния и методы их построения	ПК -1, ПК-3	знает	Выполнение практической работы (ПР-5)	экзамен, вопросы 9-19
			умеет	Выполнение домашних заданий (ПР-1)	
			владеет	Контрольная работа (ПР-2)	
3	Тема 3 Структура расплавов и кристаллизация	ПК -1, ПК-3	знает	Выполнение лабораторной работы (ПР-6)	экзамен, вопросы 20 - 24
			умеет	Выполнение домашних заданий (ПР-1)	
			владеет	Контрольная работа (ПР-2)	
4	Тема 4 Методы выращивания кристаллов	ПК -1, ПК-3	знает	Дискуссия (УО-4)	экзамен, вопросы 25 - 29
			умеет	Выполнение домашних заданий (ПР-3)	
			владеет	Коллоквиум (УО-2)	
5	Тема 5. Пластическая деформация и термическая обработка металлов и полупроводников	ПК -1, ПК-3	знает	Выполнение лабораторной работы (ПР-6)	экзамен, вопросы 25- 27, 30
			умеет	Отчет по лабораторной работе (ПР-6)	
			владеет	Собеседование (УО-1)	
6	Тема 6 Аморфные материалы и металлические стекла	ПК -1, ПК-3	знает	Дискуссия (УО-4)	экзамен, вопросы 31- 32
			умеет	практические занятия	
			владеет	выполнение домашних заданий	

Шкала оценивания уровня сформированности компетенций

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции		критерии	показатели	баллы
ПК-1, способность строить простейшие физические и математические модели приборов, схем, устройств и установок электроники и нанoeлектроники различного функционального назначения, а также использовать стандартные программные средства их компьютерного моделирования	знает (пороговый уровень)	кристаллохимические и термодинамические принципы процессов синтеза наноматериалов	воспроизводить и объяснять учебный материал с требуемой степенью научной точности и полноты	способность показать базовые знания и основные умения в использовании: - подробный анализ и разбор основных задач всех разделов дисциплины; - применение соответствующих законов создания наноматериалов	удовлетворительно
	умеет (продвинутый)	анализировать способы построения, синтеза и методов получения наноструктурированных материалов с последующим описанием их свойств и дальнейшего применения	решать типичные задачи на основе знания законов основных разделов; объяснять полученные результаты практических занятиях	способность применить знания и практические умения в задачах, выбор и обоснование стратегии решений по всем разделам дисциплины, используя законы и математические преобразования для конструирования материалов электроники и нанoeлектроники	хорошо
	владеет (высокий)	кристаллохимическими и термодинамическими принципами процесса синтеза наноматериалов, методом получения наноструктурированных материалов навыками решения материаловедческих задач	решать усложненные нетипичные задачи на основе приобретенных знаний, умений и навыков	способность применить фактическое и теоретическое знание, практические умения по анализу и решению задач, используя знания законов построения твердых тел, умение объяснить полученные результаты для конструирования, создания материалов нанoeлектроники	отлично
ПК-3, готовность анализировать и систематизировать результаты исследований, представлять материалы в виде научных отчетов, публикаций, презентаций	знает (пороговый уровень)	основы синтеза наноматериалов и принципы решения материаловедческих задач	знает основы синтеза наноматериалов и принципы решения материаловедческих задач	способность показать базовые знания и основные умения в использовании знаний синтеза наноматериалов	удовлетворительно
	умеет (продвинутый)	применять научно-обоснованный подход к синтезу наноматериалов и наноструктур и изучению их свойств	решать задачи на основе знаний, законов на практике, систематизировать результаты исследований	способность применить полученные знания умения в практических задачах, выбор и обоснование стратегии решений по всем разделам дисциплины, систематизировать результаты исследований	хорошо
	владеет (высокий)	научно-обоснованным подходом к разработке процессов получения	решать усложненные нетипичные задачи на основе	способность применить фактическое и теоретическое знание, практические умения по анализу и	отлично

		наноматериалов, к изучению их свойств, влиянию методов получения на модификацию структуры и свойств наноматериалов	приобретенных знаний, умений и навыков в разработке процессов получения наноматериалов, к изучению их свойств, влиянию методов получения на модификацию структуры	решению задач синтеза и получения наноматериалов, реализовывать их на практике	
--	--	--	---	--	--

Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений и навыков

Текущая аттестация студентов. Текущая аттестация студентов по дисциплине «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

Текущая аттестация по дисциплине «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» проводится в форме контрольных мероприятий (защита практических (домашних), контрольных работ, тестирование) по оцениванию фактических результатов обучения студентов осуществляется ведущим преподавателем.

Объектами оценивания выступают:

- учебная дисциплина (активность на занятиях, своевременность выполнения различных видов заданий, посещаемость всех видов занятий по аттестуемой дисциплине);
- степень усвоения теоретических знаний;
- уровень овладения практическими умениями и навыками по всем видам учебной работы;
- результаты самостоятельной работы.

Оценивание результатов освоения дисциплины на этапе текущей аттестации проводится в соответствии с используемыми оценочными средствами.

Критерии оценки по контрольным работам

Оценивание защиты контрольной работы проводится после написания работы на аудиторных занятиях, по двухбалльной шкале: «зачтено», «не зачтено».

Оценка «зачтено» выставляется студенту, если он представляет к защите контрольную работу, удовлетворяющую требованиям по поставленным заданиям, по оформлению, демонстрирует знание физических законов, владение навыками работы с формулами, умение объяснить полученный результат.

Оценка «не зачтено» выставляется студенту, если он не знает физических законов, допускает существенные ошибки в работе, представляет отчет с существенными отклонениями от правил оформления письменных работ.

Критерии оценки практических (домашних) заданий

Оценивание домашних заданий проводится индивидуально.

Все домашние задания представляются в отдельной тетради и оцениваются по системе «зачтено» / «не зачтено».

В рамках текущего контроля уровня усвоения знаний по дисциплине допускается результат не ниже 80% решенных задач, входящих в блок «Домашние задания».

Промежуточная аттестация студентов. Промежуточная аттестация студентов по дисциплине «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

Промежуточная аттестация по дисциплине «Синтез и свойства наноструктурированных материалов» проводится в виде экзамена, форма экзамена – устный. Каждый билет данной работы включает 2 теоретических вопроса.

**Критерии выставления оценки студенту на экзамене по дисциплине
«Синтез и свойства наноструктурированных материалов»:**

Оценка экзамена (стандартная)	Требования к сформированным компетенциям
«отлично»	Оценка «отлично» выставляется студенту, если он глубоко и прочно усвоил программный материал. Исчерпывающе, последовательно, четко и логически стройно применяет его, умеет тесно увязывать теорию с практическими вопросами. Свободно справляется с дополнительными вопросами по всем разделам дисциплины, проводит связь между ними, причем не затрудняется с ответом при видоизменении заданий.
«хорошо»	Оценка «хорошо» выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу применяет его, не допуская существенных неточностей, правильно применяет теоретические положения при ответах на дополнительные вопросы, владеет необходимыми навыками и приемами физики конденсированного состояния.
«удовлетворительно»	Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту, если он имеет знания только основного материала, но не усвоил смысла физических законов, допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, нарушения логики и последовательности в изложении материала, испытывает затруднения общей проблематики задач, решаемых в физике конденсированного состояния.
«неудовлетворительно»	Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, который не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями формулирует основные законы.

Оценочные средства для промежуточной аттестации

(вопросы к экзамену)

1. Основные термодинамические потенциалы: энергия Гиббса, свободная энергия Гельмгольца, химический потенциал. Условия равновесия для них.
2. Химический потенциал. Правило фаз Гиббса.
3. I и II начала термодинамики.
4. Фазовый переход I рода, уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
5. Фазовый переход II рода, уравнения Эренфеста.

6. Двухкомпонентные системы. Энтропия смешения.
7. Растворимость.
8. Твердые растворы внедрения, замещения, вычитания. Закон Вегарда. Правила Юм-Розери.
9. Системы с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях. Правило отрезков. Понятие линии солидуса, ликвидуса, коноды.
10. Фазовые диаграммы с экстремальной точкой. Правило Ван-дер-Ваальса.
11. Фазовые диаграммы с бинодальной кривой.
12. Диаграммы состояния эвтектического типа. Кристаллизация в точке эвтектики.
13. Диаграммы состояния перитектического типа. Кристаллизация в точке перитектики.
14. Системы с промежуточными фазами. Диаграммы состояния с образованием химического соединения.
15. Распад пересыщенных твердых растворов: эвтектоидная, перитектоидная реакции.
16. Полиморфизм металлов.
17. Превращения типа беспорядок-порядок.
18. Фазовые диаграммы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии: монотектическое, синтектическое равновесия.
19. Фазовая диаграмма железо-цементит.
20. Структура расплавленных металлов. Сравнительные характеристики тел в твердом и жидком состояниях. Дальний и ближний порядок.
21. Гомогенная кристаллизация. Понятие критического зародыша.
22. Гетерогенное зародышеобразование.
23. Атомная теория роста кристаллов: формы роста, анизотропия роста.
24. Непрерывные превращения в твердом теле. Спинодальный распад.
25. Методы выращивания кристаллов. Слоистая структура, образование ячеистой структуры. Дендритный рост.

26. Механизм и кинетика роста тонких пленок на изотропных подложках. Коалесценция, коагуляция.
27. Эпитаксиальный рост. Структура монокристаллических пленок.
28. Особенности строения и получения аморфных слоев.
29. Дефекты в кристаллах и пленках. Классификация дефектов.
30. Термическая обработка холоднодеформированных металлов. Первичная и вторичная рекристаллизация.
31. Структура сплавов, полученных быстрой закалкой из жидкого состояния. Критерий стеклообразования.
32. Металлические стекла и их свойства. Процессы структурной релаксации в металлических стеклах.

Типы заданий к экзамену

Экзаменационный билет № 1

1. Фазовый переход II рода, уравнения Эренфеста.
2. Механизм и кинетика роста тонких пленок на изотропных подложках. Коалесценция, коагуляция.

Экзаменационный билет № 9

1. Системы с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях. Правило отрезков. Понятие линии солидуса, ликвидуса, коноды.
2. Гомогенная кристаллизация. Понятие критического зародыша.

Типовые задания к домашним работам

Домашнее задание № 3.

ПРОВЕСТИ КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПО ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ

1. Начертить диаграмму состояния системы Bi-Sn.
2. Определить по диаграмме состояния структурные составляющие и их количество, используя правило отрезков, для сплавов, составы которых указаны в таблице.
3. Зарисовать схематически элементы структуры приведенных сплавов.
4. Данные анализа по диаграмме состояния записать в таблицу:

Состав сплава	По диаграмме	
	Доля эвтектики, %	Доля α (или β), %
10% Sn – 90% Bi		
25% Sn – 75% Bi		
35% Sn – 65% Bi		
42% Sn – 58% Bi		
70% Sn – 30% Bi		

5. Объяснить структуры данных сплавов, сделать выводы.

Домашнее задание № 5.

1. Нарисовать кривую охлаждения, схемы фазовых состояний (структуры) сплавов I, II, III, рис. 29 б. Обосновать процессы, происходящие при охлаждении сплава.

2. По диаграмме состояния “железо-цементит” белые чугуны имеют в структуре ледебурит при высоких и низких температурах. В чем различие высокотемпературного и низкотемпературного ледебурита?

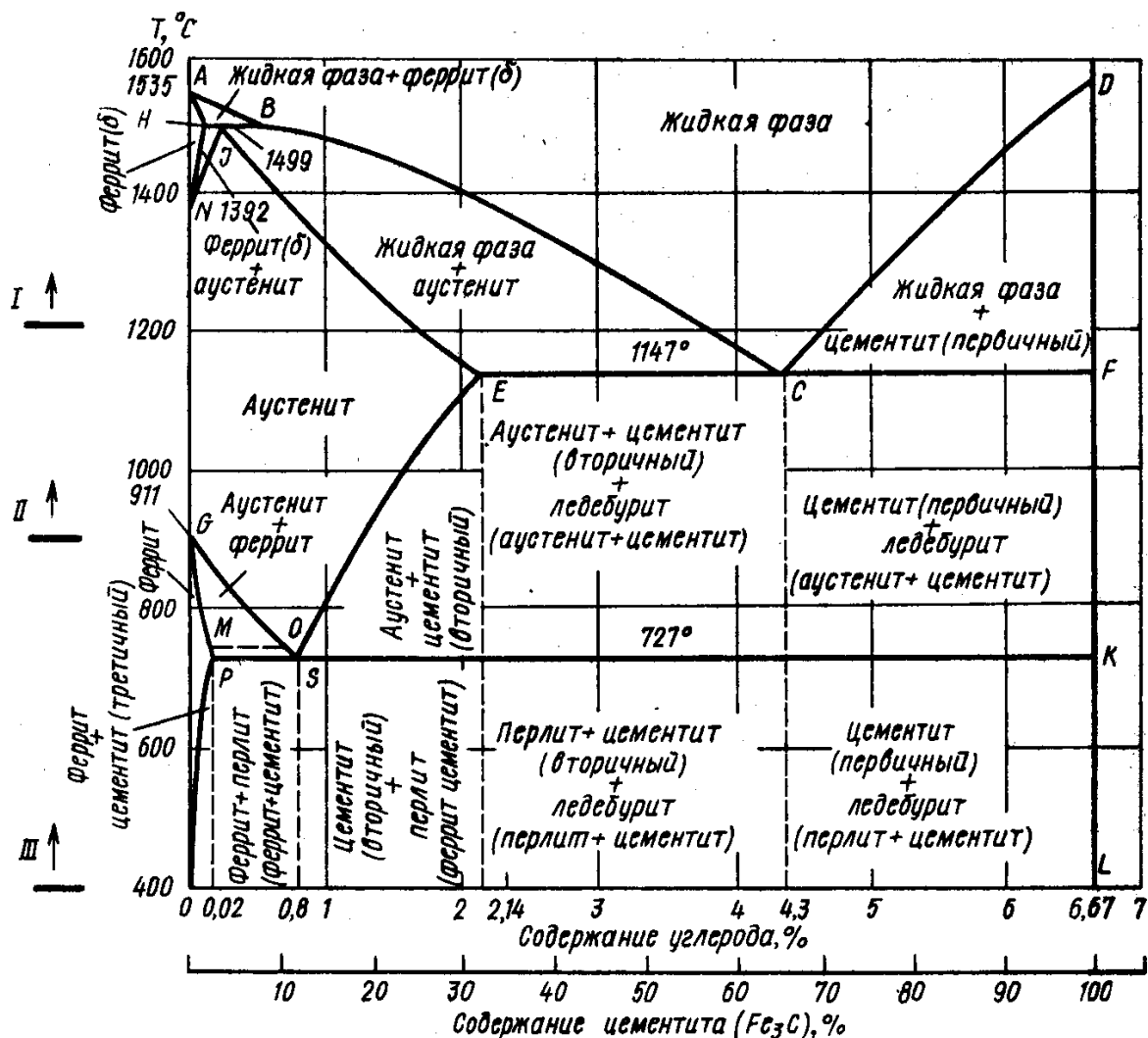


Рис 27. Диаграмма состояния “железо - цементит”

Типовые задания к контрольным работам

Контрольная работа №1

1. II начало термодинамики. Понятие энтропии.
2. Ввести понятие химического потенциала. Условие равновесия для него.
3. Вывести правило фаз Гиббса.
4. Фазовые переходы I рода.
5. Энтропия смешения.

Контрольная работа №2

ТЕСТ

ВАРИАНТ I

Обведите кружком номер правильного ответа:

- КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА ПРОИСХОДИТ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ, ЕСЛИ В РАВНОВЕСИИ НАХОДИТСЯ:
 - две фазы;
 - три фазы.
- СИСТЕМА СОСТОИТ ИЗ n КРИСТАЛЛОВ МЕДИ С РАЗЛИЧНОЙ ФОРМОЙ И РАЗМЕРАМИ. ЭТУ СИСТЕМУ СЛЕДУЕТ ОХАРАКТЕРИЗОВАТЬ:
 - гетерогенная, однокомпонентная, n – фазная;
 - гомогенная, однокомпонентная, однофазная.
- ПРЕРЫВИСТОЕ, ГЕТЕРОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ПО ГИББСУ МОЖЕТ ПРОИСХОДИТЬ В СИСТЕМАХ, ЕСЛИ ВЫПОЛНЯЕТСЯ СООТНОШЕНИЕ:

1) $\frac{\partial^2 F}{\partial C^2} > 0$;

2) $\frac{\partial^2 F}{\partial C^2} < 0$.

- УПОРЯДОЧЕННЫЙ ТВЕДЫЙ РАСТВОР В СПЛАВАХ Cu – Au МОЖНО ВЫРАЗИТЬ ФОРМУЛОЙ Cu_3Au И ОН ИМЕЕТ ТИП РЕШЕТКИ ГЦК, ТОГДА ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА ЭТОГО СОЕДИНЕНИЯ ИМЕЕТ ВИД:

1) атомы золота находятся в вершинах куба, а атомы меди – в центре граней;

2) атомы меди находятся в вершинах куба, а атомы золота – в центре граней;

3) атомы золота находятся в основании куба, а атомы меди – в центре боковых граней.

- РАЗМЕР КРИТИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША МАТЕРИАЛА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ С:

1) уменьшением температуры плавления;

2) увеличением температуры плавления;

3) не зависит от температуры плавления.

- УРАВНЕНИЕ $\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$ ОПИСЫВАЕТ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ,

КОТОРЫЕ НАЗЫВАЮТСЯ:

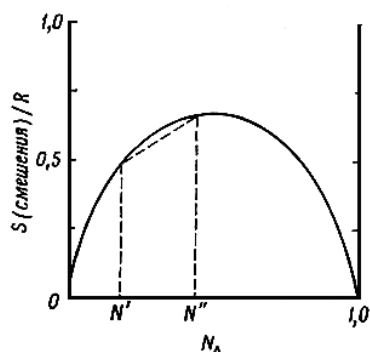
1) фазовые переходы II рода;

2) фазовые переходы I рода;

3) спинодальный распад.

- ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ КОМПОНЕНТОВ НА ФРОНТЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЕ НАЧАЛУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, НАЗЫВАЕТСЯ _____

8. НА РИСУНКЕ ПРИВЕДЕНА ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЯРНОЙ ЭНТРОПИИ ОТ СОСТАВА ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ. ИСХОДЯ ИЗ ЭТОЙ ЗАВИСИМОСТИ, СЛЕДУЕТ:

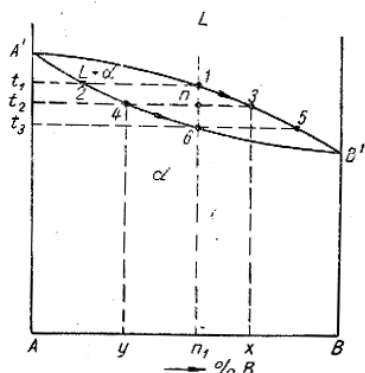


- 1) энтропия любого неомогенного идеального раствора может быть увеличена гомогенизацией этого раствора;
- 2) энтропия первоначально неомогенной системы при гомогенизации будет уменьшаться.

9. ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ F НАЗЫВАЕТСЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ УРАВНЕНИЕМ:

- 1) $E - T * S + P * V$;
- 2) $E + T * S$;
- 3) $E - T * S$.

10. НА РИСУНКЕ ПРИВЕДЕНА ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ АВ, КОМПОНЕНТЫ КОТОРОЙ ОБРАЗУЮТ НЕПРЕРЫВНЫЕ:



- 1) твердые растворы;
- 2) жидкие растворы;
- 3) жидкие и твердые растворы.

Обведите кружком номера всех правильных ответов:

11. СПЛАВ АВ ЯВЛЯЕТСЯ ИДЕАЛЬНЫМ РАСТВОРОМ, ЕСЛИ:

- 1) энергия кристалла не зависит от взаимного расположения атомов А и В;
- 2) расположение атомов А и В носит случайный характер и вероятность каждого распределения одинакова;
- 3) атомы А и В расположены строго в определенных местах, поэтому термодинамическая вероятность такого состояния равна единице.

12. ВЕРОЯТНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ НА СТЕНКЕ СОСУДА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОСТИ ПРЕВЫШАЕТ ВЕРОЯТНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫША В СВОБОДНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ПРИ:

- 1) полном несмачивании;

- 2) любой степени смачивания;
- 3) полном смачивании.

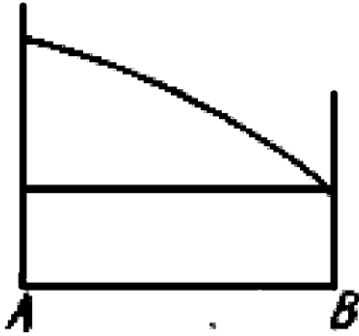
Дополните:

13. ФАЗЫ, В КОТОРЫХ ОДИН ИЗ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА СОХРАНЯЕТ СВОЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ РЕШЕТКУ, А АТОМЫ ДРУГОГО КОМПОНЕНТА РАСПОЛАГАЮТСЯ В РЕШЕТКЕ РАСТВОРИТЕЛЯ, ИЗМЕНЯЯ ЕЕ РАЗМЕРЫ, НАЗЫВАЮТСЯ _____.

14. ЛИНИЯ НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТ, ВЫШЕ КОТОРОЙ ВСЕ СПЛАВЫ ОДНОФАЗНЫ И НАХОДЯТСЯ В ЖИДКОМ _____ СОСТОЯНИИ, НАЗЫВАЕТСЯ _____ ЛИНИЕЙ _____.

15. НАГРЕВ β -ЛАТУНИ ДО ТЕМПЕРАТУРЫ БОЛЕЕ 460° ПРИВОДИТ К ИСЧЕЗНОВЕНИЮ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА И ОБРАЗОВАНИЮ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА С ОЦК СТРУКТУРОЙ. ТАКОЙ ПЕРЕХОД НАЗЫВАЕТСЯ _____.

16. В СИСТЕМЕ АВ РАСТВОРИМОСТЬ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ _____ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ РАСТВОРИМОСТЬ _____.

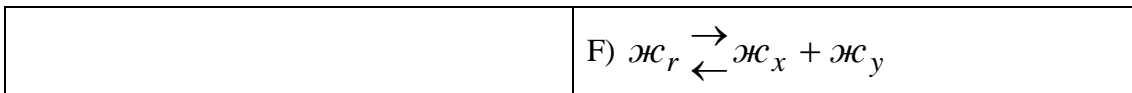


17. РАЗНОСТЬ ΔT МЕЖДУ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ T_s И РЕАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ T_k , ПРИ КОТОРОЙ ПРОТЕКАЕТ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ($\Delta T = T_s - T_k$) НАЗЫВАЕТСЯ _____.

18. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА УСТАНОВЛИВАЕТ СВЯЗЬ МЕЖДУ ЧИСЛОМ ФАЗ, НАХОДЯЩИХСЯ В РАВНОВЕСИИ, ЧИСЛОМ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ И _____.

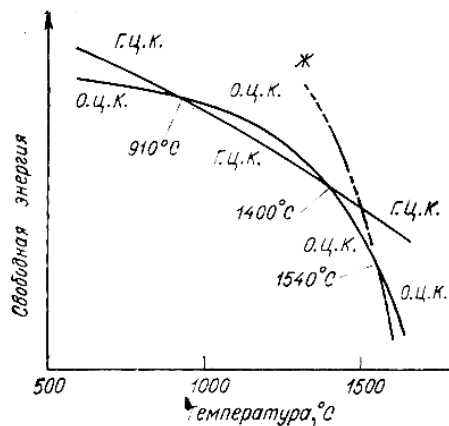
19. Установите соответствие:

Нонвариантные реакции в бинарных сплавах	Формула превращения
1) монотектики	A) $\mathcal{J}_r \xrightarrow{\quad} \alpha_p + \beta_q$
2) перитектики	B) $\mathcal{J}_r + \alpha_p \xrightarrow{\quad} \beta_q$
3) синтектики	C) $\alpha_p + \beta_q \xrightarrow{\quad} \gamma_t$
4) эвтектики	D) $\beta_q \xrightarrow{\quad} \alpha_p + \gamma_t$
5) эвтектоиды	E) $\mathcal{J}_r \xrightarrow{\quad} \alpha_p + \mathcal{J}_x$
6) перитектоиды	



1__ 2__ 3__ 4__ 5__ 6__

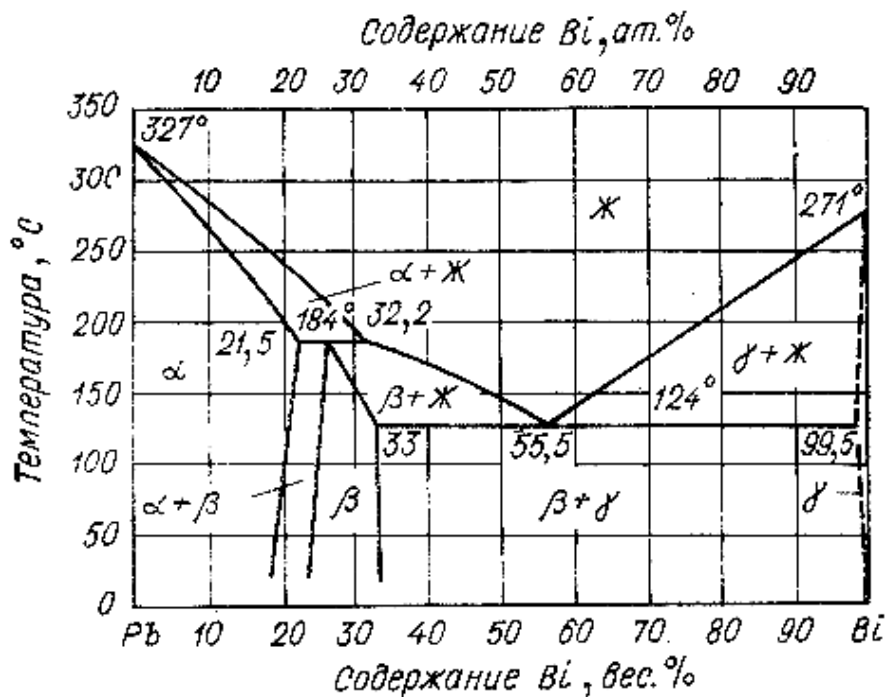
20. ПОСТАВТЕ В СООТВЕТСТВИЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЕРЕХОДА:



Температура	Превращение
1) 910 °C	А) О.Ц.К. → Г.Ц.К.
2) 1400 °C	В) Г.Ц.К. → О.Ц.К.

1__ 2__

21. СПЛАВ СОСТАВА 70% РЬ – 30% ВІ ОХЛАЖДАЕТСЯ ПРИ РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ. УПОРЯДОЧИТЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАВНОВЕСНЫХ ФАЗ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РАВНОВЕСИЯ:



Температура, °C	Фазы	Состав
1) $T > 186$	A) β	a) $\beta(27\%Bi)$,
2) $186 > T > 184$	B) $\beta + \text{ж} + \alpha$	ж(32.2%Bi),
3) $T = 184$	C) $\beta + \text{ж}$	$\alpha(21.5\%Bi)$
4) $184 > T > 155$	D) $\text{ж} + \alpha$	b) $\text{ж}(30\% \rightarrow 32.2\%Bi)$,
5) $T < 155$	E) ж	$\alpha(20\% \rightarrow 21.5\%Bi)$
		c) $\beta(30\%Bi)$
		d) $\text{ж}(30\%Bi)$
		e) $\beta(27\% \rightarrow 30\%Bi)$,
		ж(32.2% \rightarrow 46%Bi)

1 ___ 2 ___ 3 ___ 4 ___ 5 ___

Установите правильную последовательность

22 _____

- одного
- аллотропическими
- различные
- вещества
- называют
- модификации

Контрольная работа №3

Вариант 1

1. Структура твердых растворов замещения, внедрения, вычитания. Закон Вегарда.
2. Системы с неограниченной растворимостью компонент в жидком и твердом состояниях. Анализ схмы кристаллизауии сплавов. Понятие коноды.
3. Системы с ограниченной расовримостью в твердом состоянии. Фазовая диаграмма с перитектическим нонвариантным превращением.
4. Сиситы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. Синтектическая, монотектическая реакции.
5. Системы с превращениями в твердом состоянии: эвтектоидное нонвариантное превращение, аллотропия металлов, кататектика.

Контрольная работа №4

Вариант 1

1. Гомогенная кристаллизация. Размер критического зародыша. Вероятность гомогенного зародышеобразования.
2. Анизотропия роста кристаллов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Лабораторная работа №6

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Цель работы: изучение процессов зарождения и роста монокристаллов.

Теория гомогенного зародышеобразования

"Движущей силой" всех структурных превращений от начальной до конечной структуры при постоянных температуре и давлении является уменьшение гиббсовой свободной энергии G :

$$G = H - TS, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура; S – энтропия; H – энтальпия, которая задается соотношением

$$H = U + PV + W, \quad (2)$$

где U – внутренняя энергия; P – давление; V – объем; W – все другие виды работ, производимые над материалом. В превращениях между конденсированными фазами вторым слагаемым по сравнению с первым можно пренебречь. Для большинства превращений слагаемым, связанным с работой в уравнении (2), тоже можно пренебречь. При этих условиях различие между свободными энергиями Гиббса G и Гельмгольца F незначительно, и именно функция $F = U - TS$ в течение структурного превращения уменьшается до минимума.

В большинстве равновесных структурных превращений в физическом металловедении имеется разрыв непрерывности в наклоне кривой "свободная энергия – температура", рис. 1,

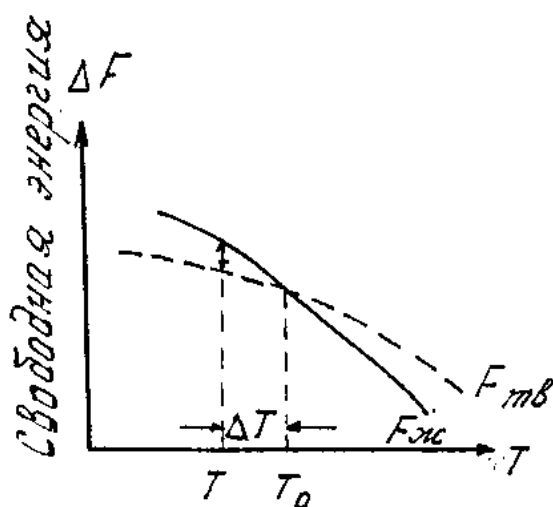


Рис. 1. Изменение объемной свободной энергии металла в жидком и твердом состояниях с температурой.

энергия – температура", рис. 1, при температуре равновесия T_0 . Это определяет превращение I рода, так как оно связано с разрывом непрерывности первой производной dF/dT . При таких превращениях, обычно называемых реакцией зародыша и роста, внутри матрицы образуется малая область новой фазы. Эта новая область – зародыш – имеет в общем случае структуру и состав, отличные от матричной фазы. Следовательно, зародыш отделен от матрицы поверхностью раздела, имеющей поверхностную энергию $\alpha \left(\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right)$

. Это изменение в матрице (появление зародыша новой фазы) описывается как большое по величине и ограниченное в пространстве. Другим названием такого типа превращения является "гетерогенное" или "прерывистое". Однако, последние термины имеют другие значения в различных разделах материаловедения и их не используют в качестве альтернативных названий этого типа превращений (первого по Уилларду Гиббсу).

Рассчитаем изменение свободной энергии ΔF при затвердевании объема с линейным размером r . При превращении из материнской α (жидкой) – фазы в дочернюю β (твердую) – фазу «движущая сила» реакции равна:

$$\Delta F = F_\beta - F_\alpha. \quad (3),$$

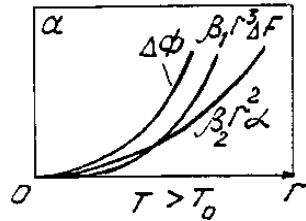
где F_β, F_α – **объемные плотности энергии Гиббса твердой и жидкой фаз соответственно.**

Тогда изменение свободной энергии системы ΔF можно представить как

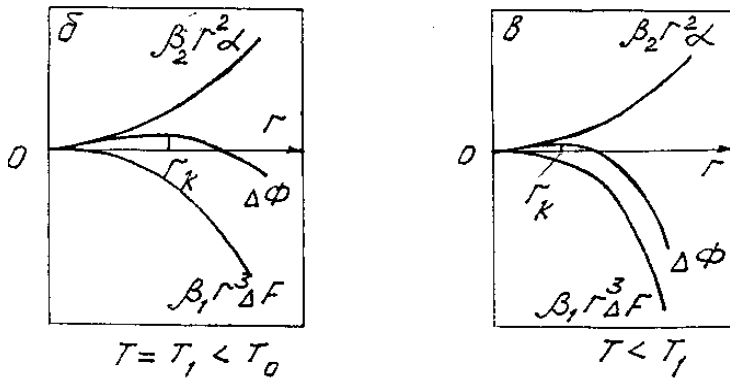
$$\Delta F = \beta_1 \Delta F r^3 + \beta_2 \alpha r^2 \quad (4)$$

где β_1 и β_2 – коэффициенты формы объема и поверхности зародыша.

Поверхностное натяжение и, значит, второе слагаемое в уравнении (4) всегда положительно. Изменение свободной энергии единицы объема металла в зависимости от температуры для жидкой и твердой фаз показано на рис. 1. Твердая и жидкая фазы находятся в равновесии при температуре плавления T_0 ($\Delta F = 0$). С изменением температуры ΔF меняет знак, так как при температуре выше T_0 ($\Delta F > 0$) стабильна жидкая фаза, а при переохлаждении расплава $\Delta F < 0$.



Изменение свободной энергии $\Delta\Phi(r)$ для различной температуры показано на рис.2.



Из анализа хода $\Delta\Phi(r)$, рис.2а, ясно, что при $T > T_0$ $\Delta\Phi$ всегда увеличивается, и кристаллический зародыш, случайно образующийся при тепловом движении, нестабилен. При $T < T_0$ функция $\Delta\Phi$ имеет максимум, соответствующий определенному критическому значению размера зародыша r_k . Зародыш новой фазы, имеющий критический размер, находится, как видно из рис.2б и в, в состоянии неустойчивого равновесия с окружающей его средой.

Рис.2. Изменение свободной энергии при образовании кристаллического зародыша

Если он немного уменьшится, то последует дальнейшее его самопроизвольное уменьшение вплоть до его полного расплавления. При $r > r_k$ зародыш будет расти, так как это ведет к уменьшению $\Delta\Phi$. В соответствии с этим зародыш критической величины называется равновесным.

Критический размер r_k получим из условия максимума функции $\Delta\Phi(r)$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\Delta\Phi}{dr} \right|_{r_k} &= 3\beta_1\Delta F r_k^2 + 2\beta_2\alpha r_k = 0, \\ 3\beta_1\Delta F r_k + 2\beta_2 &= 0, \\ r_k &= -\frac{2\beta_2\alpha}{3\beta_1\Delta F}. \end{aligned} \quad (5)$$

Например, для зародыша, имеющего форму сферы радиуса r ($\beta_1 = 4/3\pi$, $\beta_2 = 4\pi$) или куба с ребром $2r$ ($\beta_1 = 8$, $\beta_2 = 24$), имеем

$$r_k = 2\alpha|\Delta F|. \quad (6)$$

Из выражения (5) и (6) при $T \rightarrow T_0$ имеем $r_k \rightarrow \infty$. Поэтому, очевидно, образование кристаллов при механизме гомогенного зародышеобразования

возможно лишь при некотором переохлаждении. Очевидно, чем выше степень переохлаждения, тем меньше размер критического зародыша.

Разность свободных энергий ΔF как функцию степени переохлаждения ΔT можно определить для небольших степеней переохлаждения из следующих соображений. При температуре плавления $F_\beta = F_\alpha$. В соответствии с этим

$$F_\beta(T) - F_\alpha(T) = [F_\beta(T) - F_\beta(T_0)] - [F_\alpha(T) - F_\alpha(T_0)].$$

Каждое выражение, стоящее в квадратных скобках, может быть разложено в степенной ряд, причем при небольших степенях переохлаждения $\Delta T = T_0 - T$ можно ограничиться только первыми членами этих рядов, так что:

$$F_\beta(T) - F_\beta(T_0) = \frac{\partial F_\beta}{\partial T} (T - T_0)$$

$$F_\alpha(T) - F_\alpha(T_0) = \frac{\partial F_\alpha}{\partial T} (T - T_0)$$

$$F_\beta(T) - F_\alpha(T) = \left(\frac{\partial F_\beta}{\partial T} - \frac{\partial F_\alpha}{\partial T} \right) (T - T_0) = (S_\alpha - S_\beta) (T - T_0),$$

поскольку $\frac{\partial F}{\partial T} = -S$, где S – энтропия системы.

Вводя скрытую теплоту плавления на единицу объема $Q = T_0 \Delta S$, получаем

$$F_\beta(T) - F_\alpha(T) = \frac{Q}{T_0} (T - T_0),$$

или

$$\Delta F = -\Delta T Q / T_0. \quad (7)$$

Из уравнения (5) имеем

$$r_k = \frac{2\beta_2 \alpha T_0}{3\beta_1 Q \Delta T}. \quad (8)$$

Работа системы по образованию зародыша размером r_k равна

$$\begin{aligned} \Delta \Phi &= \beta_1 \Delta F \left(-\frac{2\beta_2 \alpha}{3\beta_1 \Delta F} \right)^3 + \beta_2 \alpha \left(-\frac{2\beta_2 \alpha}{3\beta_1 \Delta F} \right)^2 \\ \Delta \Phi &= -\beta_1 \Delta F \frac{8\beta_2^3 \alpha^3}{27\beta_1^3 \Delta F^3} + \beta_2 \alpha \frac{4\beta_2^2 \alpha^2}{9\beta_1^2 \Delta F^2}. \\ \Delta \Phi &= -\frac{8\beta_2^3 \alpha^3}{27\beta_1^3 \Delta F^3} + \frac{4\beta_2^2 \alpha^2}{9\beta_1^2 \Delta F^2}. \\ \Delta \Phi &= \frac{-8\beta_2^3 \alpha^3 + 12\beta_2^3 \alpha^3}{27\beta_1^2 \Delta F^2}; \\ \Delta \Phi &= \frac{4}{27} \frac{\beta_2^3 \alpha^3}{\beta_1^2 \Delta F^2}; \end{aligned} \quad (9)$$

или

$$\Delta \Phi = \frac{4}{27} \frac{\beta_2^3 \alpha^3 T_0^2}{\beta_1^2 Q^2 (\Delta T)^2}; \quad (10)$$

или

$$\Delta\Phi = \frac{1}{3}\beta_2\alpha r_k^2 = \frac{1}{3}s_k\alpha, \quad (11)$$

где s_k – общая площадь поверхности зародыша.

Эта формула выведена в предположении, что поверхностная энергия равновесного зародыша изотропна. Однако для кристаллов различные кристаллографические плоскости с индексами (hkl) имеют разные значения поверхностной энергии $\alpha(hkl)$, поэтому формулу (11) следует преобразовать следующим образом:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n s_i(hkl)\alpha_i(hkl),$$

где $s_i(hkl)$ - площадь i -й грани типа $(h_i k_i l_i)$ кристалла, имеющего n граней.

Таким образом, *работа образования равновесного зародыша новой фазы равна 1/3 его поверхностной энергии.*

Критическая величина равновесного зародыша пропорциональна коэффициенту поверхностного натяжения или удельной поверхностной энергии α на поверхности раздела кристалл – расплав.

Конденсация пересыщенного пара, кристаллизация из пересыщенного жидкого раствора.

С пересыщением пара P/P_∞ (P_∞ - равновесное давление) связана свободная избыточная энергия (на 1 г-моль) системы:

$$\Delta F = RT \ln(P/P_\infty). \quad (12)$$

Подставляя это выражение для ΔF в формулу для критической сферической капли, получаем

$$r_k = \frac{2M_\alpha}{RT\rho \ln(P/P_\infty)} \quad (13)$$

(здесь ρ – плотность; M – молярная масса; R – газовая постоянная).

Приведенное уравнение можно считать условием метастабильного равновесия капли радиусом r и упругости пара над нею P_r :

$$\ln(P/P_\infty) = \frac{2M\alpha}{RT\rho r} \quad (14)$$

В этом уравнении (Томсона – Кельвина) P_∞ - равновесная упругость пара

над плоской ($r \rightarrow \infty$) поверхностью жидкой фазы.

Формула, выражающая зависимость растворимости кристаллов в жидкости от размеров кристаллов, отличается от уравнения (14) лишь тем, что в

ней упругости пара P_r и P_∞ заменены растворимостями c_r и c_∞ , т.е.

$$\ln (c_r / c_\infty) = \frac{2M\alpha}{RT\rho r} \quad (15)$$

Критическая величина зародыша при кристаллизации из пересыщенного жидкого

раствора выражается так:

$$r_k = \frac{2M\alpha}{RT\rho \ln(c_r / c_\infty)} \quad (16)$$

Из уравнения (14) следует, что давление пара, насыщающего пространство над плоской поверхностью жидкости, тем больше степени, чем меньше капля. Капля, находящаяся в замкнутом пространстве по соседству с плоской поверхностью жидкости, должна поэтому испаряться, а испарившая с ее поверхности масса должна конденсироваться на плоской поверхности. В результате капля полностью перегонится на плоскую поверхность жидкости (или на каплю большего размера). Точно так же мелкие кристаллы в насыщенном растворе, где имеются кристаллы больших размеров, должны растворяться и в конце концов перекристаллизовываться на более крупные кристаллы.

Из формулы Томсона - Кельвина следует, что упругость пара над вогнутой поверхностью жидкости (например, над мениском жидкости, смачивающей стенки в капилляре) при $r < 0$ должна быть меньше упругости пара над плоской поверхностью ($\ln P_r / P_\infty < 0$; $P_r / P_\infty < 1$). Поэтому в капиллярах пар начинает конденсироваться, когда он еще не насыщен по отношению к плоской поверхности жидкости (явление капиллярной конденсации). Аналогично в капиллярах могут зарождаться кристаллы из раствора. Учитывая связь между уравнениями (8) и (13) следует отметить, что кристалл с вогнутой поверхностью (т.е. находящийся в капилляре) имеет повышенную температуру плавления.

Работу образования равновесного зародыша новой фазы из пересыщенного пара или пересыщенного раствора можно выразить так:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{3} \alpha S_k = \frac{16}{3} \frac{\pi \alpha^3 M^2}{R^2 T^2 \rho^2 \ln^2(P_r / P_\infty)} \quad (17)$$

$$\Delta\Phi = \frac{1}{3} \alpha S_k = \frac{16}{3} \frac{\pi \alpha^3 M^2}{R^2 T^2 \rho^2 \ln^2(c_r / c_\infty)} \quad (18)$$

Вероятность образования равновесных зародышей новой фазы.

В соответствии с уравнением для вероятности W энергетической флуктуации $\Delta\Phi$, $W = C \exp(\Delta\Phi / kT)$, определим вероятность образования любого зародыша новой фазы:

$$W_3 = C \exp(-\alpha S_k / kT) \quad (19)$$

Равновесный зародыш жидкой фазы, возникший в пересыщенном

паре, не обязательно будет центром конденсации. В соответствии с зависимостью $\Delta\Phi = f(r)$, изображенной на рис. 2б, в этот зародыш, состоящий из n молекул, находится в состоянии неустойчивого равновесия с окружающим его пересыщенным паром.

Присоединив одну молекулу ($n \rightarrow n+1$), он дальше будет самопроизвольно расти; потеряв молекулу ($n \rightarrow n-1$), он будет далее испаряться.

Очевидно, центрами конденсации являются лишь капли, выросшие по сравнению с равновесными размерами, т.е. такие, число молекул в которых увеличивается от n до $n+1$. Вероятность образования такой капли должна быть равна произведению двух величин: вероятности W_3 образования равновесного зародыша, содержащего n молекул, и вероятность W_1 того, что он присоединит к себе еще одну молекулу.

Расчеты показывают, что при небольших пересыщениях вероятность образования равновесной капли исчезающе мала. Пар должен конденсироваться с заметной скоростью лишь при 5-10-кратном пересыщении. Действительно, в очень тщательно поставленных опытах самопроизвольная конденсация пара идет быстро лишь при 5-8-кратном пересыщении (т.е. 5-кратное пересыщение соответствует при таких условиях границе метастабильности). Однако в обычных условиях пар начинает конденсироваться при самых малых пересыщениях, когда вероятность гомогенного капли исчезающе мала (при малых пересыщениях принятое в расчетах $C=1$ не играет никакой роли: по сравнению со значением $\exp\{-\alpha S_k / 3kT\}$, равным, например, для двукратного пересыщения 10^{-82} , любое значение C заметно изменить картину не может). Этот факт связан с влиянием готовых поверхностей раздела (например, поверхностей взвешенных мельчайших твердых частиц, находящихся в атмосфере, поверхностей стенок сосуда, в котором происходит конденсация, и т.д.).

Гетерогенное образование зародышей

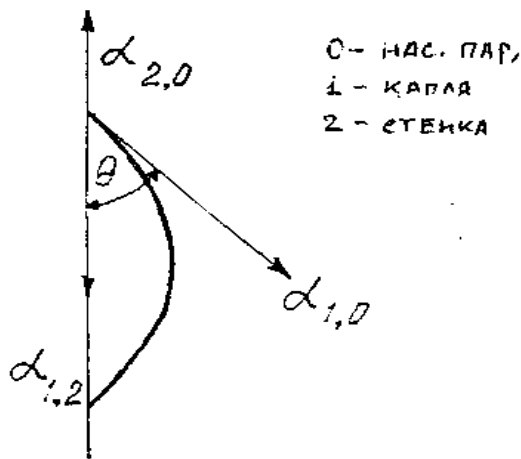


Рис. 3. Образование равновесной капли на плоской стенке при конденсации пара

Большое значение в процессах образования фаз имеют готовые поверхности раздела: стенки сосуда, взвешенные частицы и т.д.

Рассмотрим образование капли на плоской стенке при конденсации пара. Если обозначить R_k радиус кривизны равновесной капли, ϑ - краевой угол смачивания капли на стенке (рис.3), α_{10} , α_{12} , α_{20} - поверхностные натяжения между каплей и ее насыщенным паром, между каплей и стенкой и между стенкой и насыщенным паром

соответственно, то изменение свободной энергии системы при образовании равновесного зародыша жидкой фазы $\Delta\Phi_k$ выразим согласно уравнению Гиббса в виде

$$\Delta\Phi_k = \frac{1}{3} [2\pi R_k^2 (1 - \cos\vartheta)\alpha_{10} + \pi R_k^2 \sin^2\vartheta(\alpha_{12} - \alpha_{20})] \quad (20)$$

В этом уравнении внешняя поверхность капли - шарового сегмента, отвечающего углу ϑ , равна $S_{k1} = 2\pi R_k^2 (1 - \cos\vartheta)$, площадь соприкосновения капли и стенки $S_{k2} = \pi R_k^2 \sin^2\vartheta$ и работа образования 1 см² поверхности соприкосновения капли и стенки $\alpha_{12} - \alpha_{20}$.

По второй теореме Лапласа из теории капиллярности имеем $\alpha_{12} - \alpha_{20} = \alpha_{10} \cos\vartheta$, и окончательно

$$\Delta\Phi_k = \frac{1}{3} \pi R_k^2 (2 - 2\cos\vartheta - \sin^2\vartheta \cos\vartheta)\alpha_{10} \quad (21)$$

При заданном пересыщении P_r / P_∞ радиус кривизны равновесной капли R_k должен быть один и тот же для сферического зародыша, возникшего в свободном пространстве, и для зародыша, образовавшегося на стенке. Но для сферической капли

$$\Delta\Phi_k^1 = \frac{4}{3} \pi R_k^2 \alpha_{10}$$

так, что

$$\Delta\Phi_k / \Delta\Phi_k^1 = (2 - 2\cos\vartheta - \sin^2\vartheta \cos\vartheta) / 4$$

При полном несмачивании стенки жидкостью ($\vartheta = 180^\circ$, $\cos\vartheta = -1$) $\Delta\Phi_k^1 = \Delta\Phi$. При любой же степени смачивания ($\vartheta < 180^\circ$) $\Delta\Phi_k^1 > \Delta\Phi$, т.е. работа образования капли на стенке меньше работы образования сферической капли, причем с уменьшением краевого угла работа уменьшается. При полном смачивании ($\vartheta = 0$, $\cos\vartheta = 1$) работа образования капли на стенке равна нулю.

Следовательно, вероятность образования капли на стенке должна превышать вероятность образования капли в свободном пространстве. Стимулирующее конденсацию действие стенок возрастает с уменьшением краевого угла.

Как уже отмечалось, самопроизвольная конденсация водяного пара в свободном пространстве в отсутствие стенок становится заметной лишь при 5-8-кратном пересыщении. На стенках, смачиваемых конденсирующейся жидкостью, конденсация должна начинаться при меньших пересыщениях, полное ($\vartheta = 0$, $\Delta\Phi = 0$) обеспечивает конденсацию уже при ничтожно малых пересыщениях. Поэтому практически конденсация пара всегда начинается на готовых поверхностях раздела - на стенках, взвешенных пылинках.

Атомная теория роста кристаллов. Форма кристалла

Рассмотрим идеальный случай бездефектного зародыша. Его минимальный линейный размер r_k определяется формулой (8), а форма растущего монокристалла при совершенной кристаллической решетке определяется из условия равновесия кристалла с расплавом. Согласно теории Гиббса это условие сводится к тому, что свободная энергия для данного объема должна быть минимальной. Принимая, что объемная свободная энергия постоянна, имеем

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i(hkl) S_i(hkl) = \min \quad (22)$$

Если общая свободная энергия постоянна, то из (22) получаем

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i(hkl) dS_i(hkl) = 0 \quad (23)$$

Развиваться будут те грани, которые уменьшают общую свободную поверхностную энергию. Для оценки скорости роста разных граней ($h_i k_i l_i$) с поверхностью $S_i(hkl)$ рассмотрим кристалл, ограниченный n гранями ($i=1, 2, \dots, n$), для которого p_i расстояние от центра кристалла до грани ($h_i k_i l_i$).

Объем кристалла V равен

$$V = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n p_i S_i(hkl) \quad (24)$$

и изменение объема, когда одни грани растут за счет других,

$$dV = \sum_{i=1}^n S_i(hkl) dp_i \quad (25)$$

И то же время из формулы (24) имеем

$$dV = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n [S_i(hkl) dp_i + p_i dS_i(hkl)] \quad (26)$$

Если при этом объем не меняется, то $dV=0$ и из (25) и (26)

$$\sum_{i=1}^n p_i dS_i(hkl) = 0 \quad (27)$$

Из сравнения уравнений (23) и (27) следует, что

$$p_i \sim \alpha_i(hkl) \quad (28)$$

Так как линейная скорость роста s_i определяется для перемещения грани (hkl) в перпендикулярном направлении из уравнения (28), следует, что s_i пропорциональна удельной поверхностной свободной энергии грани. Развивая идею Браве, предположили, что грани, обладающие наибольшими ретикулярными плотностями (плотность атомов в конкретной грани решетки Браве), имеют минимальные поверхностные энергии, т.е. для них $s_i = \min$.

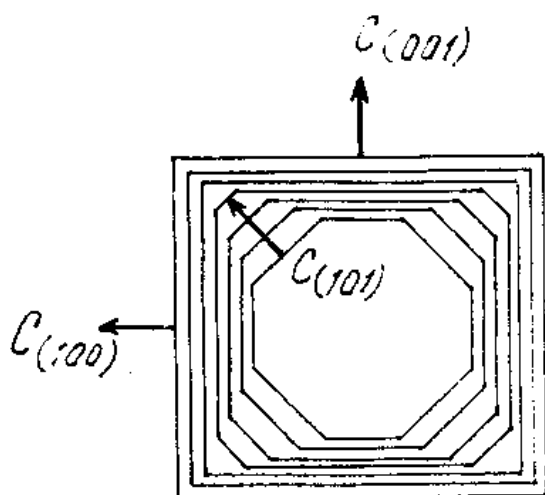


Рис.4. Зависимость конечной формы кристалла от скоростей роста граней

Тогда, если ретикулярная плотность плоскостей (100) выше, чем плоскостей (101), то $s_{100} < s_{101}$ (рис. 4). Более быстро растущие плоскости, как видно из рис. 4, зарастают и исчезают совсем. Форма кристалла при этом будет определяться медленно растущими плоскостями с наибольшими ретикулярными плотностями L_{hkl} .

Для грани (hkl) $L_{hkl} = S_0^{-1}(hkl)$, где $S_0(hkl)$ - площадь параллелограмма, вершины которого

образованы четырьмя ближайшими атомами этой плоскости.

Объем элементарной ячейки равен $V_0 = S_0(hkl) d_{hkl}$, d_{hkl} - межплоскостное расстояние, поэтому

$$L(hkl) = d_{hkl} / V_0 \quad (29)$$

или для кубической сингонии

$$L(hkl) = a_0 / (V_0 \cdot g), \quad \text{где } g^2 = h^2 + k^2 + l^2 \quad (30)$$

Ретикулярная плотность обратно пропорциональна g и для примитивной кубической решетки уменьшается с увеличением индексов hkl (таблица I). Это объясняет конечную форму кристалла, имеющего примитивную кубическую решетку.

Для о.ц.к. и г.ц.к. решеток надо учесть, что действительные расстояния между атомными плоскостями уменьшаются вдвое при определенных ориентациях плоскостей (для о.ц.к. при $h+k+l \neq 2n$ и для г.ц.к. при не одинаковой четности h,k,l), в этих случаях для вычисления g надо брать удвоенные индексы (200) вместо (100) и т.д.

Из таблицы I следует, что для о.ц.к. металлов ретикулярная плотность понижается в ряду: (110), (100), (211), (311), (111).

По таблице I L для г.ц.к. решеток уменьшается в ряду (111), (100), (110), (311), (331), (211) и т.д., а скорость роста этих граней соответствует теории растет. Очевидно, следует ожидать для г.ц.к. металлов чаще всего грани (111), затем (100).

Таблица I.

Индексы граней кристалла кубической сингонии (hkl) и характеристика ретикулярной плотности g.

Примитивный куб	(hkl)	(100)	(110)	(111)	(210)	(211)	(221)	(310)
	g	1	2	3	5	6	9	10
ОЦК	(hkl)	(200)	(110)	(222)	(420)	(211)	(442)	(310)
	g	4	2	12	20	6	36	10
ГЦК	(hkl)	(200)	(220)	(111)	(420)	(422)	(442)	(620)
	g	4	8	3	20	24	36	40

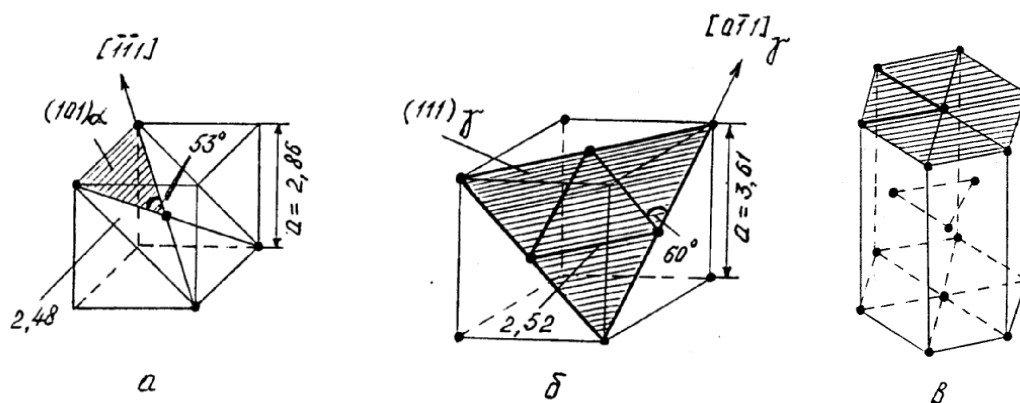


Рис.5. Расположение атомов в плоскостях наибольшей ретикулярной плотности типичных металлических решёток: а – ОЦК, плоскость (101) в α -Fe; б – ГЦК, плоскость (111) в Si; в – ГПУ, плоскость (0001).

Порядок выполнения работы.

1. Приготовить микроскоп МБИ-6 к работе в проходящем свете.
2. Приготовить растворы поваренной соли (NaCl), красной кровяной соли ($K_3 Fe(CN)_6$ - калий железосинеродистый), близкие к насыщению.
3. Положить каплю раствора на стеклянную пластинку и наблюдать процесс кристаллизации, фиксируя время.

4. Зарисовать форму критического зародыша, описать наблюдаемые процессы и сделать выводы.
5. Построить кривые скорости роста кристаллов.

Вопросы по теории:

1. Расчет критических размеров зародышей при кристаллизации из жидкой фазы. Гомогенное и гетерогенное зарождение.
2. Влияние степени переохлаждения на размеры зародыша.
3. Рост кристаллов при положительном и отрицательном температурном градиенте.
4. Капиллярная кристаллизация.
5. Основы теории гетерогенного зародышеобразования.
6. Формы роста кристаллов.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

ВВЕДЕНИЕ

Использование термодинамики в физическом металловедении позволяет определить, находится ли данная система в равновесии или же реакция будет протекать дальше. Эти сведения являются первым этапом изучения процессов в сплавах, так как вопросы о скорости и механизме протекания реакций остаются без ответа.

Общие закономерности сосуществования устойчивых фаз, отвечающие теоретическим условиям равновесия, выражаются в форме, называемой *правилом фаз* или *законом Гиббса*.

Для графического изображения состояния сплава строится диаграмма состояния, которая показывает фазовый состав сплава, обладающий при данных условиях (температура, концентрация, давление) минимумом свободной энергии. В соответствии с этим изменения в состоянии, которые отражены в диаграмме, относятся к равновесным условиям, т.е. при отсутствии перенагрева или переохлаждения.

Однако равновесные превращения в действительности не могут совершаться в таких условиях, и поэтому диаграмма состояния представляет теоретический случай и используется в практике для рассмотрения превращений при малых скоростях нагрева и охлаждения.

ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Правило фаз представляет собой математическое выражение условия равновесия системы и показывает количественную зависимость между числом степеней свободы C , числом компонент k , числом фаз f .

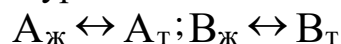
Фазой называется однородная по структуре и свойствам часть системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через которую структура и свойства изменяются скачком. Следовательно, однородная жидкость является однофазной системой, а механическая смесь двух видов

кристаллов - двухфазной, так как каждый кристалл отличается от другого по составу или по строению, и они отделены один от другого поверхностью раздела.

Компонентами называются вещества, образующие систему. Чистый металл представляет собой однокомпонентную систему, сплав двух металлов - двухкомпонентную и т.д. Химические соединения можно рассматривать как компоненты лишь в том случае, если они не диссоциируют на составные части в исследуемых интервалах температур.

Под *числом степеней свободы* системы понимают число внешних и внутренних параметров (температура, давление, концентрация), которые можно изменять, не нарушая равновесия системы, без изменения числа фаз. Если число степеней свободы равно нулю (*инвариантная система*), то нельзя изменять температуру, давление, концентрацию без того, чтобы это не вызвало изменения числа фаз или не нарушило равновесие системы. Если число степеней свободы равно единице (*моновариантная система*), то возможно изменение в некоторых пределах одного из перечисленных факторов, и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз и не нарушит равновесное состояние системы.

Для вывода правила фаз рассмотрим равновесие твердой и жидкой фаз в двойном сплаве, состоящем из атомов А и В. Равновесие, установившееся в системе, можно выразить в виде уравнения:



Процессы кристаллизации – плавления, как правило, происходят при постоянном давлении, поэтому изменение общей свободной энергии двухфазной системы может быть представлено в виде:

$$\delta F = \delta F_{ж} + \delta F_{т},$$

где $\delta F_{ж}$ и $\delta F_{т}$ - изменение свободных энергий Гельмгольца для жидкой и твердой фаз соответственно.

Изменение энергии каждой фазы пропорционально числу добавленных атомов δn_i , $\delta F = \sum_{i=1,2} \mu_i d n_i$

где μ_i - химический потенциал компонента А (i=1), В (i=2). Тогда уравнение равновесия в замкнутой системе будет иметь вид:

$$\delta F = \sum_i \mu_i^ж d n_i^ж + \sum_i \mu_i^т d n_i^т = 0 \quad (1)$$

Так как имеет место переход только между жидкой и твердой фазами, то выполняется равенство: $d n_i^ж = -d n_i^т$, (2). Подставляя (2) в (1), получим:

$$(\mu_A^ж - \mu_A^т) d n_A + (\mu_B^ж - \mu_B^т) d n_B = 0$$

Так как $d n_A$ и $d n_B$ могут изменяться независимо, условиями равновесия являются:

$$\mu_A^ж = \mu_A^т; \mu_B^ж = \mu_B^т \quad (3)$$

При добавлении к системе третьего компонента D, легко показать, что к двум условиям равновесия (3) добавляется новое: $\mu_D^{\text{ж}} = \mu_D^{\text{т}}$.

В общем случае для равновесия любых двух фаз с произвольным числом компонент требуется, чтобы для каждого компонента были справедливы следующие уравнения:

$$\mu_K^{\alpha} = \mu_K^{\beta} \quad (4)$$

Таким образом, в случае равновесия химический потенциал каждого компонента одинаков для каждой фазы так же, как температура и давление.

Предположим, что система состоит из k компонент и f фаз. Если система находится в равновесии, то химические потенциалы первого, второго и т.д. компонент во всех фазах равны между собой, например для первого компонента :

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^f \\ \text{второго компонента :} \quad \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^f \\ \text{третьего компонента :} \quad \mu_3^1 &= \mu_3^2 = \dots = \mu_3^f \\ \text{k -го компонента :} \quad \mu_k^1 &= \mu_k^2 = \dots = \mu_k^f \end{aligned} \quad (5)$$

В каждой строчке имеется (f-1) уравнений, а всех строк k и, следовательно, всего уравнений k(f-1).

Переменными в нашей системе являются температура, давление и концентрация. Предполагая, что в каждую фазу входят все компоненты, в ней можно изменять концентрации (k-1) компоненты (концентрация последнего компонента определяется по разности). Так как всего имеем f фаз, то количество переменных будет по концентрации: f(k-1); по температуре: 1; по давлению: 1. Итого f(k-1)+2 переменных.

Число степеней свободы определяется как разность числа независимых переменных и числа уравнений:

$$C = f(k-1)+2-k(f-1).$$

Откуда правило фаз:

$$C = k - f + 2 \quad (6)$$

Если в процессе фазовых превращений давление остается постоянным, то

$$C = k - f + 1 \quad (7)$$

Это выражение правила фаз мы будем применять к системам, считая давление во всех процессах неизменным.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

1. МЕТОД ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В систему двойных сплавов при постоянном давлении свободная энергия на 1 моль фазы полностью определяется температурой системы и ее составом. На рис. 1 а показана зависимость молярной свободной энергии F сплава АВ от состава сплава, состоящего из жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесном состоянии, при температуре T_1 . Для жидкой фазы значение свободной энергии ниже, чем для твердой, при любых соотношениях компонентов А и В в сплавах, за исключением случая чистого вещества А. Следовательно, температура T_1 является температурой плавления для чистого вещества А, T_0^A . Сплавы $A_x B_{1-x}$ (при любом значении x) находятся в жидком состоянии.

При понижении температуры изменяется взаимное расположение кривых $F_L(N_B)$, $F_S(N_B)$, а форма их практически не изменяется. На рис. 1б приведено положение кривых свободной энергии при температуре $T_2 < T_1$. В точке X кривые $F_L(N_B)$, $F_S(N_B)$ пересекаются. К обеим кривым можно провести одну касательную, т.е. $(\frac{\partial F_L}{\partial N_B})_q = (\frac{\partial F_S}{\partial N_B})_p$. Из этого следует, что любой сплав, рас-

положенный между точками касания (р, q) общей касательной к обеим кривым, будет иметь минимальную свободную энергию в том случае, если существует как смесь твердой фазы состава р и жидкой фазы состава q. Твердая фаза в интервале составов от чистого компонента А до точки р имеет более низкие значения свободной энергии, чем жидкая фаза. Таким образом, в интервале концентраций от чистого элемента А до точки р сплав представляет собой однофазную систему и находится в твердом состоянии. В промежутке концентраций (р, q) система находится в гетерофазном состоянии при равновесии твердой S_p и жидкой L_q фаз. Дальнейшее увеличение концентрации N_B переводит систему в гомогенное жидкое состояние при температуре T_2 .

На рис. 1в изображена диаграмма, которая обобщает выводы из рис. 1а, 1б и ряда аналогичных кривых для промежуточных температур $T_2 < T < T_1$. Диаграмма, построенная в координатах температура - состав, называется *диаграммой состояния*. Она показывает: во первых, что при температурах выше кривой АqО (кривая *ликвидус*) сплавы различного состава состоят из одной жидкой фазы; во вторых, что при температурах ниже кривой АqD (кривая *солидус*), все сплавы находятся в твердом состоянии; в третьих – в интервале температур между кривыми ликвидуса и солидуса, т.е. в области ОqApD, сплавы состоят из двух фаз. Составы этих фаз при каждой температуре Т определены точками пересечения р, q горизонтали с кривыми ликвидуса и солидуса. Эта горизонталь называется *конодой*.

Рассмотренный метод построения диаграмм состояния требует вычисления свободной энергии каждой фазы как функции ее состава. На практике почти всегда проще строить эти диаграммы непосредственно по экспериментальным результатам термического и структурного анализов.

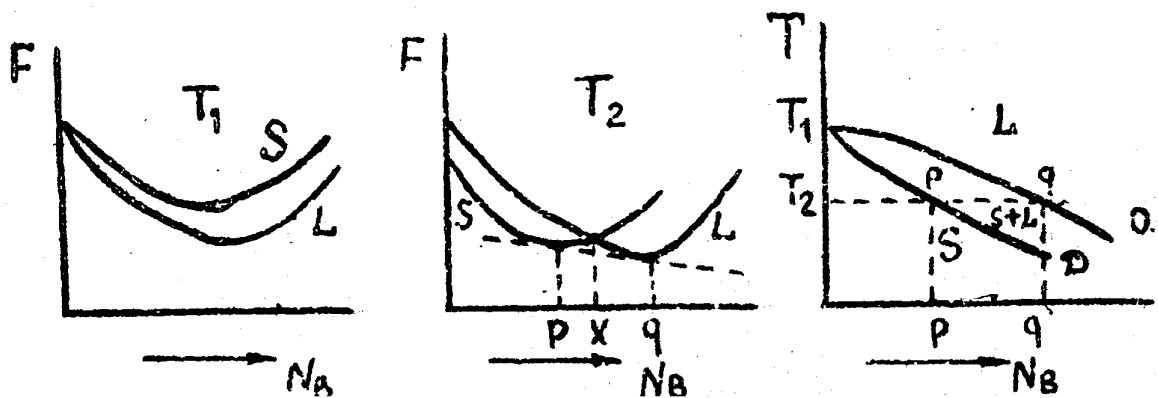


Рис. 1. Зависимость молярной свободной энергии жидкой (L) и твердой (S) фаз от атомной доли компонента В (N_B) для температуры T_1 (а) и T_2 (б). Диаграмма состояния (с).

2. МЕТОД ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для однозначного определения равновесия фаз в системе необходимо использовать несколько экспериментальных методов в сочетании друг с другом. Здесь мы рассмотрим построение кривых ликвидуса и солидуса. Термическим методом регистрируют температуру и строят кривые охлаждения в координатах температура T – время τ .

В печь помещают тигель, в котором расплавляют исследуемый сплав (рис.2). Затем в сплав помещают горячий спай термопары, защищенный фарфоровым или кварцевым колпачком, и выключают печь. Начинается процесс охлаждения сплава, при этом температуру сплава отмечают через равные промежутки времени.

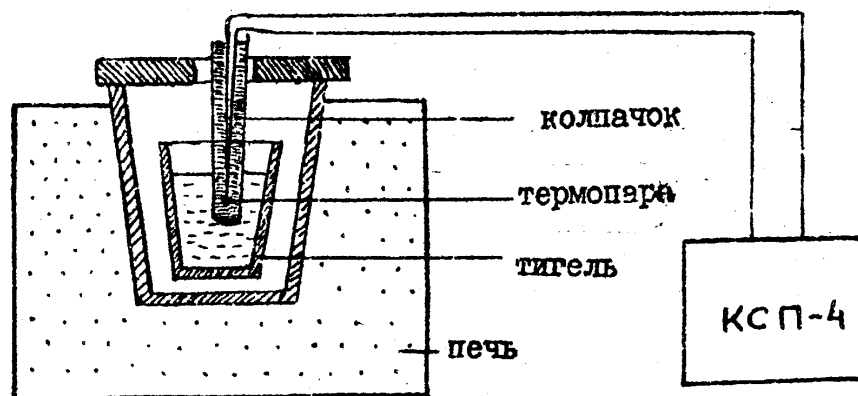


Рис. 2. Схема установки для определения процесса кристаллизации термическим методом

Наступление изменений в состоянии системы в связи с выделением скрытой теплоты превращения отражается на кривой $T(\tau)$. По остановкам и перегибам на кривой зависимости $T(\tau)$, вызванных тепловыми эффектами превращений, определяют температуру превращений.

На рис. 3а показана кривая кристаллизации чистого металла. Число степеней свободы при кристаллизации металла, состоящего из одного компонента ($k=1$) и двух фаз ($f=2$), равно $S=k-f+1=0$. Это означает, что в течение времени кристаллизации температура образца будет постоянной.

При охлаждении жидкого сплава $A_{1-x} B_x$ скрытая теплота плавления начинает выделяться, как только температура твердого раствора достигнет температуры ликвидуса. При кристаллизации твердого раствора в равновесии находятся две фазы: жидкость и твердый раствор ($f=2$), состоящий из двух

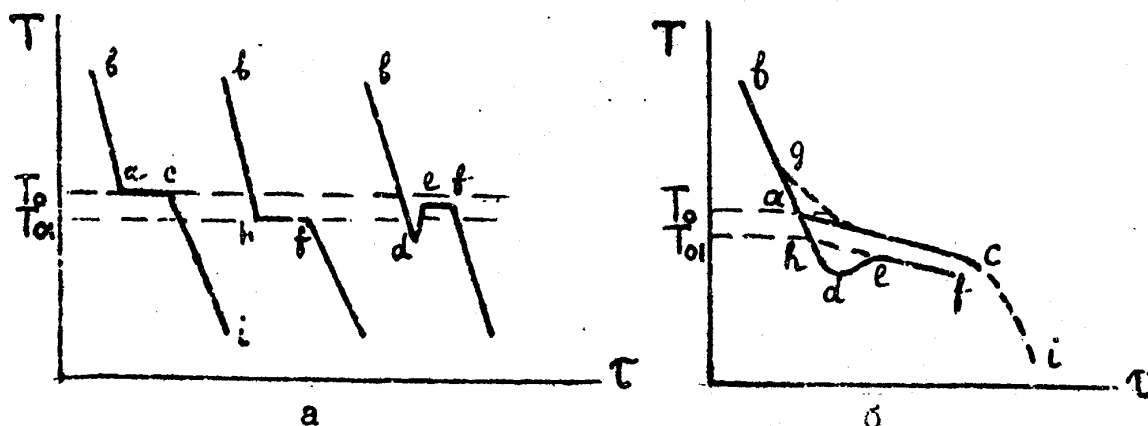


Рис.3. Кривые охлаждения и кристаллизации чистого металла (а) и твердого раствора (б)

компонент $k=2$. Число степеней свободы равно $S=k-f+1=1$, поэтому кристаллизация двухкомпонентного сплава идет в некотором температурном интервале. На кривой охлаждения такого сплава наблюдается точка перегиба, отвечающая началу кристаллизации сплава (точка а). Окончание этого процесса произойдет при температуре, соответствующей точке. На рис. 3 б сплошной кривой bac отмечен процесс охлаждения и кристаллизации обсуждаемого сплава.

В сплавах, состоящих из двух компонент с ограниченной растворимостью их в твердом состоянии возможны две твердые фазы α и β (фаза α является твердым раствором на основе компонента А, а фаза β - твердый раствор на основе компонента В) и одна жидкая. На рис.4 показаны кривые охлаждения для нескольких сплавов такой системы. На кривой охлаждения сплава состава x выявляются две критические точки (рис 4а). Первая критическая точка а отвечает температуре начала кристаллизации твердого раствора α или β . Число степеней свободы при этом равно $S=k-f+1=2-2+1=1$ и поэтому кристаллизация идет при переменной температуре. Состав сплава постоянен, хотя концентрации фаз, находящихся в равновесии при различных температурах, изменяется. Выделение фазы, богатой компонентом А, приводит к обогащению жидкости компонентом В. Вторая критическая точка с отвечает температуре кристаллизации сплава *эвтектического* состава ($x=D$) и имеет вид горизонтальной площадки (рис.4а). При этой температуре в равновесии находятся три фазы (α_E, β_F, L_D). Число степеней свободы равно $s=k-f+1=2-3+1=0$. Следовательно, состояние системы является *инвариантным*, то есть ни один

внешний или внутренний параметр изменять нельзя. Эвтектическую кристаллизацию можно записать в виде обратимой реакции:

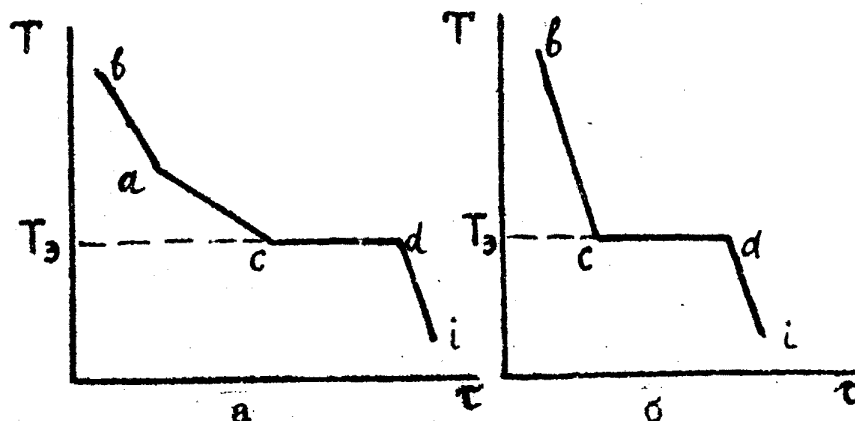
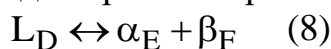


Рис.4. Кривые охлаждения двойных сплавов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии: состав x (а), эвтектический состав (б)

При эвтектическом инвариантном ($C = 0$) равновесии температура и составы фаз не могут изменяться, пока одна из фаз не пропадет, т.е. пока не закончится кристаллизация. При эвтектической температуре T_e жидкость состава D превращается в кристаллы двух типов твердых растворов: α_E и β_F . Индекс возле символа фазы показывает состав фазы.

На кривой охлаждения сплава состава D имеется только горизонтальный участок cd при температуре эвтектической кристаллизации $T = T_e$ (рис. 4б) Эвтектическое превращение протекает по формуле (8).

Окончание кристаллизации сплавов связано с увеличением числа степеней свободы системы $C = k - f + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$, что приводит к резкому увеличению скорости охлаждения (участок ci , di , рис 3,4).

Полученные температуры ликвидуса и солидуса из анализа кривых охлаждения ряда сплавов разного состава наносят на диаграмму в координатах температура – концентрация. Точки ликвидуса соединяют одной линией, а точки солидуса – другой и получают равновесную диаграмму состояния (рис.ба).

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КРИВЫХ ОХЛАЖДЕНИЯ

В идеальных условиях критические точки, отвечающие температуре начала кристаллизации, хорошо заметны (точка a на рис.3,4). Однако на практике при реальном охлаждении сплавы часто переохлаждаются и кривая bac принимает форму bhf или $bdef$ на рис. 3а или $bhdef$ на рис, 3б. Переохлаждение при кристаллизации обусловлено энергетической причиной. При равновесной температуре кристаллизации свободные энергии жидкой и твердой фаз одинаковы $F_L = F_S$. Для начала кристаллизации необходимо, чтобы этот процесс был энергетически выгоден и сопровождался уменьшением свободной энергии системы. Из рис. 5 видно, что это возможно только при охлаждении жидкости

ниже температуры T_0 , Температура, при которой практически начинается кристаллизация, называется фактической температурой кристаллизации T_{01} .

Для исключения или уменьшения переохлаждения необходимо принимать ряд мер: перемешивать расплавы, использовать чистые исходные вещества, применять термопары из проволоки малого диаметра, выбирать оптимальные размеры образца и т. д.

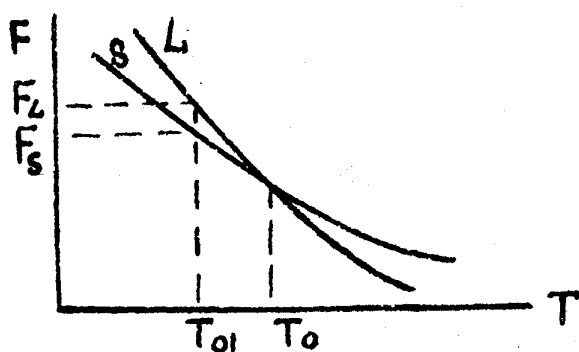


Рис.5. Свободная энергия жидкой и твердой фаз однокомпонентного сплава как функция температуры

Если эксперимент проводится в печи, остывающей с постоянной скоростью, то за некоторое время перед выделением последних кристаллов твердой фазы начинается ускорение охлаждения (кривая s_1 на рис. 3б). Последние кристаллы твердой фазы, выделяющиеся практически в неравновесных условиях, оказываются богаче легирующим компонентом по сравнению со средним составом сплава, и, следовательно, затвердевают при более низкой температуре. Если диффузия протекает настолько быстро, что в процессе эксперимента обеспечиваются равновесные условия, то фактическая температура окончания кристаллизации T_0 (точка С на рис. 3) практически совпадает с истинной температурой солидуса. Эвтектическая кристаллизация

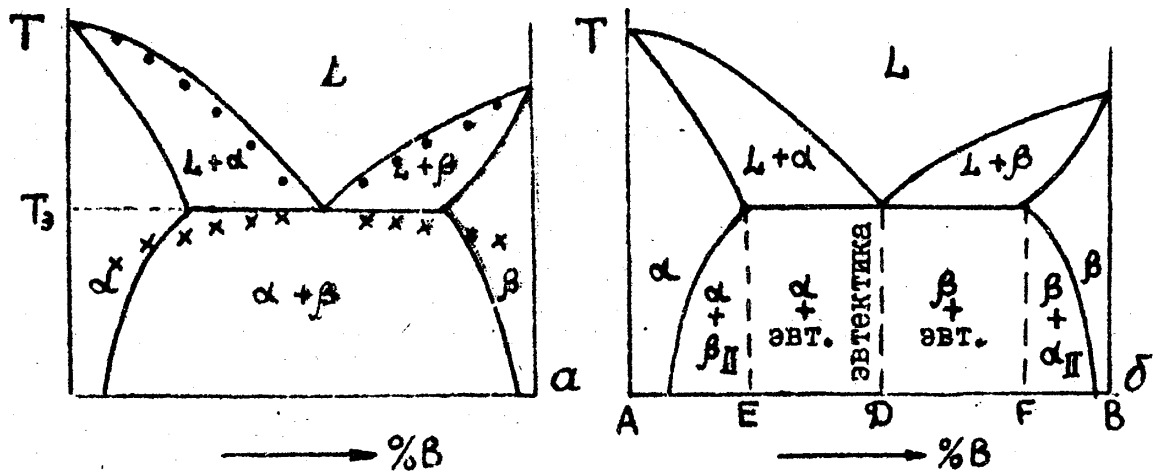


Рис. 6. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью компонент в твердом состоянии: а) фазовая диаграмма; x - температура эвтектической остановки на кривых $T(\tau)$; • - температура верхней критической точки на кривых $T(\tau)$; б) структурная диаграмма

также может протекать при переохлаждении. Разность между фактической и истинной температурой эвтектики тем больше, чем меньше количество кристаллизующейся жидкости. Необходимо отметить, что протяженность горизонтального участка на кривой $T(\tau)$ пропорциональна количеству превращающейся жидкости. На рис. 6а иллюстрируются возможные ошибки в построении диаграммы состояния по экспериментальным точкам, а на рис. 6б показано, какие структуры образуются в двухкомпонентной системе с эвтектическими превращениями. Структура, образующаяся из жидкости состава D по кривой $T(\tau)$ на рис. 4б, называется эвтектической. Сплавы состава от E до D по структуре, называются доэвтектическими, а состава от D до F - заэвтектическими и имеют характер кривых охлаждения $T(\tau)$, схожий с изображенными на рис. 4а.

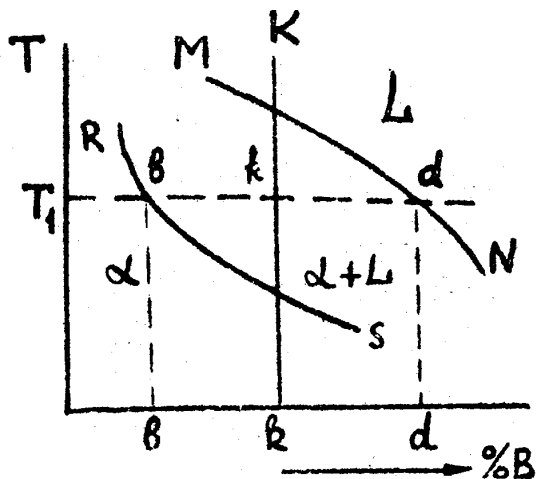


Рис.7. Участок диаграммы состояния

В процессе кристаллизации изменяется количество каждой фазы и концентрация фаз. При любой постоянной температуре, когда в сплаве данного состава существуют две фазы, можно определить количество обеих фаз и их концентрации. Для этого служит правило отрезков.

Для примера рассмотрим участок диаграммы состояния с двухфазной областью. В точке k, показывающей состояние сплава k при температуре T_1 , сплав

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ ПО ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ. ПРАВИЛО ОТРЕЗКОВ

В процессе кристаллизации изменяется количество каждой фазы и концентрация фаз. При любой постоянной температуре, когда в сплаве данного состава существуют две фазы, можно определить количество обеих фаз и их концентрации. Для этого служит правило отрезков.

состоит из кристаллов твердой фазы (α - твердого раствора атомов В в кристаллической решетке компонента А) и жидкой фазы (L). Проекция на ось концентраций точек пересечения коноды при $T=T_1$ с линиями (MN и RS), ограничивающими данную область на диаграмме, показывают концентрации компонент в фазах. Так сплав состава k при $T = T_1$ состоит из α - фазы состава b и жидкости состава d.

Количество этих фаз можно определить. Взятый в качестве примера сплав k, содержит k% компонента В и $(100 - k, \%)$ компонента А. При температуре T_1 этот сплав состоит из α - фазы и жидкости. Если общее количество сплава принять за единицу, то $1 = m_\alpha + m_L$, где m_α - количество α - фазы, m_L - количество жидкой фазы. Так как концентрации компонента В в α -фазе определяется точкой b, то всего α -фаза содержит $b \cdot m_\alpha$ компонента В. В жидкости концентрация компонента В определяется точкой d и всего в жидкой фазе $d \cdot m_L$ компонента В. Зная, что весь сплав имеет k,% компонента В, составим уравнение:

$$k = b \cdot m_\alpha + d \cdot m_L \quad (9)$$

Решая уравнение (9) совместно с ранее записанным равенством $1 = m_\alpha + m_L$ получим:

$$m_\alpha = \frac{k-d}{b-d} = \frac{kd}{bd}; \quad m_L = \frac{b-k}{b-d} = \frac{bk}{bd} \quad (10)$$

Здесь принято, что разности концентраций равны длинам отрезков на оси концентраций:

$$k-d=kd; \quad b-k=bk; \quad b-d=bd$$

Отношение количеств жидкой L и α - фаз равно:

$$\frac{m_\alpha}{m_L} = \frac{kd}{bk} \quad (11)$$

Равенства (10) и (11) отражают правило отрезков, согласно которому определяется соотношение количеств фаз при данной температуре. Длина горизонтальной линии bd (или отрезка bd на оси концентраций) между точками пересечения линии при $T = T_1$ с линиями, ограничивающими данную двухфазную область диаграммы, показывает общее количество сплавов. Отрезки линии bd между точкой K, определяющей состав заданного сплава. и точками b и d, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз. Отрезок kd показывает количество α - фазы, а отрезок bk - количество жидкой фазы L.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ С ОГРАНИЧЕННОЙ
РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТ

Рассмотрим сплав АВ, который представляет систему с ограниченной растворимостью компонент в твердом состоянии. Это значит, что в данной системе существует две твердые фазы: α - твердый раствор на основе компонента А и β - твердый раствор на основе компонента В. В жидком состоянии компоненты неограниченно растворяются друг в друге и образуют однородную жидкость L.

В таких системах возможно неинвариантное равновесие при одновременном сосуществовании трех фаз L, α и β . В зависимости от того какая реакция протекает в условиях существования трех фаз, могут быть два вида диаграмм: диаграмма с эвтектикой (эвтектическое неинвариантное превращение) $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ или диаграмма с перитектикой (перитектическое неинвариантное превращение) $L + \alpha \leftrightarrow \beta$.

Рассмотрим диаграмму состояния с эвтектическим превращением (рис.8). Около

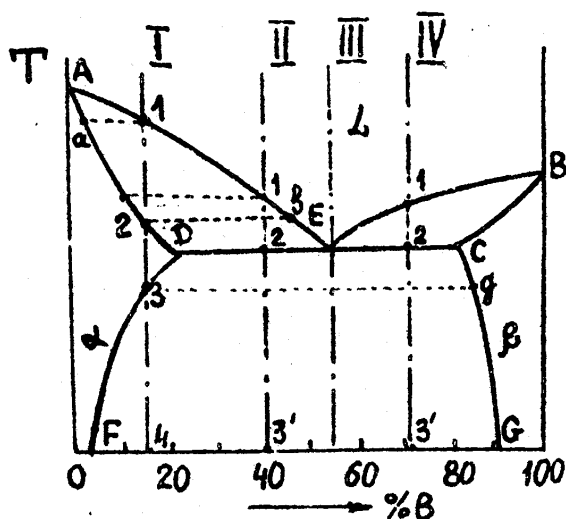


Рис.8. Диаграмма состояния с эвтектикой

вертикалей, соответствующих чистым компонентам А и В, находятся области существования твердых растворов α и β . Предельная растворимость в твердом состоянии компонента В в А изменяется с температурой по кривой DF, а предельная растворимость А в В – по кривой CG. Сплавы, находящиеся между этими кривыми, в твердом состоянии двухфазны и состоят из

смеси фаз $\alpha + \beta$. Линия АЕВ является на этой диаграмме линией ликвидус, линия АДЕСВ - линией солидус. Зная правило фаз и правило отрезков, можно проследить за процессом кристаллизации любого сплава.

СПЛАВ I.

При температурах, выше температуры, соответствующей точке 1, данный сплав находится в жидком состоянии. В точке 1 начинается процесс кристаллизации: из жидкости выделяются кристаллы твердого раствора α , концентрация которого изменяется по кривой а- 2, а жидкость при этом изменяет свой состав по кривой 1 – б. В точке 2 кристаллизация закончится, и полученные кристаллы твердого раствора должны иметь (для равновесной кристаллизации) концентрацию исходной жидкости.

Полученные кристаллы α -твердого раствора не претерпевают изменений до точки 3, лежащей на линии предельной растворимости в твердом состоянии. Ниже этой точки твердый раствор α является пересыщенным и выделяет избыточные β -кристаллы, которые будут называться *вторичными кристаллами*.

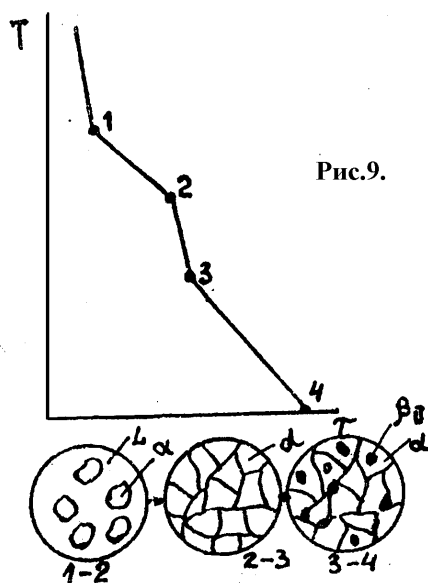


Рис.9.

Состав твердого раствора α изменяется по кривой 3 – F вследствие выделения кристаллов β концентрации g-G. Количество кристаллов β при охлаждении увеличивается. Кривая охлаждения и схемы структур этого сплава при различных температурах показаны на рис.9.

Вторичные кристаллы β , выделившиеся из α -твердого раствора, часто обозначаются символом β_{II} , в отличие от первичных β -кристаллов (β_I), выделяющихся из жидкости. Процесс же выделения вторичных кристаллов из твердой фазы носит название *вторичной кристаллизации* в отличие от процесса первичной кристаллизации, когда кристаллы образуются из жидкости.

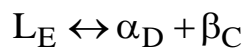
сти.

Сплав, концентрация которого лежит левее точки F, не будет иметь вторичных выделений β_{II} - кристаллов.

Линия CG показывает зависимость предельной растворимости от температуры в β - твердом растворе и показывает область выделения вторичных α_{II} кристаллов.

СПЛАВ II

При кристаллизации этого сплава, в отличие от предыдущего, при достижении горизонтальной линии DEC наступает неинвариантная реакция. В равновесии находятся три фазы – L_E , α_D , β_C . По достижении температуры, соответствующей горизонтали DEC наступает эвтектическая реакция – жидкость выделяет кристаллы обоих твердых растворов:



Реакция эта неинвариантная, так как для двухкомпонентного сплава в равновесии находятся три фазы ($C=k-f+1=2-3+1=0$). Все три фазы, участвующие в реакции, имеют определенные составы и температура этого превращения постоянна.

В результате кристаллизации сплава II, кроме первичных (выделившихся при охлаждении от точки 1 до точки 2) α - кристаллов, образуется эвтектика ($\alpha+\beta$). Количество первично выделившихся α -кристаллов и эвтектики определяется правилом отрезков на линии DE

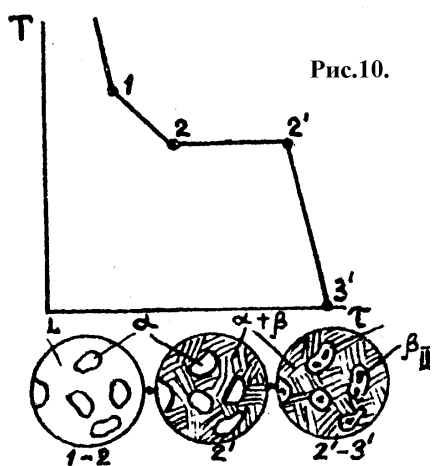


Рис.10.

$$\frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} = \frac{m_{\alpha}}{m_L} = \frac{2E}{D2}$$

При охлаждении ниже температуры T_E α - кристаллы выделяют вследствие изменения растворимости вторичные β - кристаллы. Кривая охлаждения сплава II и схема структур этого сплава показаны на рис. 10.

Выделение вторичных кристаллов из эвтектических составляющих обычно не обнаруживается, при микроскопическом исследовании, так как вторичные выделения

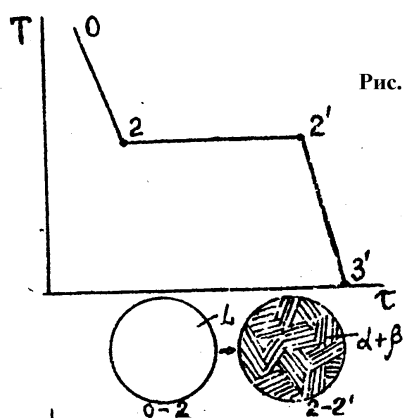


Рис.11.

объединяются с такой же (одноименной) фазой эвтектики.

СПЛАВ III

При охлаждении жидкой фазы эвтектического состава E кристаллизация начинается только при достижении эвтектической температуры. На кривой охлаждения (рис.11) отрезок 0-2 соответствует охлаждению жидкого сплава, отрезок 2-2' - кристаллизации эвтектики и 2'-3' - охлаждению закристаллизовавшегося сплава. Схемы структур этого сплава в отдельные моменты охлаждения показаны на рис.11.

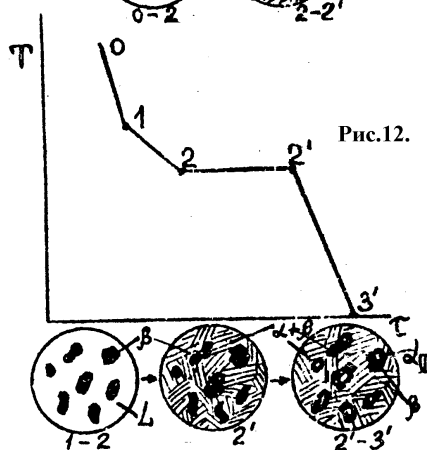


Рис.12.

СПЛАВ IV

Кривая охлаждения и схемы структур *заэвтектического* сплава показаны на рис.12. Отрезок 0-1 - соответствует охлаждению жидкости, отрезок 1-2 выделению кристаллов β - твердого раствора, 2-2' - кристаллизации эвтектики и 2-3' - охлаждению закристаллизовавшегося сплава. На схемах структур β - кристаллы показаны черными (рис.12) в отличие от структур *доэвтектических* сплавов (рис.10), где α -кристаллы показаны белыми.

При кристаллизации сплавов составы жидкой и твердой фаз изменяются

соответственно по кривым ликвидуса и солидуса. Равновесные условия

требуют, чтобы скорость диффузии в выпавших кристаллах твердой фазы

была достаточно высокой для обеспечения однородности состава

кристаллов по объему. На практике диффузия обычно протекает медленно

и выравнивание состава растущих кристаллов не происходит; поэтому первые выпавшие из жидкости кристаллы образуют богатую компонентом А (или В) сердцевину растущих кристаллов α (или β).

Наружные слои кристаллов, которые образуются на поздних стадиях кристаллизации содержат больше компонента В (или А) по сравнению с равновесным составом.

В реальных условиях кристаллизации количество жидкой фазы, остающейся при эвтектической температуре, будет больше, чем соответствующее равновесным условиям. В связи с этим будет больше и количество эвтектики, чем этого можно ожидать из равновесной диаграммы состояния.

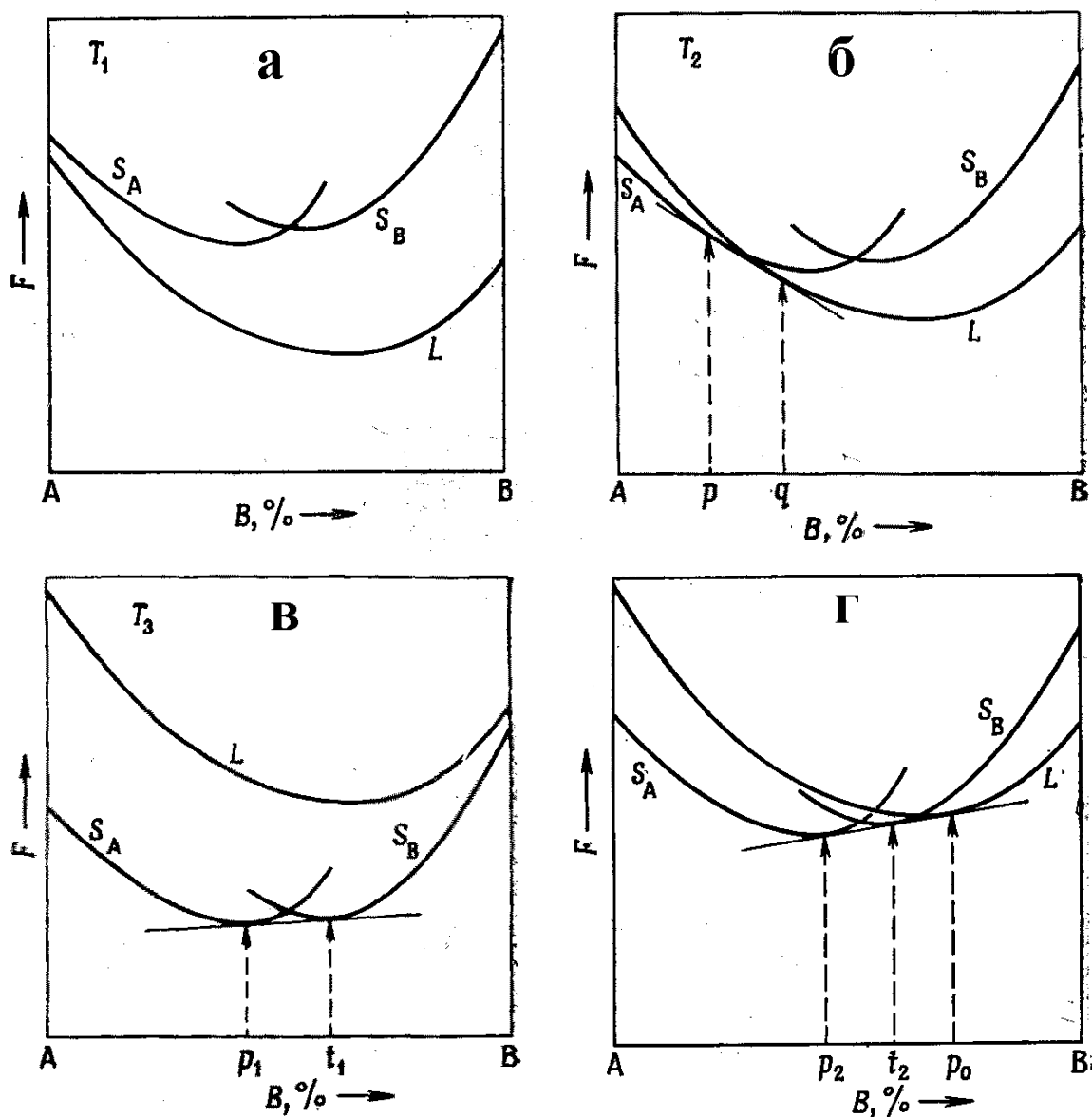


Рис.13. Относительное расположение кривых свободной энергии для системы с ограниченной растворимостью компонент в твёрдом состоянии

Если кривые свободной энергии рассматриваемой системы расположены так, как показано на рис. 13 а, то все состояния, через которые проходит система при понижении температуры, представлены на рис. 13 б, в. Жидкость состава q , рис. 13 б, находится в равновесии с α - твердым раствором состава p , а β - твердый раствор при этой температуре не находится в равновесии с этими фазами. Промежуточное состояние между температурами T_2 и T_3 показано на рис.13 г. При этой особой температуре T_p (и никакой другой) в равновесии снова оказываются три фазы; жидкая фаза состава p_0 находится в равновесии с α - и β - твердыми растворами состава p_2 и t_2 соответственно. Соответствующая диаграмма состояния показана на рис. 14. Точку P называют *перитектической*; Значение этой диаграммы состояния заключается в том, что при температуре T_p жидкость состава p_0 (L_{p_0}) реагирует с кристаллами α -

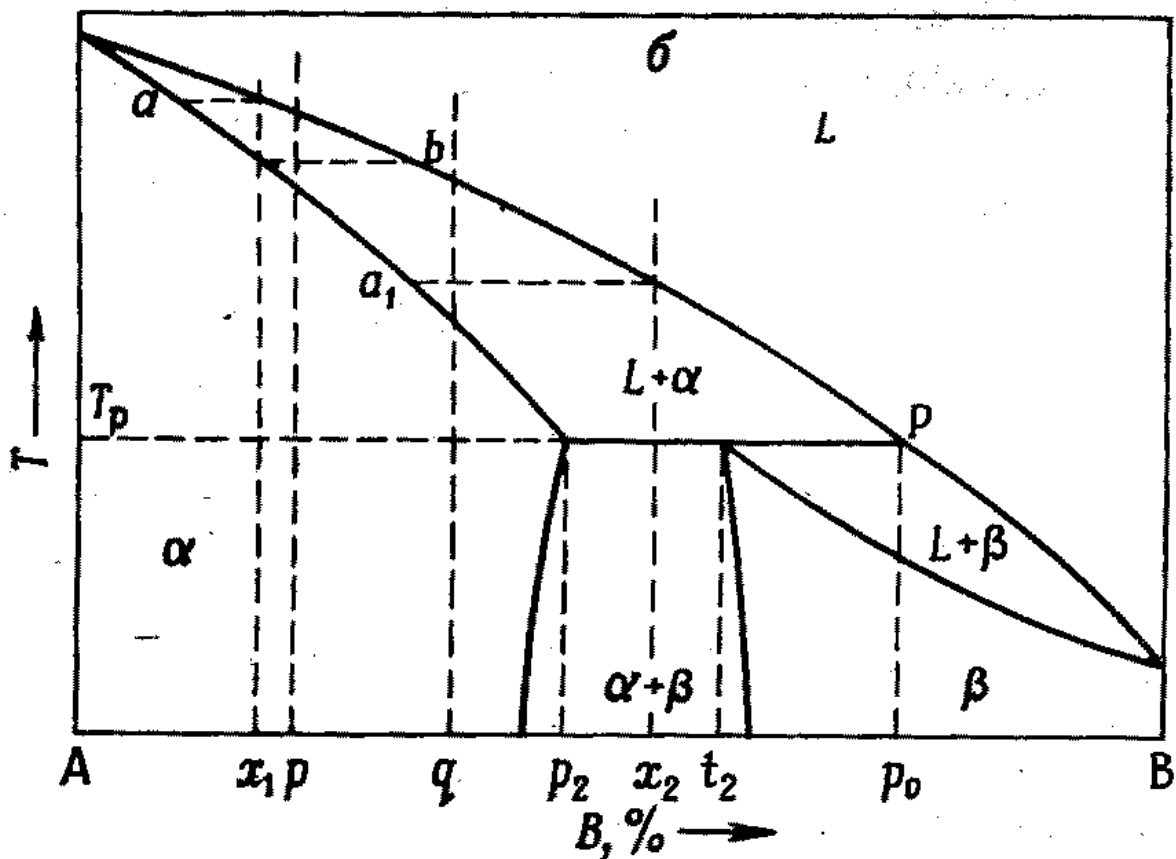
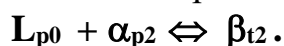


Рис 14. Равновесная диаграмма с невариантным перитектическим превращением

твёрдого раствора состава p_2 (α_{p_2}) в результате чего образуются кристаллы β - твёрдого раствора состава t_2 (β_{t_2}). В равновесных условиях температура остаётся постоянной и равной T_p до тех пор, пока не закончится невариантная перитектическая реакция:



В сплаве состава x_2 по окончании кристаллизации α - твёрдого раствора следует перитектическая реакция. В равновесных условиях эта реакция протекает при постоянной температуре T_p до тех пор, пока не израсходуется вся оставшаяся жидкость. По окончании кристаллизации сплав оказывается состоящим из кристаллов α - и β - твёрдых растворов, относительные весовые количества которых определяются в соответствии с равновесной диаграммой состояния по правилу рычага ($x_2 t_2 / p_2 x_2$). На практике, однако, начавшаяся перитектическая реакция может привести к тому, что вокруг выпавших α - кристаллов в результате их взаимодействия с жидкостью по перитектической реакции образуются оболочки из β - фазы. Всякое дальнейшее взаимодействие α - кристаллов с жидкостью поэтому должно протекать путем диффузии через оболочку из β - фазы, а скорость этого процесса обычно недостаточно велика, чтобы обеспечить условия равновесия. В результате этого перитектическая реакция фактически заканчивается преждевременно.

ЗАДАНИЕ 1

АНАЛИЗ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Bi-Sn

1. Перечертить диаграмму состояния системы Bi-Sn (рис.15а). Вертикальными линиями отметить исследуемые составы сплавов. Определить равновесные температуры начала и конца кристаллизации для всех пяти сплавов.

2. Заполнить таблицу:

Состав сплава	Температура начала кристаллизации	Температура конца кристаллизации
100% Sn		
10% Sn – 90% Bi		
20% Sn – 80% Bi		
42% Sn – 58% Bi		
70% Sn – 30% Bi		

3. Для всех сплавов построить кривые охлаждения и привести схемы структур в отдельные моменты охлаждения.

4. Объяснить полученные результаты. Сделать выводы.

5. Пользуясь правилом фаз, построить кривые охлаждения сплавов: Pb – 35%Sn, Sb-35%Pb, Al-35%Zn (рис.15 б, в; рис.16 а, б).

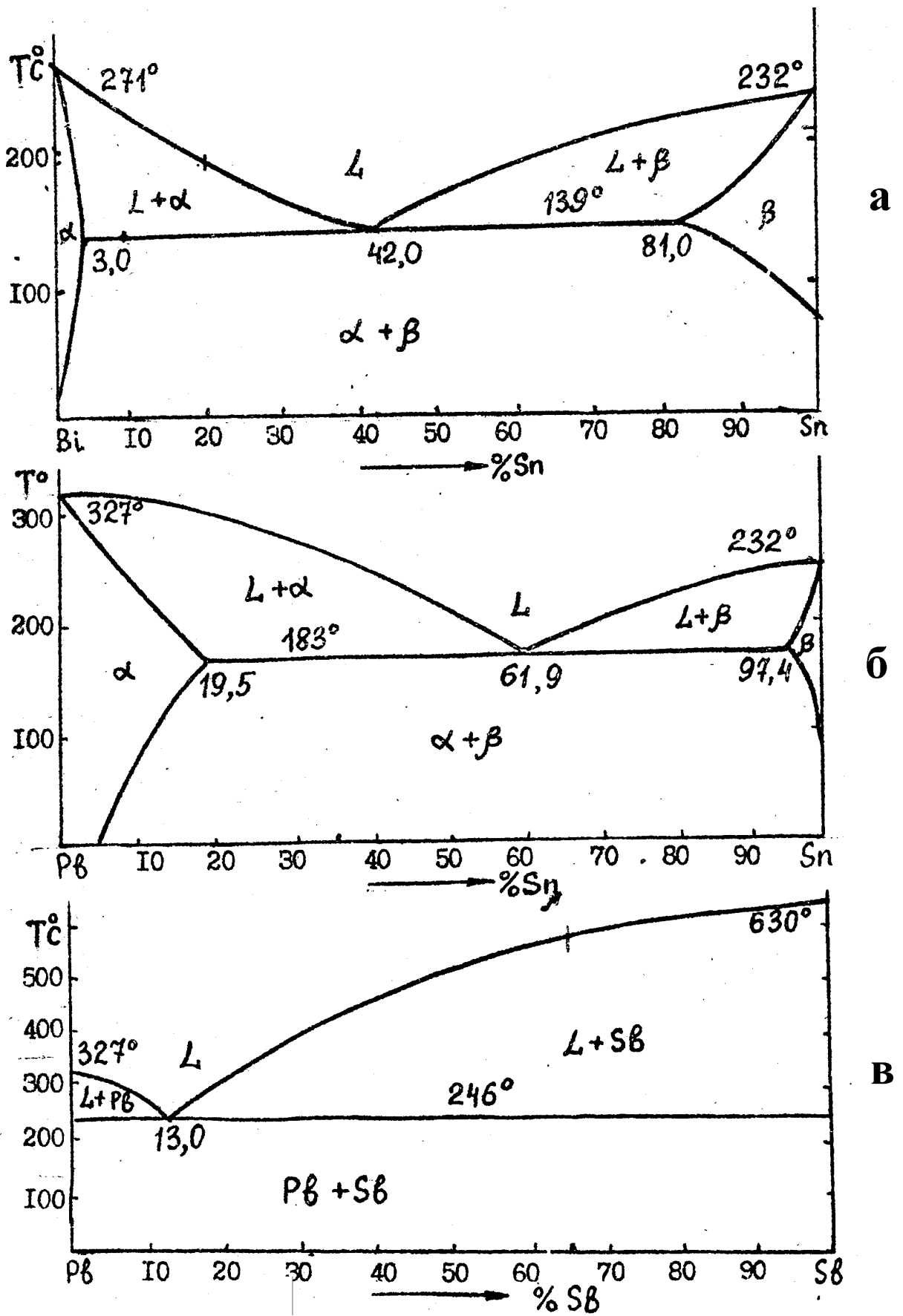


Рис 15. Диаграммы состояния сплавов Bi-Sn (а), Pb-Sn (б), Pb-Sb (в)

ЗАДАНИЕ II

ПРОВЕСТИ КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПО ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ

1. Начертить диаграмму состояния системы Bi-Sn.
2. Определить по диаграмме состояния структурные составляющие и их количество, используя правило отрезков, для сплавов, составы которых указаны в таблице.
3. Зарисовать схематически элементы структуры приведенных сплавов.
4. Данные анализа по диаграмме состояния записать в таблицу:

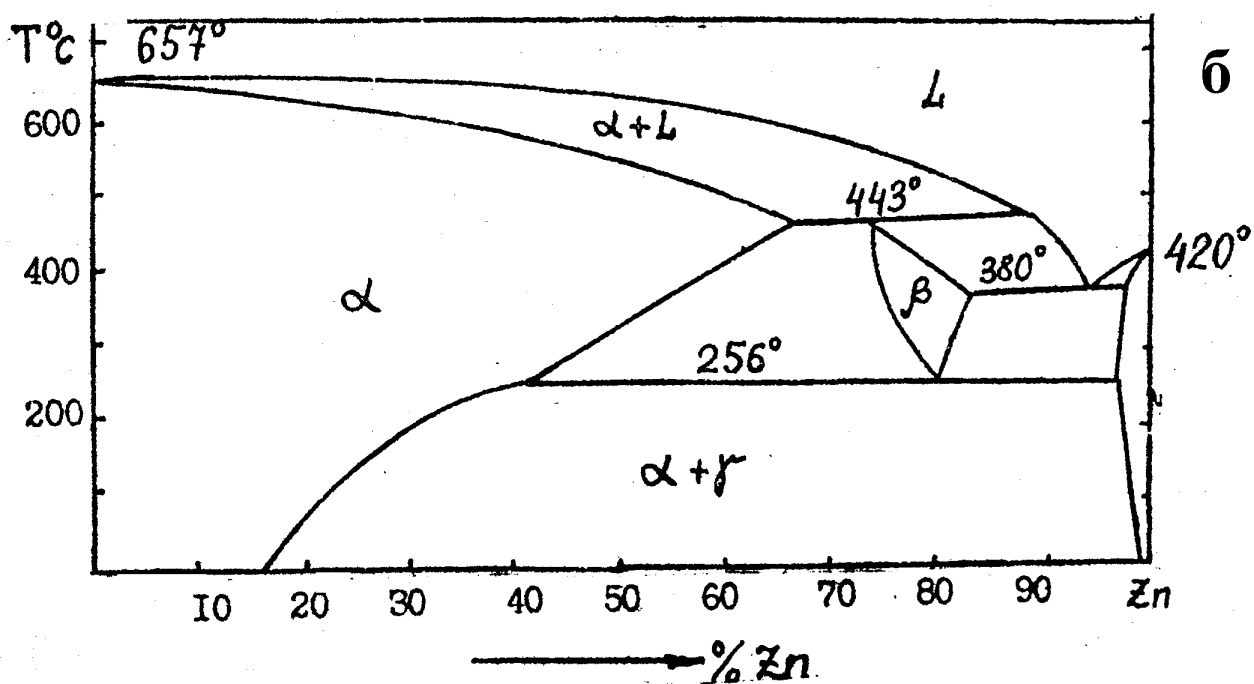
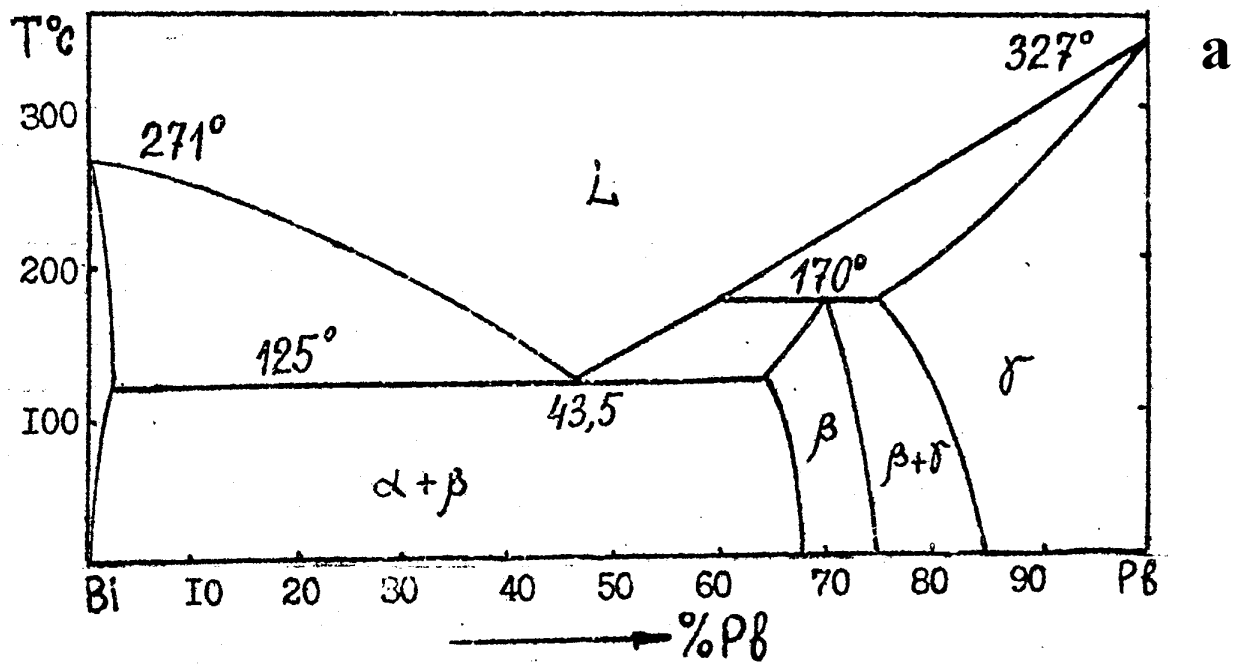


Рис 16. Диаграммы состояния сплавов Bi - Pb (а), Al - Zn (б)

Состав сплава	По диаграмме	
	Доля эвтектики, %	Доля α (или β), %
10% Sn – 90% Bi		
25% Sn – 75% Bi		
35% Sn – 65% Bi		
42% Sn – 58% Bi		
70% Sn – 30% Bi		

6. Объяснить структуры данных сплавов, сделать выводы.

ЗАДАНИЕ III

АНАЛИЗ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

1. Начертить заданную диаграмму состояния.
2. В каждой области диаграммы указать структуры, образующиеся в сплавах данной системы.
3. Построить схематически в координатах температура – время кривые охлаждения для четырех – пяти сплавов. (Кривая охлаждения, которую строят при выполнении задачи, должна показывать не только характер превращения, но, кроме того, и относительное количество сплава, превращающегося при постоянной температуре).
4. Построить схему кристаллизации заданных сплавов. Показать графически структуры, образующиеся в процессе кристаллизации, а также превращения, протекающие в этих сплавах при охлаждении. (Для изображения каждой отдельной структуры необходимо предварительно установить условные обозначения, указав, что представляет собой данная структурная составляющая).
5. Заполнить таблицы.

ТАБЛИЦА I

<i>Номер фазы</i>	<i>Обозначение фазы</i>	<i>Характеристика фазы</i>

ТАБЛИЦА II

<i>Температура невариантного превращения</i>	<i>Формула невариантного превращения</i>	<i>Название невариантного превращения</i>

ЗАДАНИЕ IV

ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Провести анализ полученных кривых охлаждения.
2. По данным кривым охлаждения построить фазовую диаграмму двух-компонентного сплава.

ТАБЛИЦА АТОМНЫХ РАДИУСОВ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Элемент	Атомный радиус, А	Элемент	Атомный радиус, А	Элемент	Атомный радиус, А
Ac	1.88	Ho	1.78	Re	1.37
Ag	1.44	In	1.62	Rh	1.37
Al	1.43	Ir	1.36	Ru	1.32
As	1.25	K	2.31	Sb	1.46
Au	1.44	La	1.87	Sc	1.65
Ba	2.17	Li	1.52	Si	1.18
Be	1.11	Lu	1.76	Sm	1.82
Bi	1.56	Mg	1.60	Sn	1.51
Ca	1.97	Mn	1.30	Sr	2.15
Cd	1.49	Mo	1.36	Ta	1.43
Ce	1.82	Na	1.86	Tb	1.79
Co	1.25	Nb	1.43	Tc	1.35
Cr	1.25	Nd	1.83	Th	1.80
Cs	2.63	Ni	1.25	Ti	1.46
Cu	1.28	Np	1.55	Tl	1.70
Dy	1.79	Os	1.34	Tm	1.76
Er	1.77	Pa	1.61	U	1.56
Eu	1.98	Pb	1.75	V	1.32
Fe	1.24	Pd	1.38	W	1.37
Ga	1.22	Po	1.68	Y	1.82
Gd	1.81	Pr	1.83	Yb	1.94
Ge	1.22	Pt	1.39	Zn	1.33
Hf	1.57	Pu	1.59	Zr	1.58

АЛЮМИНИЕВЫЕ И МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Алюминий.

Чистый алюминий легкий металл, плотность которого $\gamma=2.7$ г/см³. Кристаллическая решетка алюминия – ГЦК, период решетки $a=4.041$ Å. Он хорошо проводит тепло и электричество ($\rho=2.6548$ Ом·мм²/м). Алюминий химически активен, но образующаяся плотная пленка Al_2O_3 предохраняет его от коррозии. Механические свойства чистого алюминия: $\sigma_{\text{пр}} \approx 150$ МПа, $\delta \approx 50$ %, модуль упругости $E = 7 \cdot 10^3$ МПа.

Алюминий высокой чистоты маркируется А99 (99.999 % Al), А8, А7, А6, А5, А0 (содержание алюминия от 99.85 % до 99 %). Технический алюминий хорошо сваривается, имеет высокую пластичность. Из него изготавливают различные строительные конструкции, малонагруженные детали машин. Алюминий используется как электротехнический материал для изготовления кабелей, проводов, шин.

Алюминиевые сплавы.

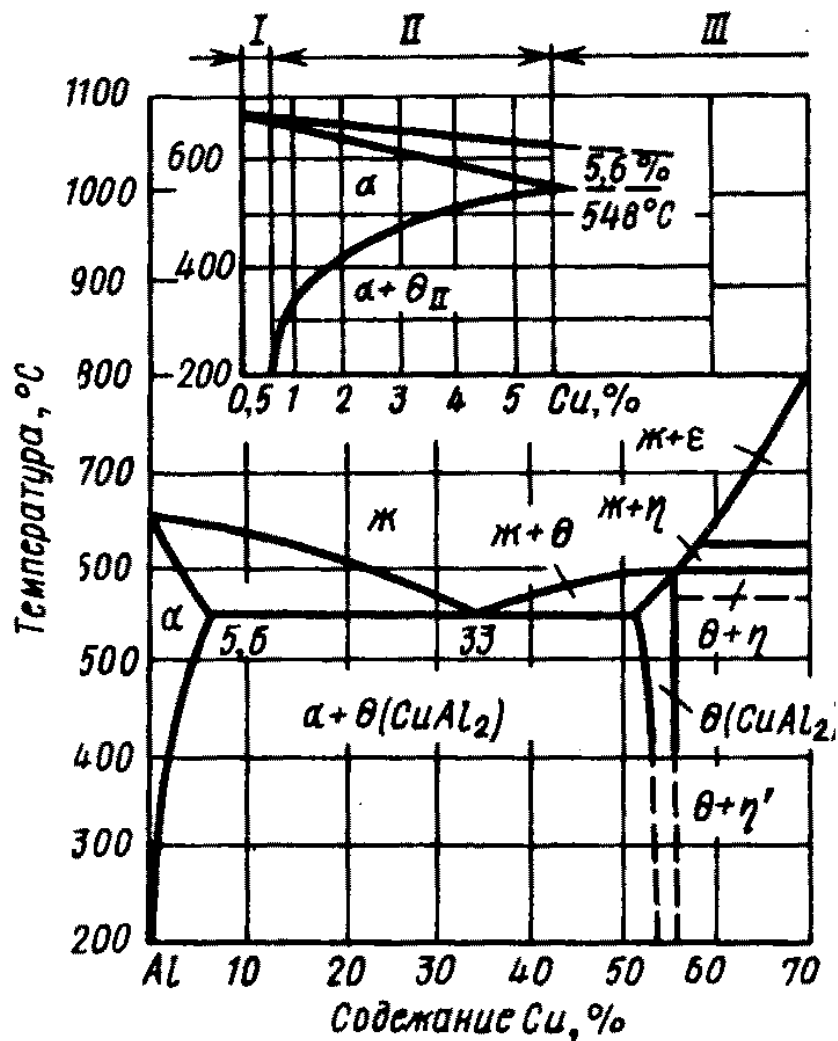


Рис 17. Диаграмма состояния системы Al - Cu

Алюминий с другими элементами образует сплавы, диаграммы состояния которых подобны диаграмме Al-Cu. На основе диаграммы состояния алюминиевые сплавы по технологическим свойствам подразделяются на три группы: I – деформируемые сплавы, не упрочняемые термообработкой; II – деформируемые сплавы, упрочняемые термообработкой; III – литейные сплавы.

Принцип маркировки алюминиевых сплавов.

Буква Д в начале марки обозначает сплавы типа дюралюминов, буква А в начале марки – технический алюминий. Буквы АК, стоящие в начале марки, присвоены ковким алюминиевым сплавам, В – высокопрочным сплавам. Буквы АЛ имеют

марки литейных сплавов. После этих букв отмечается условный номер сплава. Часто за условным номером следуют обозначения, характеризующие состояние сплава: М – мягкий (отожженный); Т – термически обработанный (закалка + старение); Н – нагартованный; П – полунагартованный и др.

Деформируемые, упрочняемые термообработкой алюминиевые сплавы.

К таким сплавам относятся дюралюмины, которые являются сложными сплавами системы Al-Cu-Mg или Al-Mg-Zn-Cu.

Дюралюмины имеют пониженную коррозионную стойкость, для повышения которой в состав сплавов вводится марганец. При старении дюралюминов образуются более сложные фазы типа Al_2CuMn (S-фаза), $Al_2Mg_3Zn_3$ (Т-фаза) и др. Очень широкое применение находят дюралюминии в авиационной, автомобильной, в вагоностроении, в строительстве.

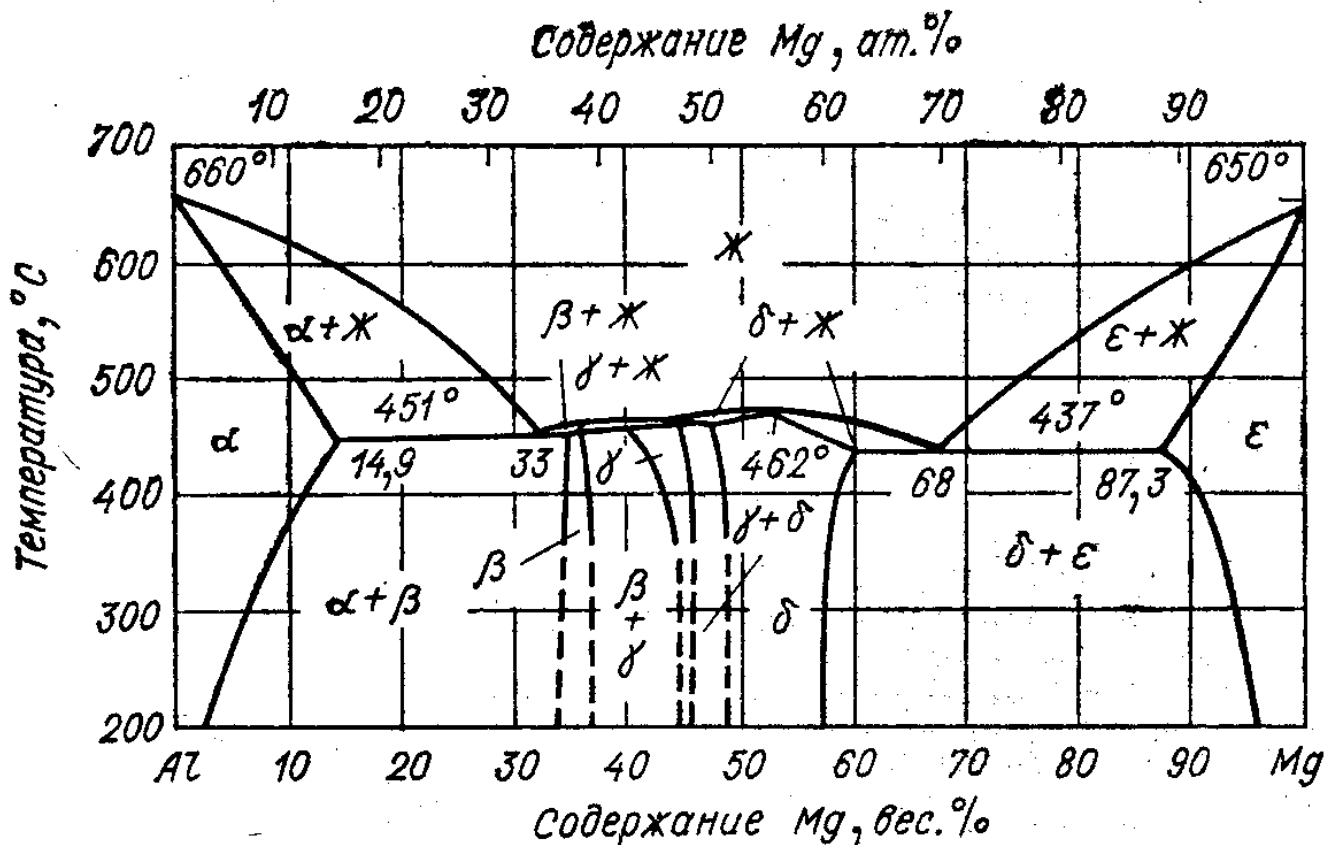


Рис 18. Диаграмма состояния бинарной системы Al-Mg

Деформируемые сплавы, не упрочняемые термообработкой.

К этим сплавам относятся сплавы типа Al-Mn (группа AMn) и Al-Mg (группа AMg). Эти сплавы хорошо обрабатываются давлением, хорошо свариваются и имеют высокую коррозионную стойкость. Повышение прочности их достигается нагартовкой.

Упрочнение от наклепа алюминия и его сплавов объясняется повышением плотности дислокации от 10^7 до 10^{11} см⁻². Из этих сплавов изготавливают строительные конструкции, емкости для жидкости.

Ковочные алюминиевые сплавы.

Поковки и штамповки из алюминиевых сплавов АКУ-1, АК6, АК8 и т.д. выполняют при температуре 380 - 450°C в течение 6 - 15 часов. Дополнительное введение в состав алюминиевых сплавов Ni, Fe, Ti повышает температуру рекристаллизации и жаропрочность состаренных сплавов до 300 °C. Из этих

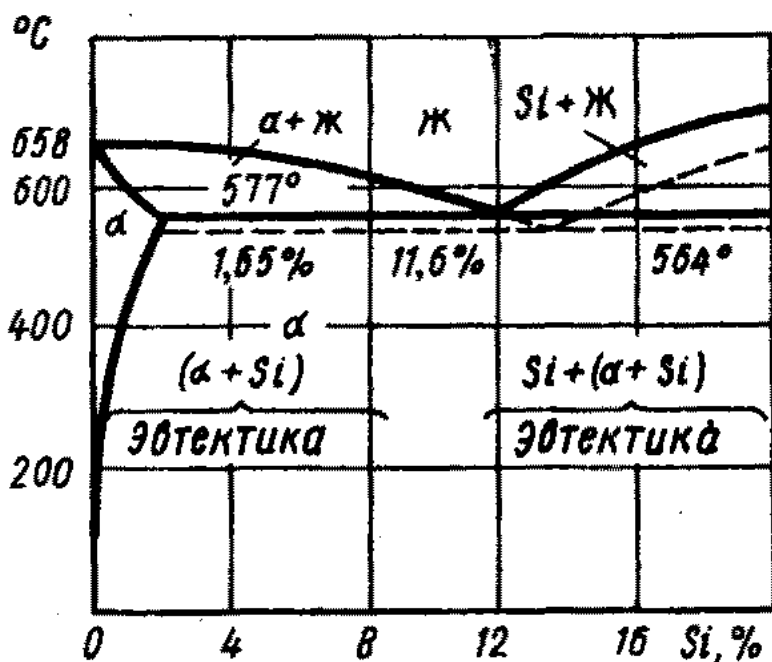


Рис 19

Диаграмма состояния Al — Si:

сплошные линии — до модифицирования; пунктирные — после модифицирования

сплавов изготавливают поршни, крыльчатки, лопатки и диски осевых компрессоров турбореактивных двигателей.

Характерными для сплава АК4-1 при нагружении ($T = 130^\circ\text{C}$) являются постоянная скорость ползучести в течение 40000 ч и малая скорость распространения трещин в деталях с концентраторами напряжений. Поэтому сплав АК4-1 применяется в сверхзвуковом самолетостроении. Из этого сплава изготавливают не толькоковки, но и прокат (листы, плиты, полосы, трубы и т.д.).

Литейные алюминие-

вые сплавы.

Типичными литейными алюминиевыми сплавами являются сплавы системы Al-Si – силумины (10 - 13 % Si). Существенного повышения прочности силуминов достигают модифицированием жидкого металла смесью солей ($2/3 \text{ NaF}$ и $1/3 \text{ NaCl}$). Введение Na в сплав приводит к смещению линий диаграммы состояния в сторону повышения концентрации кремния в эвтектике (до значения $\sim 14\% \text{ Si}$). Поэтому эвтектический или заэвтектический сплав до модифицирования, например АЛ2 (11...13 % Si), становится доэвтектическим после модифицирования. Структура сплава без модифицирования состоит из игольчатых кристаллов Si+Э ($\alpha+\text{Si}$). После модифицирования структура

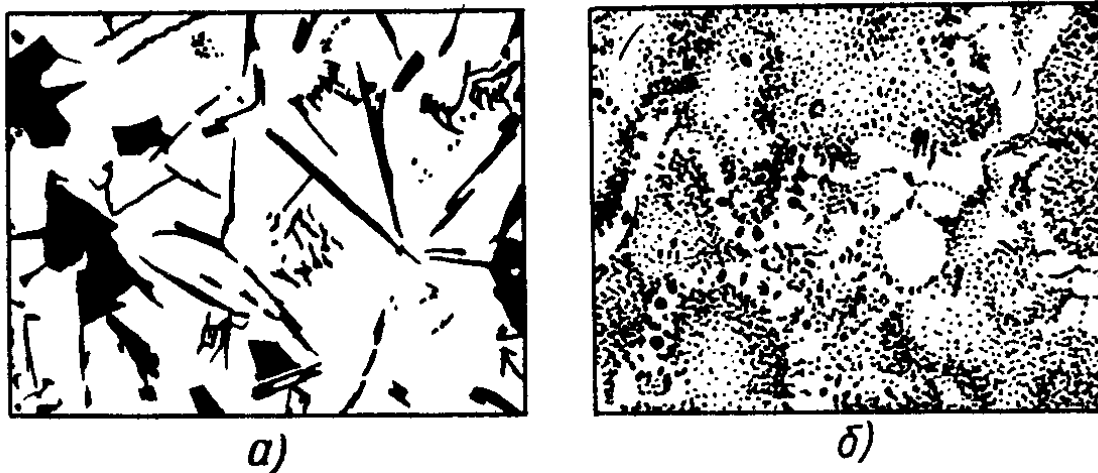


Рис 20. Микроструктура силумина:
а — до модифицирования; б — после модифицирования

сплава $\alpha+\text{Э}$ ($\alpha+\text{Si}$), причем эвтектика приобретает тонкое строение, что ведет к значительному улучшению механических свойств отливок.

Имеется много литейных сплавов алюминия разного состава, которые маркируются от АЛ2 до АЛ20.

В справочной литературе приводятся состав, условия оптимального использования, режимы термообработки и получаемые свойства сплавов. Упрочняющей обработкой литейных сплавов обычно является “закалка+искусственное старение” при повышенных температурах от 150 до 200 °С. Сплавы АЛ1, АЛ20 являются жаропрочными при температурах 275...300 °С.

Магний и его сплавы.

Магний – очень легкий металл; $\gamma=1.74 \text{ г/см}^3$, кристаллическая решетка магния – ГПУ. Магний очень активен химически, вплоть до самовозгорания на воздухе. Механические свойства технически чистого магния (Mg1): $\sigma_{\text{в}} \approx 190 \text{ МПа}$, $\delta \approx 18 \%$, модуль упругости $E = 45 \cdot 10^2 \text{ МПа}$.

Основными магниевыми сплавами являются сплавы Mg с Al, Zn, Mn, Zr. Магниевые сплавы делятся на деформируемые и литейные; они имеют диаграмму состояния, подобную диаграмме Al-Cu, поэтому подвержены незначительному упрочнению после закалки и искусственного старения. Закалка литого сплава проводится при температурах 380...420 °С, старение – при 200...300 °С.

Деформируемые Mg-сплавы.

Магний плохо деформируется при нормальной температуре. Пластичность сплавов повышается при горячей обработке давлением. Из деформируемых магниевых сплавов изготавливают детали автомашин, самолетов, прядильных и ткацких станков. В большинстве случаев эти сплавы обладают удовлетворительной свариваемостью.

Магниевые сплавы имеют высокую удельную прочность и поэтому широко используются в самолето- и ракетостроении.

В следующей таблице приводится удельная прочность (средняя прочность на единицу массы конструкции) важнейших конструкционных сплавов.

Материал	σ_B , МПа	γ , г/см ³	σ_B/γ
<i>Легированная сталь</i>	1200	7.85	150
	500	2.72	180
Алюминиевые сплавы	206	1.74	150
Магниеые сплавы	1250	4.5	280
Титановые сплавы			

МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ.

Медь имеет решетку ГЦК с параметром 3.608 Å; плотность меди 8.94 г/см³; температура плавления 1083 °С.

Характерным свойством меди является ее высокая электропроводность ($\rho=0,0178 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2/\text{м}$), поэтому медь находит широкое применение в электро-

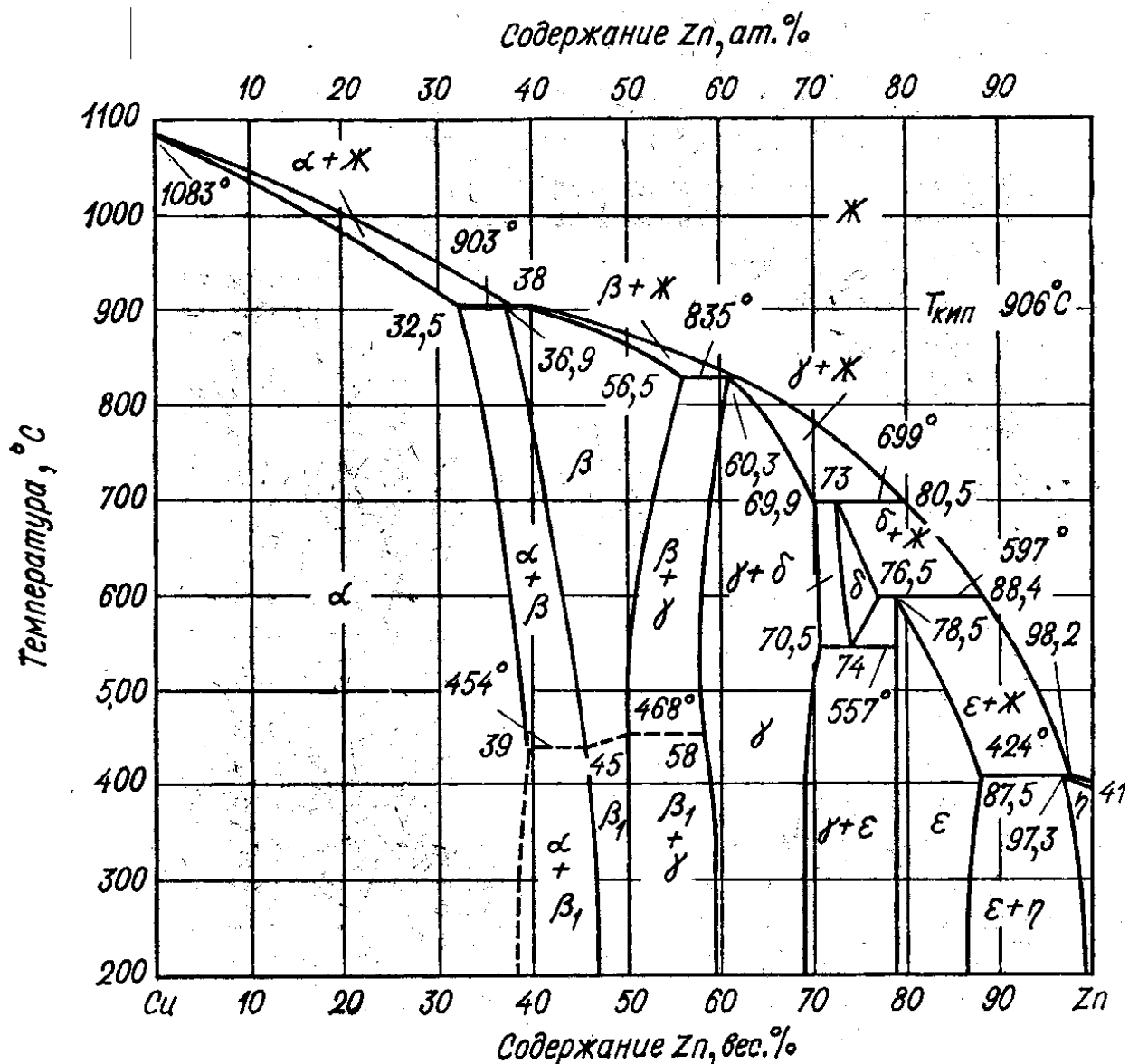


Рис 21. Диаграмма состояния системы Cu—Zn.

технике. Технически чистая медь маркируется: М00 (99.99 % Cu), М0 (99.95 % Cu), М2, М3 и М4 (99 % Cu).

Механические свойства меди относительно низки. Так, в литом состоянии $\sigma_{\text{в}} \approx 150 \dots 200 \text{ МПа}$, $\delta \approx 15 \dots 25 \%$. Поэтому в качестве конструкционного материала медь находит ограниченное применение. Повышение механических свойств достигается созданием разных сплавов на медной основе.

Различают две группы медных сплавов: латуни – сплавы меди с цинком, бронзы – сплавы меди с другими (кроме цинка) элементами.

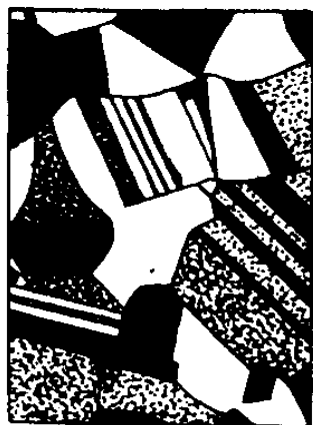
Латуни.

Латуни могут иметь в своем составе до 45% Zn. Повышение количества Zn до 45 % в латуни приводит к повышению свойств прочности ($\sigma_{\text{в}}$ до 450 МПа). Максимальная пластичность имеет место при содержании цинка около 37 %. При сплавлении меди с цинком образуется ряд твердых растворов α , β , γ , ϵ , из которых α является твердым раствором цинка в меди с предельной растворимостью цинка 39 %.

Фазы β , γ , ϵ являются твердыми растворами на базе электронных соединений: β -CuZn, γ -Cu₅Zn, ϵ -CuZn₇.

Из диаграммы состояния Cu-Zn видно, что в зависимости от состава имеются однофазные латуни, состоящие из α -твердого раствора, и двухфазные ($\alpha + \beta$)-латуни. На рис. Приведены микроструктуры таких сплавов.

Латуни маркируются буквой Л, за которой следует число, показывающее содержание меди в процентах; например, в сплавах Л62 имеется 62 % Cu и 38 % Zn. Если, помимо меди и цинка в сплаве имеются другие элементы, то для обозначения их после буквы Л ставятся буквы, являющиеся начальной буквой названия элементов (О – олово, С – свинец, Ж – железо, Ф – фосфор, Ц – цинк, Мц – марганец). Количество этих элементов обозначается соответствующими цифрами после числа, показывающего количество меди в латуни; например, сплав ЛАЖ60-1-1 содержит 60 % Cu, 1 % Al, 1 % Fe, 38 % Zn.



а)



б)

Рис 22. Микроструктуры:

а — α -латуни; б — $\alpha + \beta$ -латуни

Однофазные α -латуни используются для изготовления деталей деформированием в холодном состоянии. Из них изготавливаются ленты, гильзы патронов, радиаторные трубки, проволока. Для изготовления деталей деформированием при температуре выше 500 °С используются ($\alpha + \beta$)-латуни. Из двухфазных латуней изготавливают листы, прутки и другие заготовки, из которых последующей механической обработкой изготавливаются детали. Обрабатываемость резанием латуней улучшается присадкой в состав латуни небольшого количества свинца, например, латунь марки ЛС59-1, которую называют “автоматной латунью”.

Латуни имеют хорошую коррозионную стойкость. Это свойство дополнительно повышается присадкой небольшого количества олова. Латунь ЛО70-1 стойка против коррозии в морской воде и называется “морской латунью”.

Присадка в латунь никеля, железа повышает механическую прочность: $\sigma_{\text{в}} < 550$ МПа.

Из латуни можно изготавливать также детали методом литья. Наилучшей жидкотекучестью обладает литейная латунь марки ЛК80-3Л, несколько хуже литейные свойства латуней типа ЛА, ЛАЖ, ЛАЖМц.

Ввиду узкого интервала температур кристаллизации литейные латуни не склонны к ликвации. При кристаллизации имеют значительную (1.5...2 %) сосредоточенную усадку. Поэтому латунные отливки могут быть получены с высокой плотностью.

Детали, изготавливаемые из латуней деформированием, при содержании 20 % Zn подвержены “сезонному” растрескиванию во влажном воздухе при наличии в атмосфере следов сернистых газов. Саморастрескивание происходит из-за предпочтительной коррозии латуней по границам зерен в зоне неравномерного распределения напряжений. Для предотвращения растрескивания детали отжигают при температуре ниже температуры рекристаллизации (в большинстве случаев при 175...300 °С).

Сплавы меди с оловом (оловянные бронзы).

При сплавлении меди с оловом образуются твердые растворы и электронные соединения аналогично тому, как это имело место в сплавах Cu-Zn. В твердом состоянии в бронзах имеются фазы, природа которых следующая: α -твердый раствор олова в меди; β -твердый раствор на базе электронного соединения CuSn (электронная концентрация равна 3/2); δ -электронное соединение $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$; γ -твердый раствор на базе химического соединения; Cu_3Sn (ϵ – электронное соединение).

Сплавы Cu-Sn имеют ряд нонвариантных реакций: при 798 °С: $\alpha + \text{Ж} \rightarrow \beta$; при 586 °С: $\beta \rightarrow \text{Э}(\alpha + \gamma)$; при очень медленном охлаждении при 350 °С фаза δ распадается на α -твердый раствор и ϵ -фазу, что в реальных условиях охлаждения обычно не происходит. Наличие большого температурного интервала кристаллизации сплавов Cu-Sn обуславливает сильную склонность к ликвации этих сплавов. Благодаря ликвации сплавы с содержанием олова выше 5 % имеют в структуре эвтектоидную составляющую $\text{Э}(\alpha + \gamma)$, так как при повышенной скорости охлаждения превращения $\delta(\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8)$ не происходит.

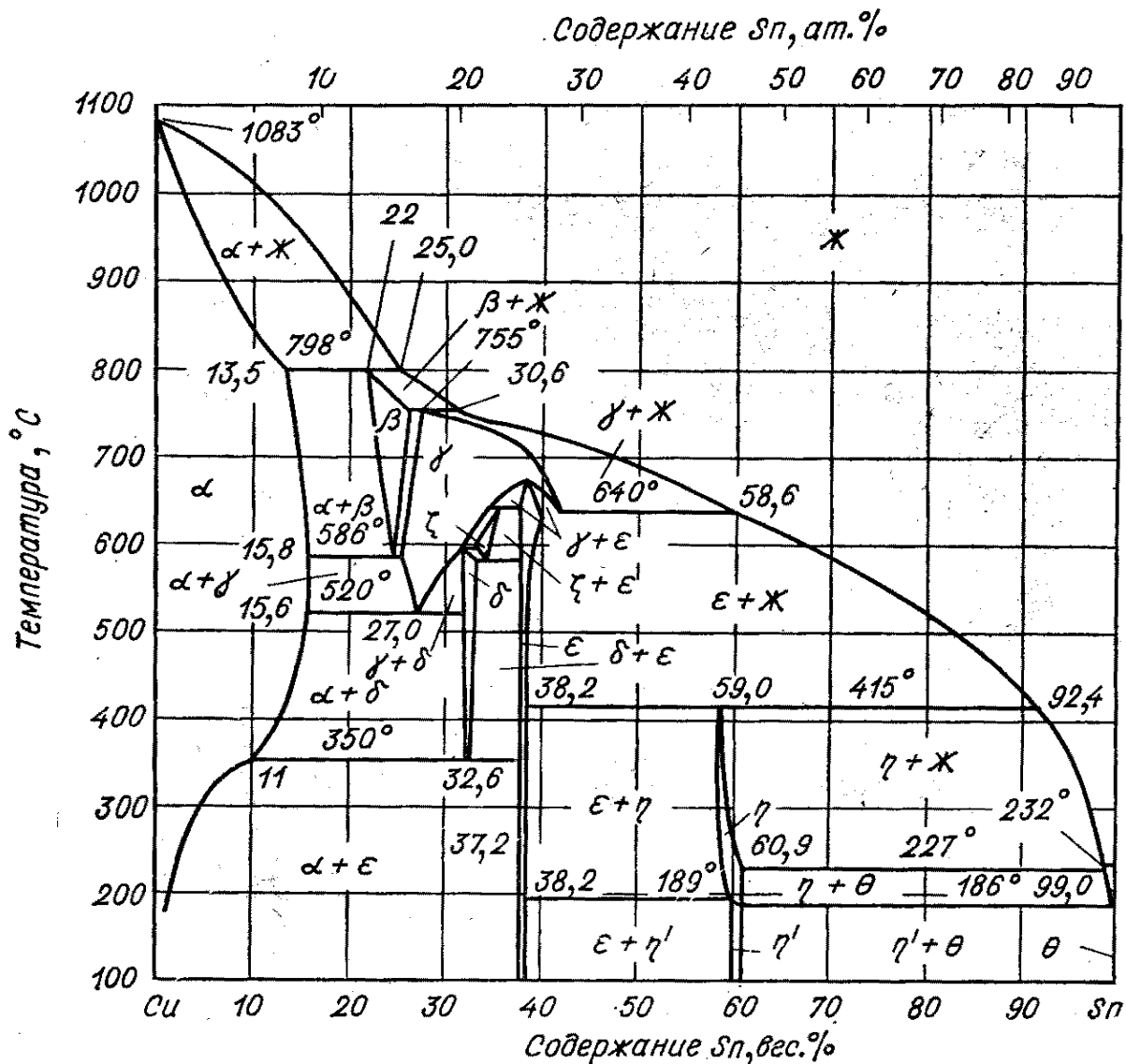


Рис 23. Диаграмма состояния бинарной системы Cu-Sn

На рис. 24 приведена структура литой бронзы с 6 % Sn.

Особенностью свойств сплава с такой структурой в том, что α -твердый раствор – относительно мягкая составляющая, кристаллы δ ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) – твердые, что является благоприятным для деталей типа подшипников скольжения; мягкая фаза обеспечивает хорошую перерабатываемость, твердые частицы создают износостойкость и хорошую удерживаемость смазки между трущимися деталями. Поэтому оловянные бронзы являются типичным антифрикционным материалом.

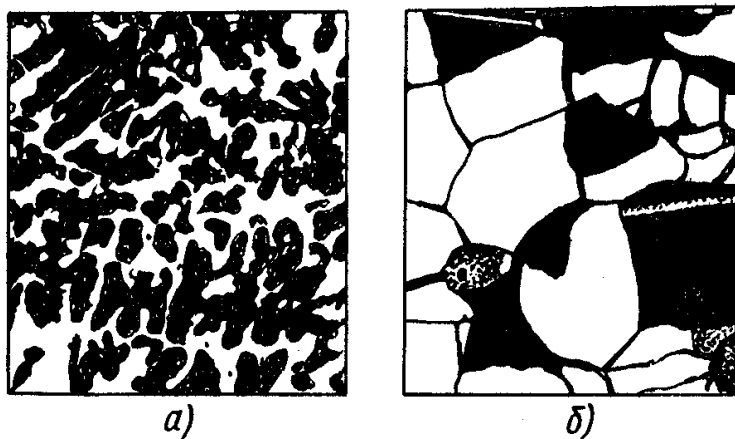


Рис 24. Микроструктура бронзы с 6 % олова: а – после литья; б – после отжига

Пластичность литых сплавов Cu-Sn начиная от 6 %

Sn понижается из-за появления хрупкого эвтектоида в структуре сплава.. Прочность понижается при содержании олова $> 20\%$, когда количество δ -фазы становится слишком большим, рис. Технические сплавы Cu-Sn, как правило, не имеют в своем составе больше 12% олова. В основном стараются использовать сплавы с меньшим содержанием олова из-за большой дефицитности последнего. Часто в состав оловянных бронз добавляют другие компоненты: $50\text{...}10\%$ цинка, главным образом для удешевления сплава; $3\text{...}5\%$ свинца для улучшения антифрикционных свойств; до 1% фосфора для раскисления сплавов, улучшения жидкотекучести и повышения упругих свойств.

Бронзы маркируются по следующему принципу: на первом месте ставятся буквы Бр, затем буквы, показывающие какие компоненты помимо меди входят в состав сплава (так же, как в латунях). После букв идут цифры, показывающие количество соответствующих компонент в сплаве. Например, марка БрОФ10-1 означает, что в бронзу входит 10% олова и 1% фосфора, остальное – медь.

Оловянные бронзы подразделяются на деформируемые и литейные. В деформируемых бронзах, чтобы иметь необходимую пластичность, содержание олова не должно превышать 6% . Из этих сплавов изготавливают прутки, трубы, ленту, проволоку. В зависимости от состава деформируемые бронзы отличаются высокими механическими, антикоррозионными, антифрикционными и упругими свойствами и используются в различных отраслях промышленности.

Литейные бронзы применяются главным образом для изготовления пароводяной арматуры и для отливок антифрикционных деталей типа втулок, венцов червячных колес, вкладышей подшипников.

Алюминиевые бронзы.

До 9.4% Al бронзы имеют однофазное строение α -твердого раствора. При содержании алюминия от 9.4 до 15.6 Al сплавы Cu-Al двухфазные и состоят из α - и γ_2 -фаз.

Сплавы состава Al $>9.4\%$, имеют эвтектоидное превращение $\alpha \rightarrow \Xi$ ($\alpha + \gamma_2$). Структура сплавов, имеющих более 7.4% Al, зависит от скорости охлаждения. При высоких скоростях охлаждения β -фаза частично или полностью превращается по бездиффузионному сдвиговому типу, образуя мартенсит.

На рис.26 приводятся микроструктуры алюминиевых бронз.

Оптимальными свойствами обладают алюминиевые бронзы, содержащие $5\text{...}8\%$ Al. Увеличение содержания Al до $10\text{...}11\%$ вследствие появления γ_2 -фазы ведет к резкому повышению прочности и к сильному понижению пластичности. Дополнительного повышения прочности сплавов с $8\text{...}9.5\%$ Al можно достичь закалкой. Положительными особенностями алюминиевых бронз (по сравнению с оловянными) являются:

- 1) меньшая склонность к внутрикристаллической ликвации;
- 2) большая плотность отливок;
- 3) более высокая прочность и жаропрочность;

4) меньшая склонность к хладноломкости.

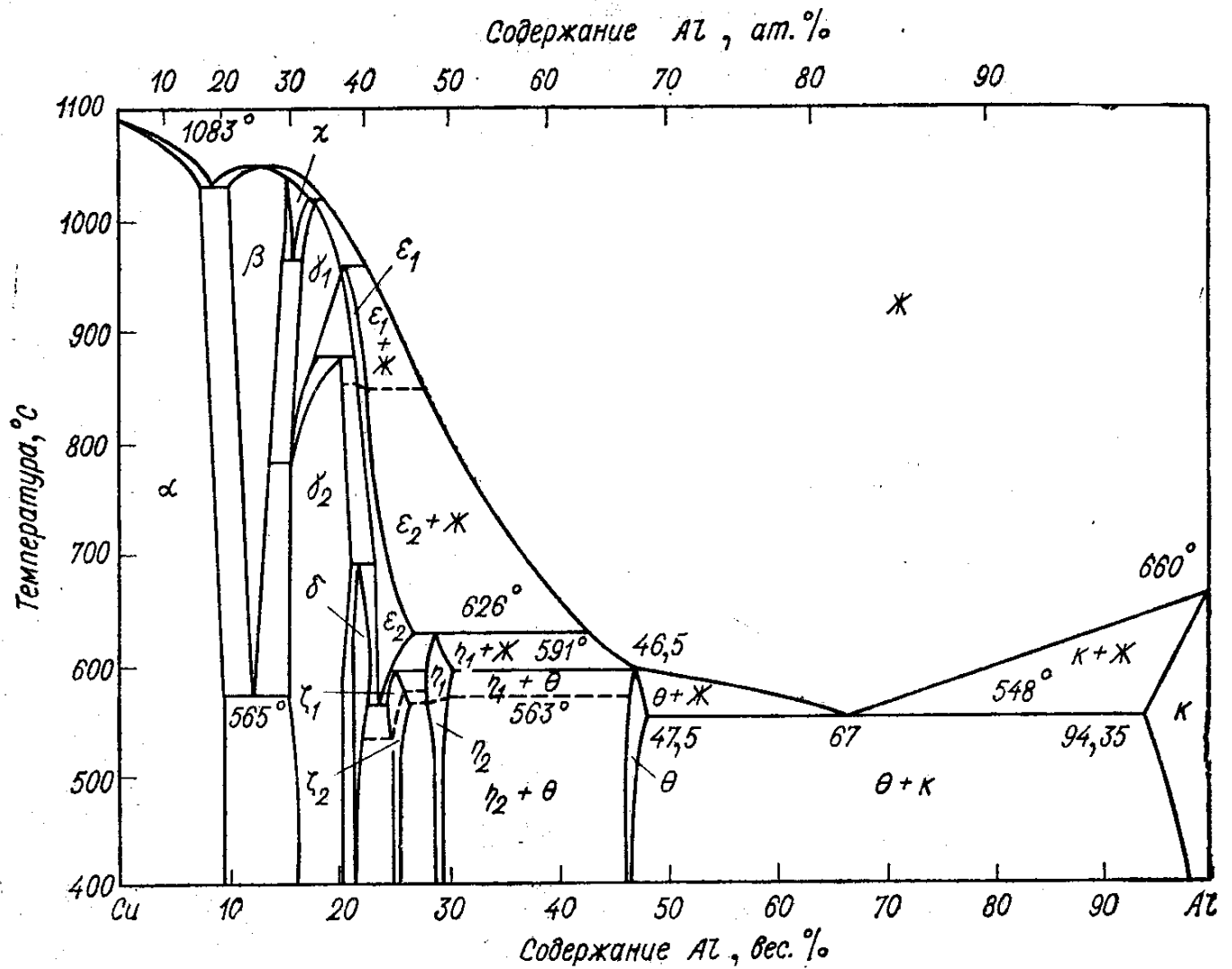


Рис 25. Диаграмма состояния бинарной системы Al-Cu

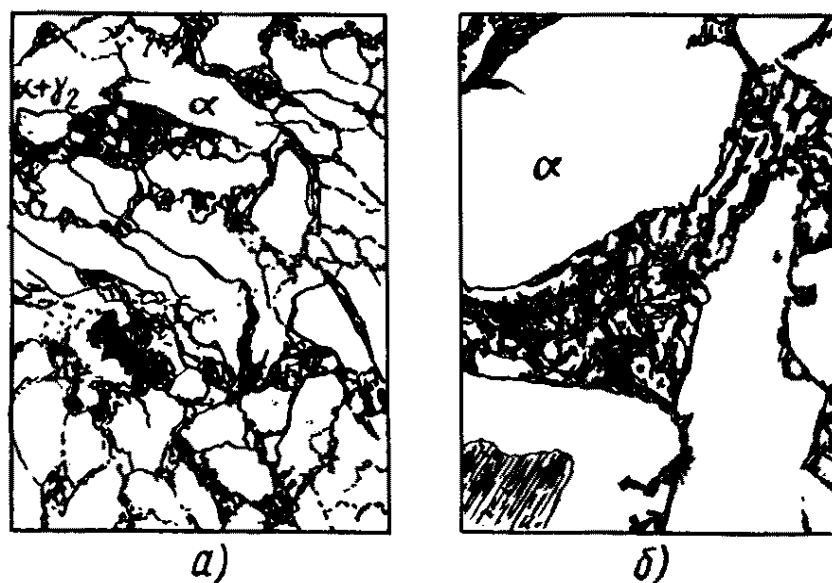


Рис 26. Микроструктура сплава с 10 % Al:
а — после медленного охлаждения; б — после закалки

Основные недостатки алюминиевых бронз:

- 1) значительная усадка;
- 2) склонность к образованию столбчатых кристаллов при кристаллизации и росту зерна при нагреве, что охрупчивает сплав;
- 3) сильное газопоглощение жидкого расплава;
- 4) самоотпуск при медленном охлаждении;
- 5) недостаточная коррозионная стойкость в перегретом паре.

Для устранения этих недостатков сплавы дополнительно легируют Mn, Fe, Ni, Pb.

Кремнистые бронзы применяют как заменители оловянных бронз (БрК4). Они имеют бóльшую усадку, чем оловянные бронзы, но превосходят последние по коррозионной стойкости и механическим свойствам, имеют высокие упругие свойства.

Свинцовые бронзы (БрС30) используют как высококачественный материал. Однако по сравнению с оловянными бронзами они имеют более низкие механические и технологические свойства (ликвация по плотности).

Бериллиевые бронзы являются высококачественным пружинным материалом. Растворимость бериллия в меди с понижением температуры от 800 до 300 °С понижается от 2.7 до 0.2 %. Это явление используют для получения высоких упругих и прочностных свойств изделий из бериллиевой бронзы методом дисперсионного твердения.

Бериллиевые бронзы имеют в составе около 2 % бериллия (БрБ2). Готовые изделия из таких сплавов подвергают закалке от 600 °С, благодаря чему фиксируется при комнатной температуре пересыщенный α - твердый раствор бериллия в меди. Затем проводят искусственное старение при 300...350 °С. При этом происходит выделение дисперсных частиц γ -фазы, возрастают прочность и упругость. После старения предел прочности $\sigma_B = 1100...1200$ МПа.

ЖЕЛЕЗО И ЕГО СПЛАВЫ

Сплавы на основе железа (стали и чугуны) в настоящее время еще остаются основными конструкционными материалами. Более 90 % деталей изготавливается из этих материалов.

Железо.

В таблице Д.И.Менделеева железо имеет атомный номер 26. Как известно, железо является переходным металлом, имеет незаполненную d-электронную оболочку. Поэтому для железа характерен смешанный тип связей между атомами, что проявляется в высокой температуре плавления и высоком значении модуля упругости. Наличие высокого модуля упругости железа проявляется и в сплавах на его основе, обеспечивая высокую жесткость деталей из этих сплавов.

Абсолютно чистое железо неизвестно. Технически чистым считается железо (~ 99.85 % Fe) с содержанием примесей 0.1...0.2 %, в том числе 0.02...0.05 % С. Такое железо называется армко-железо и производится для электротехнических целей в большом количестве.

Железо кристаллизуется при 1539 °С и имеет полиморфные превращения при двух температурах: 1392 и 911 °С. При температуре ниже 911 °С существует α - Fe с решеткой ОЦК. В интервале 1392 и 911 °С устойчиво γ - Fe с решеткой ГЦК. Выше 1392 °С до температуры плавления (1535±9) °С железо снова имеет решетку ОЦК и называется α - Fe (иногда, чтобы отличать низкотемпературное α - Fe от высокотемпературного последнее обозначают δ - Fe). Ниже 768 °С железо ферромагнитно, выше – парамагнитно. Критическую температуру 1392 °С превращения α - Fe $\xrightarrow{\leftarrow}$ γ - Fe обозначают точкой A_4 , температуру 911 °С превращения α - Fe $\xrightarrow{\leftarrow}$ γ - Fe – точкой A_3 . Точка Кюри железа 768 °С обозначается A_2 (на диаграмме не обозначена).

Механические свойства железа технической чистоты: : $\sigma_b \approx 250$ МПа, $\sigma_T \approx 120$ МПа, $\delta \approx 50$ %. Эти свойства в значительной степени зависят от величины зерна.

Железо со многими элементами образует твердые растворы. С элементами, имеющими атомные радиусы, близкие к атомному радиусу железа, образуются твердые растворы замещения. С водородом, азотом и углеродом железо образует твердые растворы внедрения.

Со многими элементами железо образует металлические соединения, с углеродом и азотом железо образует фазы внедрения, карбиды, нитриды, которые сильно упрочняют сплавы железа.

Углерод.

В таблице Д.И. Менделеева углерод находится под номером 6 и относится к неметаллам. Углерод обладает полиморфным превращением: имеет гексагональный тип решетки (графит) или решетку с координационным числом 4 (типа алмаза). В виде графита углерод находится в сплавах железа типа чугунов. Температура плавления графита ~ 3500 °С, плотность – 2.5 г/см³. В сплавах железа с углеродом углерод находится в состоянии твердого раствора с железом и в виде химического Fe₃C соединения – цементита (карбида железа) – содержит 6.67 % С.

Цементит. Химическое соединение железа с углеродом Fe₃C называется цементитом. Кристаллическая решетка цементита состоит из ряда октаэдров, оси которых наклонены друг к другу. В вершинах октаэдров находятся атомы железа, каждый из которых одновременно принадлежит двум октаэдрам; атом углерода находится в центре октаэдра. Характер связи между атомами углерода и железа в цементе точно не установлен. Однако в кристаллах цементита железо и углерод положительно ионизированы, благодаря чему цементит

характеризуется некоторыми металлическими свойствами (электропроводностью, металлическим блеском).

Цементит очень твердый (>800НВ) и весьма хрупок. Температура плавления цементита

точно не установлена. Атомы железа в цементите могут замещаться атомами некоторых

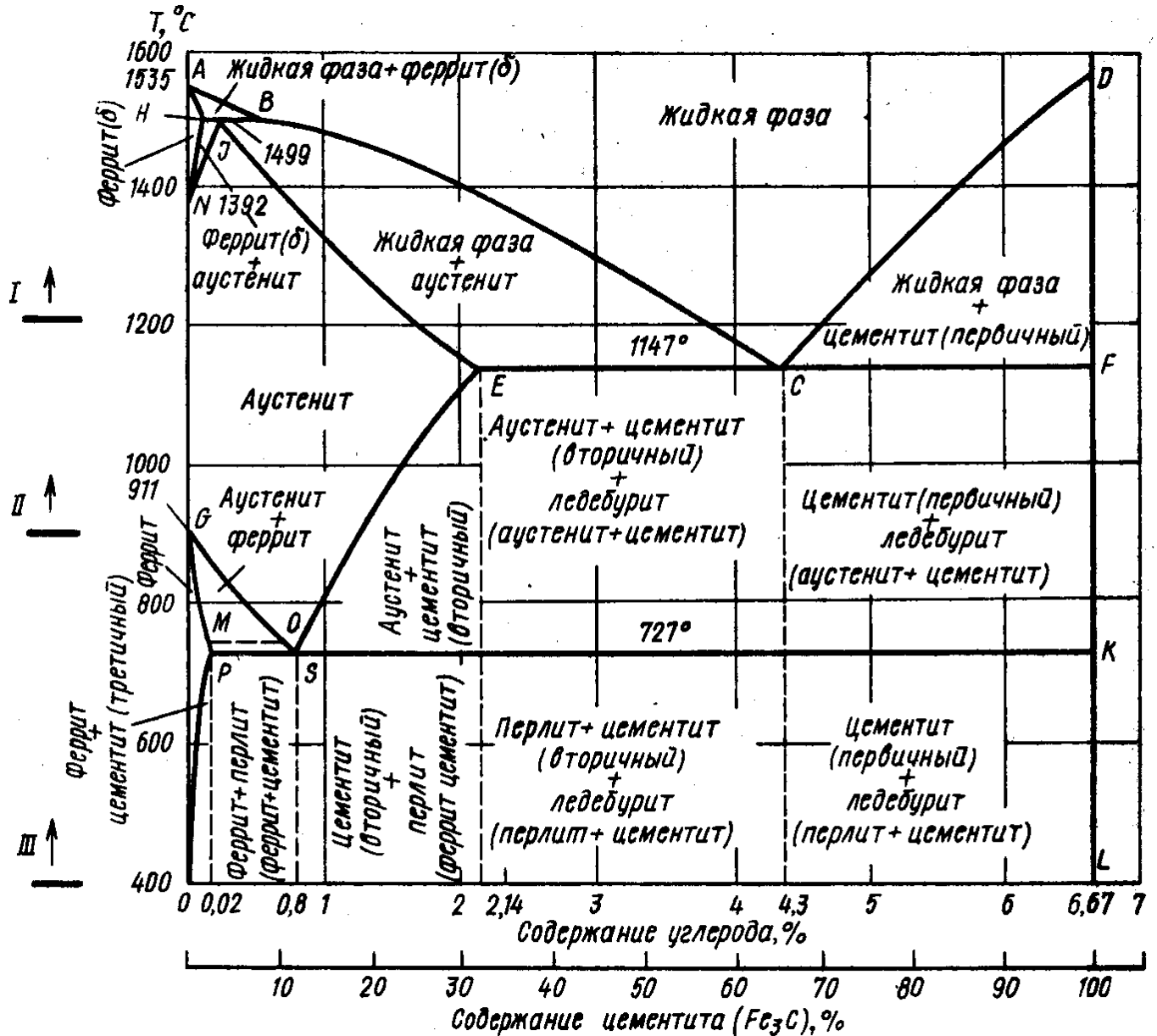


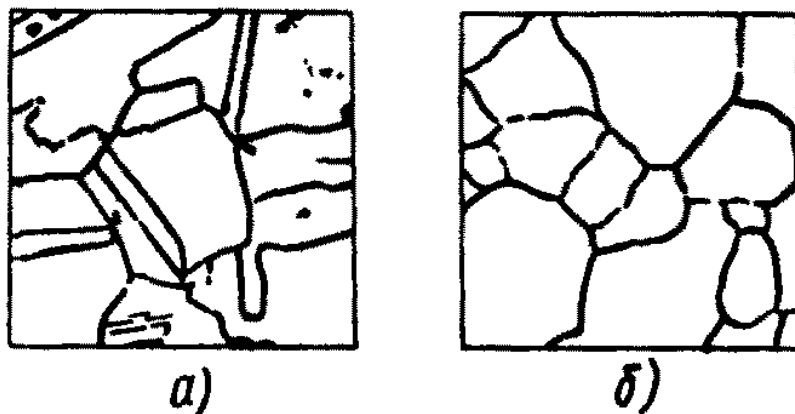
Рис 27. Диаграмма состояния "железо - цементит"

других металлов. В этом случае образуется легированный цементит. Углерод в цементите практически не растворяется.

Цементит – соединение неустойчивое и в определенных условиях может разлагаться на железо и углерод в виде графита, что имеет большое значение в процессе структурообразования чугуна.

Диаграмма состояния "железо – цементит"

По оси абсцисс на диаграмме приведено содержание углерода и цементита. Видно, что количество цементита в сплаве равно 15-кратному содержанию углерода.



Микроструктуры аустенита (а) и феррита (б)

Рис 28.

На диаграмме имеется восемь однофазных участков; на левой оси ординат отрезок AN соответствует $\alpha(\delta)$ -железу, отрезок NG – γ -железу, отрезок ниже точки δ – α -железу.

Так как каждая из этих модификаций железа взаимодействует с углеродом, то диаграмму состояния

можно рассматривать как трехэтажную, состоящую из частей I, II, III . Все модификации железа образуют с углеродом твердые растворы внедрения. В области AHN твердый раствор углерода в α -железа – *феррит* (Φ) (иногда обозначают δ -твердый раствор). В области $AJESG$ твердый раствор углерода в γ -железе – *аустенит* (A). В области GSO твердый раствор углерода – в низко-температурной модификации α -железа (Φ).

Растворимость углерода в α -железе весьма незначительная, составляет при температуре 600°C около 0,01 %.

В γ -железе растворимость углерода доходит до 2,14%. На рис. $a, б$ представлены микроструктуры аустенита и феррита.

Правая ордината $DFKL$ диаграммы $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ соответствует цементиту. Область выше линии ликвидус $ABCD$ соответствует жидкому состоянию ($Ж$).

Сложный вид диаграммы Fe – Fe₃C объясняется тем, что железо обладает полиморфными превращениями в твердом виде. Полиморфизм железа обу-

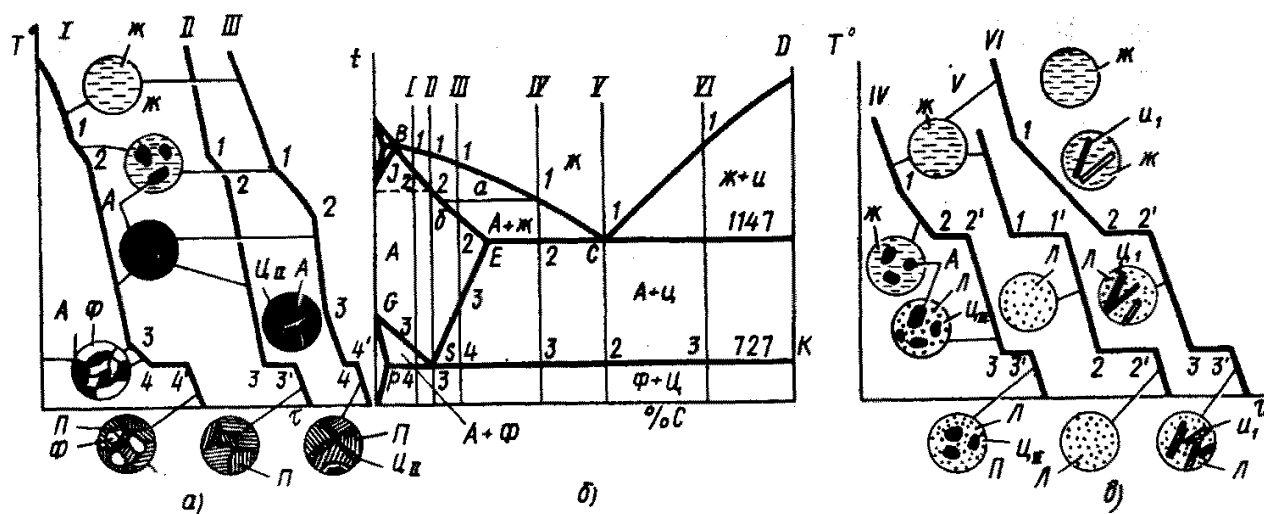


Рис 29. Разбор процессов кристаллизации и структурообразования типовых сплавов железо — углерод:
 а — кривые охлаждения и структуры сталей; б — диаграмма состояния Fe — Fe₃C; в — кривые охлаждения и структуры белых чугунов

словливает и полиморфные превращения в железоуглеродистых сплавах.

Название структурных составляющих установим, разобрав смысл неинвариантных превращений и учтя принятые условные обозначения фаз и структурных составляющих: Ц — цементит, А — аустенит, Ф — феррит, Л — эвтектическая смесь, П — эвтектоидная смесь.

В железоуглеродистых сплавах возможны три превращения, при которых число степеней свободы равно нулю, т. е. имеет место сосуществование трех фаз.

1499⁰ С: , Ж + δ = А - перитектическое превращение.

1147⁰ С: Ж_{4,3} = Э (А + Ц) – ледебурит (Л) - эвтектическое превращение.

В результате эвтектического превращения образуется эвтектическая смесь аустенита и цементита, которая называется *ледебуритом*.

727⁰ С: А_{0,8} = Э (Ф + С) – перлит - эвтектоидное превращение.

В результате этого превращения образуется эвтектоидная смесь феррита и цементита, которая называется *перлитом*.

Сопоставляя структуры типичных железоуглеродистых сплавов, их можно разделить на две группы; сплавы , с содержанием углерода до 2,14% С не имеют в структуре эвтектики – ледебурита; у сплавов с содержанием углерода выше 2,14% в структуре имеется ледебуритная структурная составляющая.

Отсутствие в структуре сплавов (с содержанием углерода меньше 2,14% С) хрупкой эвтектики делает сплавы ковкими и пластичными, что является характерной особенностью

сталей. В то же время наличие легкоплавкого ледебурита в структуре сплавов (с содержанием углерода выше 2,14% С) повышает литейные свойства этих сплавов. В соответствии с диаграммой Fe – Fe₃C железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода меньше 2,14% называются *сталями*, сплавы с содержанием углерода больше 2,14% – *чугунами*. Чугуны, кристаллизующиеся в соответствии с диаграммой Fe – Fe₃C, отличаются высокой хрупкостью. Цвет излома их серебристо-белый. Такие чугуны называются белыми чугунами (в отличие от серых, ковких и высокопрочных чугунов, в структуре которых углерод в основном находится в виде графитовой фазы). Как видно из диаграммы Fe – Fe₃C, фазовый состав сталей и чугунов при нормальной температуре один и тот же (Ф+Ц). Однако свойства сталей и белых чугунов различаются. Отсюда можно сделать вывод, что основным фактором, определяющим свойства сплавов железо – углерод, является их структура.

По количеству углерода и по структуре стали подразделяются на: *доэвтектоидные* ($0,02\% < C < 0,8\%$), структура перлит + феррит (П+Ф); *эвтектоидные* ($C=0,8\%$), структура перлит (П); *заэвтектоидные* ($0,8\% < C < 2,14\%$), структура перлит + вторичный цементит (П+ Ц).

По количеству углерода и по структуре белые чугуны подразделяются на: *доэвтектические* ($2,14\% < C < 4,3\%$), структура ледебурит + перлит + вторичный цементит (П+Л+Ц.); *эвтектические* ($C= 4,3\%$), структура ледебурит (Л); *заэвтектические* ($4,3\% < C < 6,67\%$), структура ледебурит + цементит (Л+Ц).

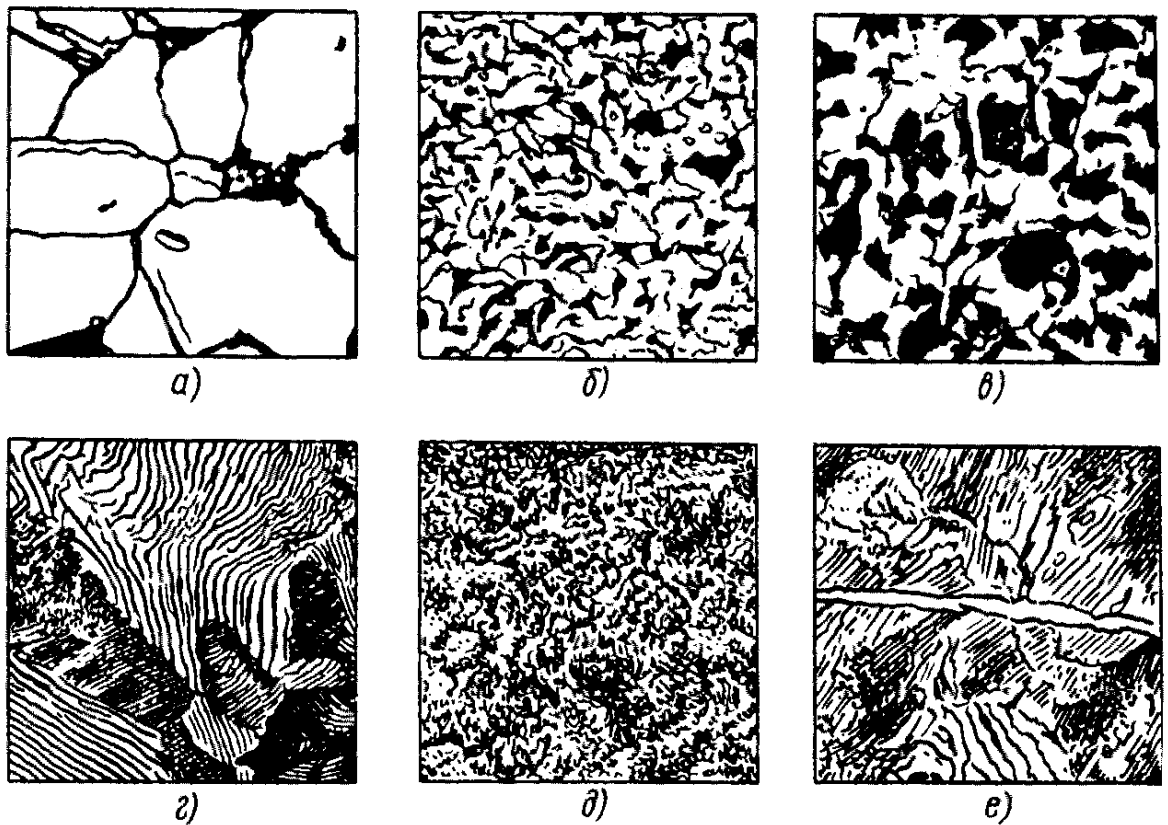


Рис. 30. Микроструктуры сталей:

a — $C = 0,05\%$, структура $\Phi + \Psi_{II}$; *b* — $C = 0,15\%$, доэвтектоидная сталь, структура $\Phi + \Pi$; *в* — $C = 0,35\%$, доэвтектоидная сталь, структура $\Phi + \Pi$; *г* — $C = 0,8\%$, эвтектоидная сталь, структура — пластинчатый перлит Π ; *д* — $C = 0,8\%$, эвтектоидная сталь, структура — зернистый перлит Π ; *e* — $C = 1,2\%$, заэвтектоидная сталь, структура $\Pi + \Pi_{II}$; ($\times 500$)

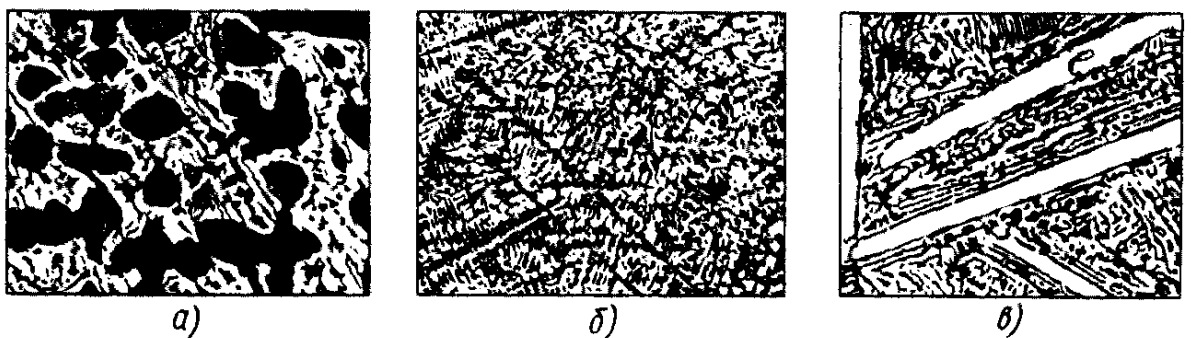


Рис. 31. Микроструктуры белых чугунов:

a — $C = 3,2\%$ — доэвтектический белый чугун; структура $L + \Pi + \Psi_{II}$; *b* — структура — ледобурита L ; *в* — $C = 5\%$ — заэвтектический белый чугун, структура $L + \Psi_I$ ($\times 250$)

ЗАДАНИЕ V

Учитывая сравнительно малую интенсивность диффузионных процессов при температурах ниже 900°C , установите из чего будет состоять структура литого сплава Cu- Sn с 10% Sn после полного охлаждения.

ЗАДАНИЕ VI

Перечислите все невариантные превращения и соответствующий им температуры для бинарного сплава Cu-Zn.

ЗАДАНИЕ VII

Проведите анализ фаз, их структуры для сплава Al-Mg различного состава. Зарисуйте кривые охлаждения и структуру закристаллизовавшихся капель сплавов Al-20% Mg, Al-50% Mg, Al-70% Mg.

ЗАДАНИЕ VIII

При каких температурах и какие невариантные превращения имеют место в сплавах Fe-Fe₃C?

ЗАДАНИЕ IX

Нарисовать кривую охлаждения, схемы фазовых состояний (структуры) сплавов I, II, III, рис. 29 б. Обосновать процессы, происходящие при охлаждении сплава.

ЗАДАНИЕ X

По диаграмме состояния “железо-цементит” белые чугуны имеют в структуре ледебурит при высоких и низких температурах. В чем различие высокотемпературного и низкотемпературного ледебурита?