

Физические и механические свойства металлов

В технике под металлами понимают вещества, обладающие определенной совокупностью физических и механических свойств. **Металлы характеризуют:**

- 1. Высокая тепло- и электропроводность.**
- 2. Повышенная по сравнению с неметаллами пластичность (т.е. способность изменять форму и размеры без разрушения при внешнем воздействии).**
- 3. Положительный температурный коэффициент электросопротивления ($dp/dt > 0$) с повышением температуры (t) у металлов электросопротивление (ρ) растет, у полупроводников оно уменьшается:**



- 4. Особые оптические свойства: непрозрачность, хорошая отражательная способность, характерный металлический блеск.**
- 5. Способность к термоэлектронной эмиссии, т.е. способность испускать электроны при нагреве в сильных электрических полях.**

Эти свойства присущи и многим металлическим сплавам.

Они объясняются:

- 1) Особом типом связей между атомами (ионами) в твердом металлическом теле
- 2) Кристаллическим строением металлов.

Типы межатомных связей в кристаллах

Все кристаллы, в том числе и металлические, образуются благодаря возникновению сил сцепления между атомами. Эти **силы обусловлены электростатическим взаимодействием** между внешними валентными электронами и атомными остовами в кристаллической решетке.

Характер связей определяется тем, насколько сильно внешние валентные электроны связаны с атомами.

В зависимости **от степени локализации валентных электронов различают** следующие виды связей:

1. Молекулярная связь. Она обеспечивается действием сил Ван-дер-Ваальса при взаимодействии двух одинаковых атомов в результате появления мгновенных дипольных моментов.

2. Ионная связь. Она обеспечивается силами электростатического взаимодействия между положительно и отрицательно заряженными ионами.

3. Ковалентная связь. Она осуществляется парой электронов, находящихся в совместном пользовании у двух одинаковых атомов.

4. Металлическая связь. Она осуществляется силами электрического взаимодействия между положительно заряженными ионами и «электронным газом». Степень делокализации валентных электронов в этом виде связи минимальна. Движение валентных электронов подчиняется законам квантовой механики, а не классическим ньютоновским. Поэтому понятие «электронный газ» весьма условно.

Молекулярная связь

Молекулярная связь обеспечивается действием силы Ван-дер-Ваальса, которая **обусловлена явлением поляризации атомов**. При взаимодействии двух одинаковых атомов в результате движения электронов вокруг ядра мгновенное положение центра электронного облака (-) каждого атома может в точности не совпадать с центром ядра атома (+).

В результате появляется мгновенный дипольный момент, энергия взаимодействия дипольных моментов и определяет появление силы Ван-дер-Ваальса – силы сцепления атомов:



Энергия силы Ван-дер-Ваальса определяется выражением:

$$U = 3h\nu_0 - \frac{3h\nu\alpha^2}{4d^6}$$

где ν_0 – частота колебаний атомов;

α – константа, связанная с поляризуемостью;

d – расстояние между атомами.

Первый член этого выражения характеризует энергию двух изолированных атомов, второй – энергию притяжения между атомами. Энергия притяжения между атомами быстро уменьшается с увеличением межатомного расстояния. Поэтому силы Ван-дер-Ваальса невелики. Силы Ван-дер-Ваальса являются **ненаправленными**.

Кристаллы с молекулярной связью имеют малую прочность, твердость и низкую $T_{пл}$.

Ионная связь

Кристаллы с ионной связью (оксиды, соли, основания и т.д.) образуют кристаллическую решетку, состоящую из положительно и отрицательно заряженных ионов, между которыми, согласно закону Кулона, действуют силы электростатического притяжения. Эти силы и стягивают ионы вместе в кристалл. Энергия U такого взаимодействия, согласно закону Кулона, равна:

$$U_{\min} = \sum \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{d_{ij}}$$

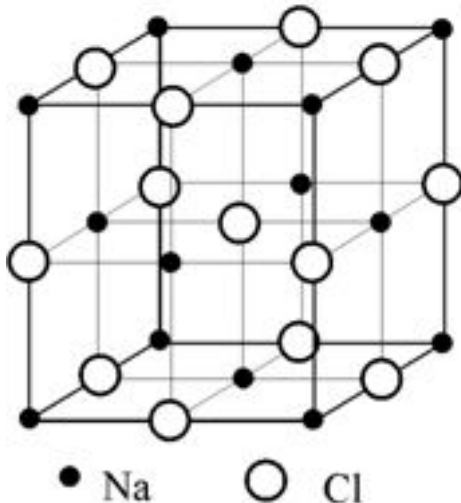
где z_1, z_2 – атомные номера элементов;

d_{ij} – расстояние между зарядами. Оно соответствует энергии U_{\min} , когда силы притягивания и отталкивания уравниваются, и ионы стягиваются вместе в кристалл.

i, j – параметры парного взаимодействия.

Это можно проиллюстрировать на примере соединения NaCl:

Структура ионного кристалла NaCl. Na отдает один электрон на электронную оболочку Cl. При этом Na получает положительный заряд и электронную оболочку а (Ne), а Cl, наоборот, получает отрицательный заряд и электронную оболочку $(ns)^2(np)^6$ аргона (Ar). Между разноименными ионами действуют силы электростатического притяжения, которые и способствуют образованию кристаллов с высокой прочностью ионной связи. Кристаллы с ионной связью имеют высокие $T_{пл}$, высокую прочность и высокую хрупкость, они являются изоляторами, т.е. находятся на атомных орбиталях $(ns)^2(np)^6$.



Ковалентная связь

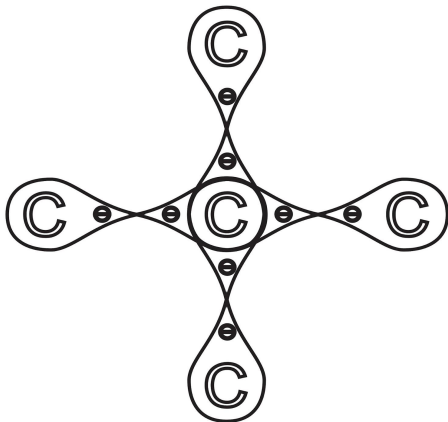
Природа ковалентной связи до открытия квантовой механики была одной из величайших загадок природы. На основе классической механики совершенно невозможно понять, почему два нейтральных атома, например, атома водорода, образуют устойчивую молекулу H_2 .

Решить проблему удалось лишь с помощью квантовой механики. Задача сводится к решению уравнения Шредингера для молекул с учетом волновых свойств, входящих в молекулу электронов. Воспользуемся лишь конечными результатами решение этой задачи.

При сближении атомов, например, углерода, происходит перекрытие электронных облаков, и электрон данного атома может перейти к чужому атому, а затем вернуться на орбиталь своего атома. При сближении атомов частота перехода электронов увеличивается на порядки, а при расстоянии равном 2Å она настолько велика (10^{14}сек^{-1}), что приходится говорить об образовании **электронных пар**, принадлежащим одновременно двум атомам.

В ковалентных кристаллах благодаря обобществлению электронов наружная электронная оболочка у атомов приобретает

Схема, поясняющая образование ковалентной связи у кристалла углерода (алмаза)



свойственную инертному газу ($8e$).
 четырем электронам углерода
 орбитальной орбите
 на. Ковалентная **связь очень**
и пространственно направленная.
 ковалентной связью
 высокой $T_{пл}$ и хрупкостью.

Металлическая связь

Все металлы состоят из атомов, у которых внешние валентные электроны слабо связаны с ядром. При образовании кристалла атомы настолько близко располагаются друг к другу, что валентные электроны приобретают способность покидать свои атомы и свободно перемещаться по кристаллической решетке. ***Электроны делокализованы.***

Электронные оболочки внешних валентных электронов перекрываются, образуя расщепленные энергетические уровни, что обуславливает высокую электро- и теплопроводность металлов.

Металлический кристалл представляет собой совокупность ионов, расположенных в пространстве с правильной периодичностью, находящихся в среде свободных делокализованных электронов – «электронного газа».

Связь осуществляется силами электрического взаимодействия между положительно заряженными ионами и «электронным газом». Электроны движутся между ионами и «стягивают» их, образуя кристалл. Этим объясняется металлический характер связи. Следует иметь в виду, что движение электронов в кристалле подчиняется законам квантовой, а не классической механики.

Металлический характер связи определяет и объясняет все важнейшие свойства металлов: высокую электро- и теплопроводность, высокую пластичность, особые магнитные свойства, способность к термоэлектронной эмиссии и т.д.

Металлическая связь (продолжение)

Для металлического кристалла полная энергия взаимодействия записывается в виде:

$$U = -\frac{Ae^2}{r} + \frac{B}{r^2} + \frac{Ce^2}{r}$$

где e – заряд электрона, V – атомный объем, A , B и C – константы.

Первый член этого уравнения – энергия кулоновского взаимодействия отрицательно заряженного электронного газа с положительно заряженными ионами – **это энергия притяжения**, второй и третий члены этого выражения определяют

энергию отталкивания

энергии притяжения (э) которой системы состоит из двух составляющих – энергии притяжения разноименных зарядов и энергии отталкивания одноименных зарядов (две пунктирные линии на графике).

Полная (интегральная) энергии системы представляет собой кривую с минимумом. Минимум энергии U_{\min} соответствует расстоянию между атомами d_0 в кристаллической решетке, при которой силы притяжения и отталкивания уравниваются и система находится в равновесном состоянии с минимальной потенциальной энергией.

Энергия металлической связи несколько меньше, чем ионной и ковалентной. Эта связь характеризуется **ненаправленностью** и **ненасыщаемостью**. Поэтому типичные металлы кристаллизуются в относительно плотноупакованные структуры ГЦК (К12), ГП (Г12) и

ОЦК (К8).

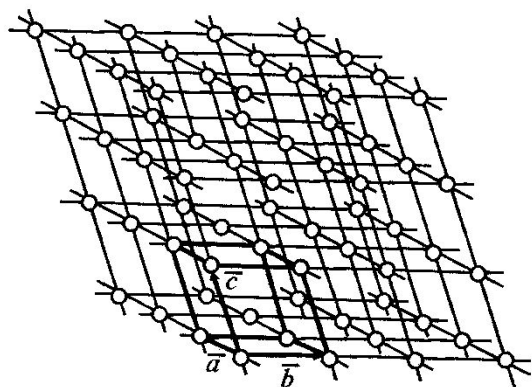
Кристаллическое строение металлов

Основные понятия и определения

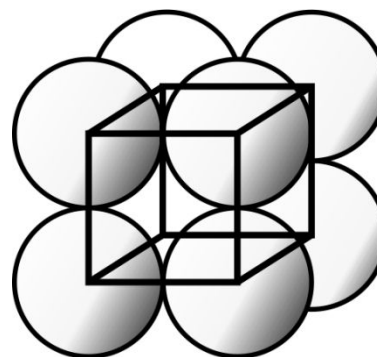
Атомное строение кристаллов изображают в виде пространственных схем, в виде **элементарных ячеек**.

Элементарная ячейка – это наименьший комплекс атомов, наименьший параллелепипед, который при своем многократном перемещении в пространстве путем простой трансляции позволяет воспроизвести весь кристалл.

Модель кристаллической решетки с выделенной элементарной ячейкой



Расположение атомов в кристалле



Пространственное изображение

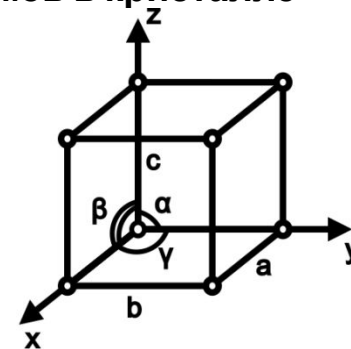


Схема ячейки

Элементарная ячейка характеризуется:

1. Длинами рёбер ячейки a , b , c , которые называют **периодами** или **параметрами решетки**.

2. **Координационном числе**. Под координационным числом z (k, g) понимают число атомов, находящихся на равном и наиболее близком расстоянии от изображаемого с, т.е. – число ближайших соседей.

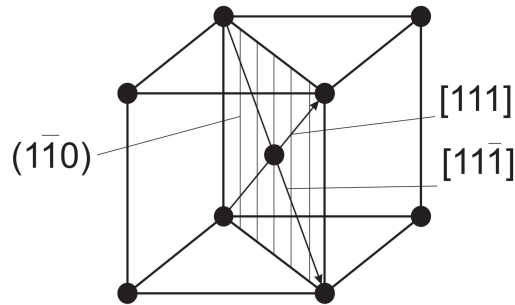
3. **Коэффициентом компактности (базис ячейки)**. Это число атомов, приходящихся на одну ячейку.

4. **Плотность упаковки η** – это отношение объема, занятого атомами ($V_{ат}$), к объему ячейки ($V_{яч}$): $\eta = V_{ат} / V_{яч}$

Объмноцентрированная кубическая структура (ОЦК)

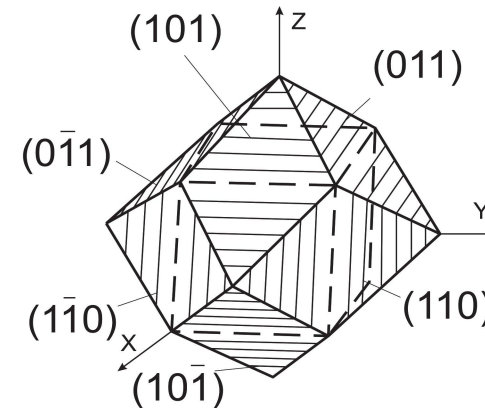
Примеры металлов: Li, Na, K, Cs, Rb, Ti_β, Zr_β, Mo, W, Fe_α

Элементарная ячейка ОЦК металлов



Плоскость плотнейшей упаковки ($1\bar{1}0$) выделена штриховкой, а плотнейшие направления в ней отмечены стрелками

Ромбический додекаэдр



Ограничен 12 плоскостями $\{110\}$ плотнейшей упаковки в ОЦК решетке

Параметры элементарной ячейки ОЦК:

1. Линейные и угловые параметры: $a=b=c$, a – период ячейки, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.
2. Координационное число: К8.
3. Коэффициент компактности (базис ячейки): $\frac{1}{8} + 1 = 2^{ат} /_{яч}$

$$\eta = \frac{V_{ат}}{V_{яч}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \Pi \left(a \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \right)^3}{a^3} = \frac{\Pi \cdot \sqrt{3}}{8} = 0,68$$

4. Плотность упаковки:

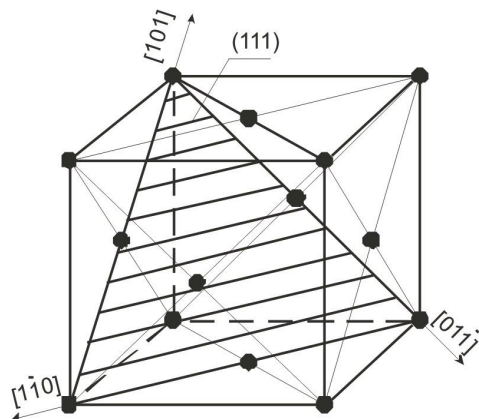
Металлы с ОЦК решеткой имеющие 48 систем скольжения:

$$\begin{aligned} \{110\} \langle 111 \rangle &- 6_{пл} \times 2_{напр} = 12 \text{ систем} \\ \{112\} \langle 111 \rangle &- 12_{пл} \times 1_{напр} = 12 \text{ систем} \\ \{123\} \langle 111 \rangle &- 24_{пл} \times 1_{напр} = 24 \text{ системы} \end{aligned}$$

Гранецентрированная кубическая структура (ГЦК)

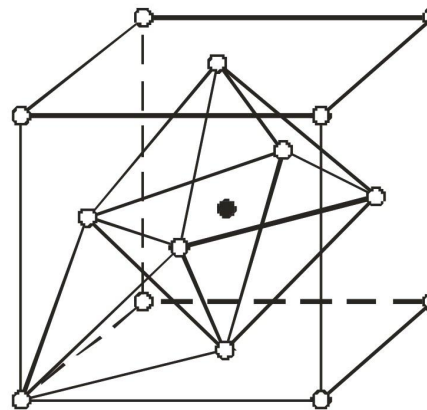
Примеры металлов: Ag, Cu, Au, Pt, Pd, Al, Ni, Pb, Fe_v, Ir и др.

Элементарная ячейка ГЦК металлов



Плоскость плотнейшей упаковки (111) выделена штриховкой, а плотнейшие направления в ней отнесены стрелками

Октаэдр



ограничен 8 плоскостями {111} плотнейшей упаковки в ГЦК решетке

Параметры элементарной ячейки ГЦК.

1. Линейные и угловые параметры: $a=b=c$; a – период ячейки; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
2. Координационное число: К12. 3. Коэффициент компактности (базис решетки):

$$\frac{1}{8} \cdot 8 + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4^{\text{ат}} / \text{яч}$$

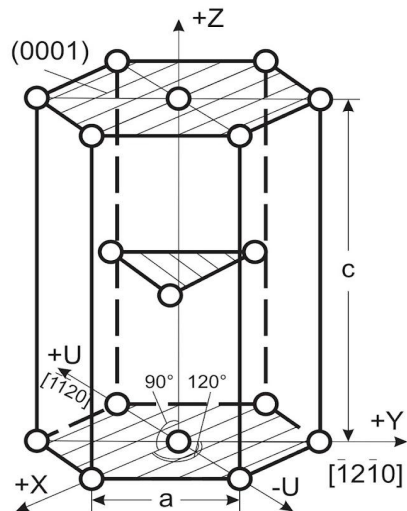
4. Плотность упаковки:
$$\eta = \frac{V_{\text{ат}}}{V_{\text{яч}}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \left(a \cdot \frac{\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = \frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6} = 0,74$$
- Металлы с ГЦК решеткой имеют 12 систем скольжения:

$$\{111\} \langle 110 \rangle - 4_{\text{пл}} \times 3_{\text{напр}} = 12 \text{ систем}$$

Гексагональная структура с плотнейшей упаковкой (ГП)

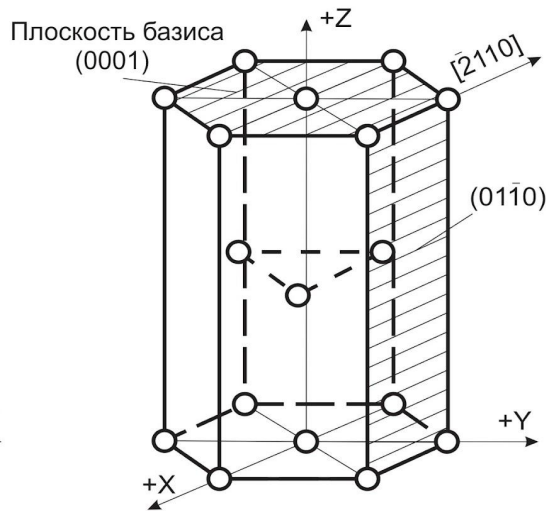
Примеры металлов: Mg, Zn, Cd, Be_α, Ti_α, Zr_α, Hf_α, Re, Os и др.

Элементарная ячейка ГП металлов

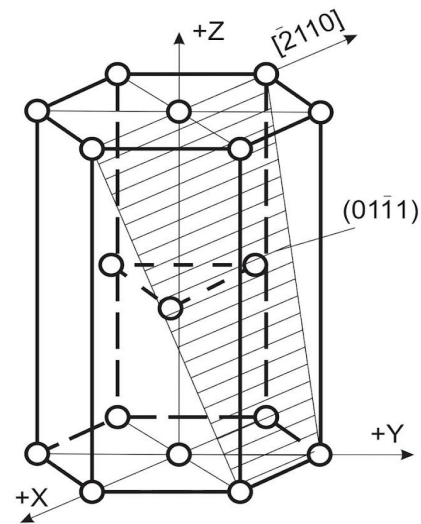


Плоскость плотнейшей упаковки (0001) выделена штриховкой, а плотнейшие направления в ней отмечены стрелками

Призматическая (а) и пирамидальная (б) плоскости, плотнейшие направления отмечены стрелками



а)



б)

Параметры элементарной ячейки ГП:

1. Линейные и угловые параметры: $a=b \neq c$, a , c – периоды ячейки, $\alpha=\beta \neq \gamma$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$; $c/a=1.633$ – условие плотнейшей упаковки.

2. Координационное число: Г12.

3. Коэффициент компактности: $2 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 3 = 6^{ат} /_{яч}$

4. Плотность упаковки:

$$\eta = V_{пл} / V_{яч} = 0.74$$

Металлы с ГП решеткой при условии, что $c/a \geq 1.633$, имеют 3 системы скольжения:

$$\{0001\} \langle 1210 \rangle - 1_{пл} \times 3_{напр} = 3 \text{ системы (базисное скольжение)}$$

При условии, что $c/a < 1.633$; например, Ti_α, появляются дополнительные системы скольжения по призматическим $\{0110\}$ и пирамидальным $\{0111\}$ плоскостям.

Строение фаз в металлических сплавах

Все твердые фазы, из которых состоят сплавы делят на две группы:

1. Твердые растворы на основе компонентов (если растворимость между компонентами практически отсутствует, то роль этих фаз выполняют сами компоненты).

Понятие «твердый раствор» было введено для описания однородных твердых веществ переменного химического состава по аналогии с понятием «жидкий раствор». Кристаллическая решетка твердого раствора всегда того же типа, что и у растворителя (элемента или химического соединения).

Твердые растворы – это фазы наиболее близкие по свойствам к растворителю, т.к. сохраняют его кристаллическую решетку. В частности, твердые растворы на основе металлов отличаются высокой технологической пластичностью: хорошо деформируются в горячем, а многие и в холодном состоянии.

Твердые растворы составляют основу большинства промышленных конструкционных сплавов и сплавов специального назначения.

2. Промежуточные фазы – это любые кристаллические фазы, кроме твердых растворов на базе компонентов.

Промежуточные фазы отличаются типом кристаллического строения от элементов, из которых они образованы. На диаграммах строения они находятся в «промежутках» между чистыми компонентами и отделены от компонентов или других промежуточных фаз двухфазными областями.

Промежуточные фазы, образованные металлами, называют интерметаллидами, что и определяет их свойства.

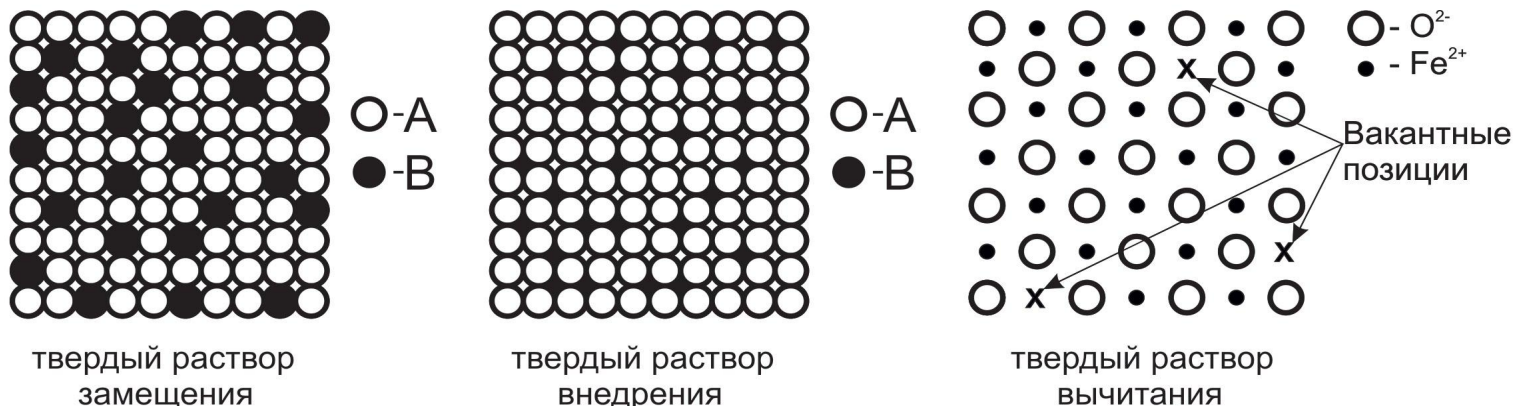
Твердые растворы

Основные понятия и определения

Твердыми растворами называют кристаллические фазы в сплавах, в которых атомы растворенного компонента (В) либо замещают атомы растворителя (А) в узлах его кристаллической решетки, либо внедряются между ними, либо образуют особый тип структуры с «дефектной кристаллической решеткой».

В зависимости от того, по какому способу размещаются атомы растворенного компонента в решетке растворителя различают: а) твердые растворы замещения; б) твердые растворы внедрения; в) твердые растворы вычитания.

Схема расположения атомов в ГЦК решетке твердых растворов [плоскость (100)]

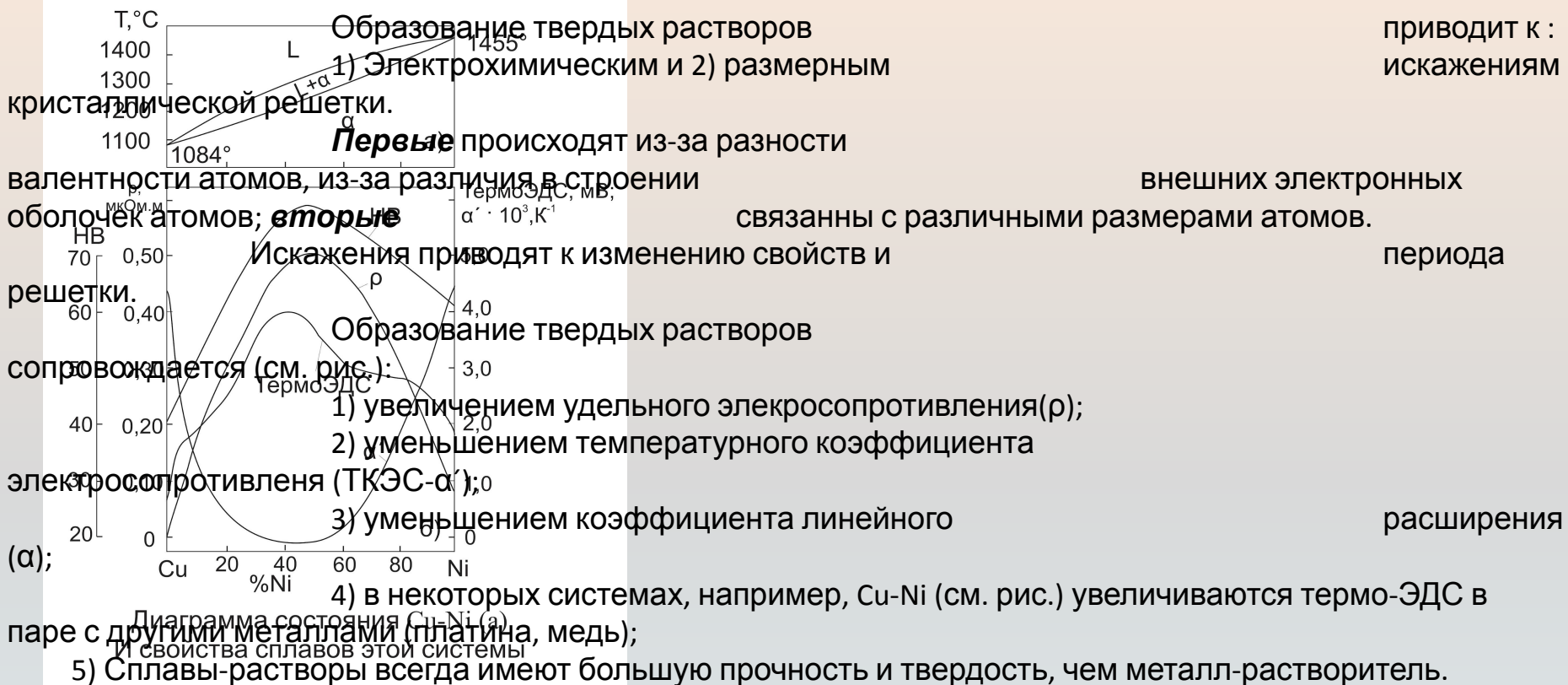


Твердые растворы замещения. В твердых растворах замещения атомы растворенного элемента В замещают атомы растворителя А (рис.). По способу замещения могут образовываться как непрерывные ряды твердых растворов, так и растворы ограниченной концентрации.

Твердые растворы внедрения. По способу внедрения в металле (А) растворяются металлоиды (В) с малым атомным радиусом – Н, О, N, С и В (0,046; 0,060; 0,071; 0,077 и 0,097 нм соответственно). Такие растворы могут быть только ограниченной концентрации (рис)

Твердые растворы вычитания (рис.) образуются только на основе химических соединений. В таких растворах атомы одного компонента занимают нормальные положения в кристаллической решетке, а места, которые должны быть заняты атомами другого компонента, остаются частично свободными, вакантными.

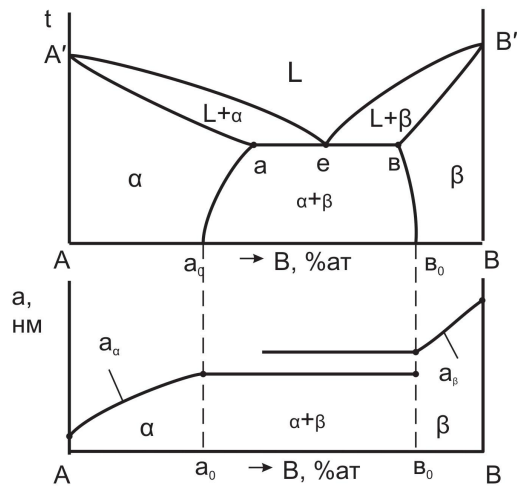
Физические, механические и технологические свойства сплавов-твердых растворов



Зависимость параметра решетки (a) твердого раствора от концентрации компонентов

раствор
измеряется

твердый
при $t_{\text{КС}}$



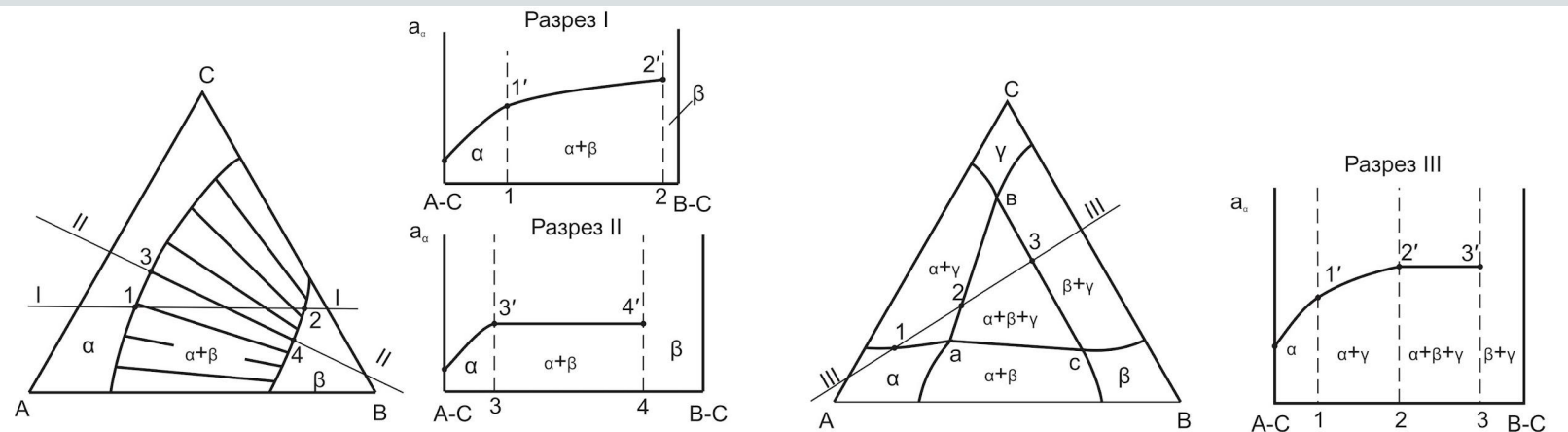
ТЕМЫ

в системе А-В параметр решетки
однофазных областей (α или β). В двухфазной области $\alpha+\beta$
остается неизменным, т.к.

твердого
компонента В ($a=f(\%B)$) в сплавах
составы
определяются с помощью коноды a_0-b_0

ТЕМЫ

В тройных системах на изотермических разрезах параметр решетки твердого раствора изменяется как в однофазных, так и в двухфазных областях (разрезы I и III). Только, если направление разреза совпадает с конодой (3-4, разрез II), то значение параметра α -раствора остается неизменным. Не изменяется значение параметра твердого раствора в трехфазных областях, т.к. в любом сплаве состав α -раствора остается неизменяемым (точка a).

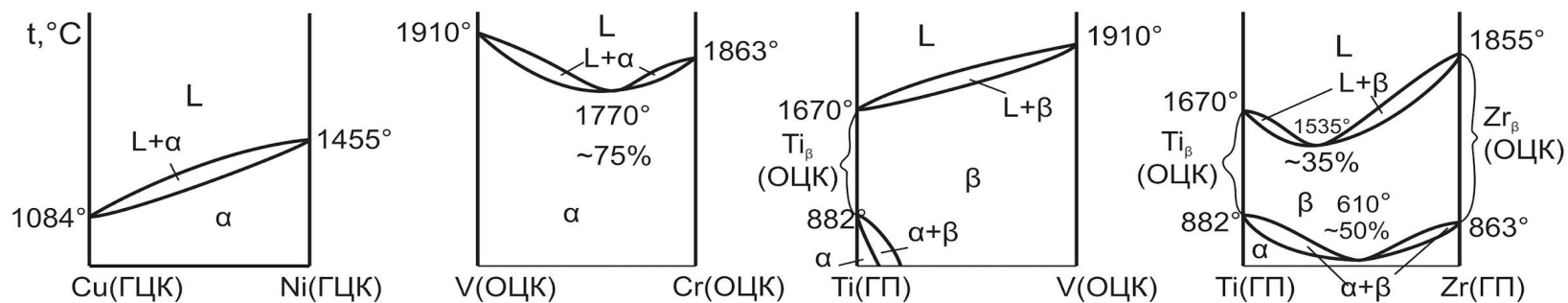


Твердые растворы замещения

Системы с неограниченной растворимостью компонентов

Для образования непрерывных рядов твердых растворов необходимо выполнение трех условий:

1. Компоненты должны иметь решетки одинакового типа. Если сплаваемые металлы полиморфны, то неограниченная растворимость может наблюдаться только между изоморфными модификациями. Примеры систем:



2. Благоприятный размерный фактор. Атомные диаметры могут различаться не более, чем на 15% (правило Юм-Розери). В противном случае при больших концентрациях возникает столь большая энергия упругих искажений решетки, что гомогенный раствор не может существовать — появляется вторая фаза.
3. Благоприятный электрохимический фактор. Физико-химические свойства элементов, образующих твердые растворы, должны быть близкими, т.к. при заметном различии их (большой разнице в электроотрицательностей: $\Delta X = X_B - X_A$) появляется тенденция к образованию химических соединений (промежуточных фаз). Поэтому непрерывные ряды твердых растворов образуют элементы из одной группы или из соседних групп Периодической системы. Эти три условия являются необходимыми, но недостаточными для образования непрерывного ряда твердых растворов.

Твердые растворы замещения (продолжение 1)

Закон Вегарда.

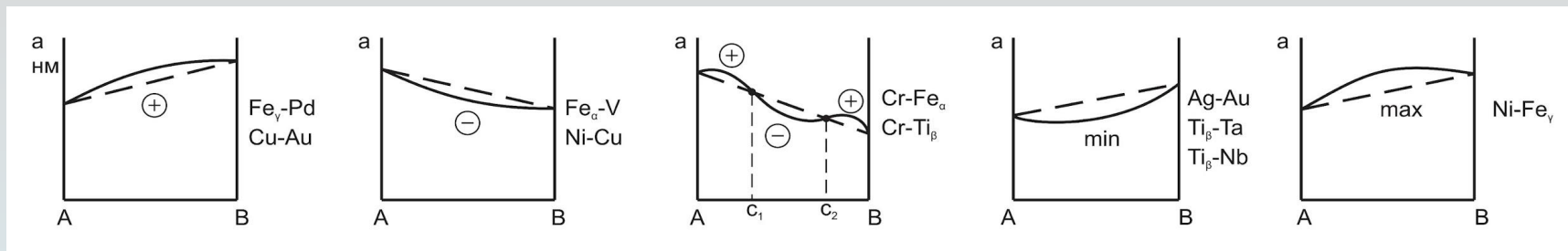
Для определения периода решетки твердых растворов замещения ($a_{\text{т.р.}}$) в сплавах используют соотношение

$$a_{\text{т.р.}} = a_1 + (a_1 - a_2)C$$

где a_1 и a_2 – периоды решетки растворителя и растворенного вещества, C – концентрация растворенного компонента в атомных долях.

Это соотношение известно как **закон Вегарда**, правило аддитивности. Однако закон Вегарда - правило аддитивности для металлических твердых растворов никогда не выполняется и является первым, довольно грубым приближением для относительно разбавленных растворов. Это вызвано особенностями электронного взаимодействия компонентов между собой при образовании связей в металлических кристаллах. Эти взаимодействия приводят к перераспределению электронов между атомами в растворе. При этом размеры атомов могут как возрастать, так и уменьшаться.

Зависимость $a=f(c)$ представляет собой кривые, имеющие либо положительные, либо отрицательные отклонения от правила аддитивности от прямой (лишь в немногих системах обнаружено наличие максимумов и минимумов):



Отклонение от закона Вегарда объясняется упругим взаимодействием атомов, обусловленным различием коэффициентов сжимаемости α_1 и α_2 и значениями модуля сдвига растворителя G_1 . По Б.Я. Пинесу величина поправки $\Delta a=f(\alpha, G)$ составляет:

$$\Delta a = c_1 c_2 a_2 - a_1 \frac{4/3 \cdot G_1 (\alpha_1 - \alpha_2)}{1 + \frac{4}{3} \cdot G_1 (x_1 c_2 + \alpha_2 c_1)}$$

Твердые растворы замещения (продолжение 2)

Теория предельной растворимости граничных твердых растворов.

В теории твердых растворов одно из главных мест отводится теории о предельной растворимости элементов друг в друге.

Для проведения теоретических расчетов в физику металлов введены понятия *электронной концентрации K_z* и *электроотрицательности элементов*.

Определение:

Электронная концентрация K_z – это отношение числа электронов Z , которые каждый атом отдает в электронный газ, к числу атомов N .

Согласно теории, предельная

достигается критическая

электронной концентрации в твердом

растворе

электронов

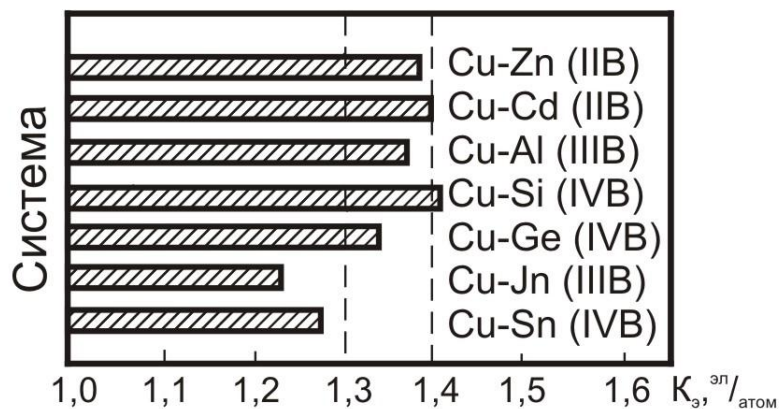
выполняется во многих системах, когда

растворяются благородные

растворенными

IIВ – VB групп Периодической системы

Электронная концентрация твердого раствора при значениях предельной растворимости в системах на основе меди



Влияние электроотрицательности элементов на предельную растворимость

Для определения предельной растворимости компонентов и оценки устойчивости химического соединения используют также **электроотрицательность элементов**.

Определение (по Полингу):

Электроотрицательность – это способность атомов элементов притягивать электроны в конкретном твердом теле.

Электроотрицательность X_j по Горди определяется:

$$X_j = 0,31 \cdot \left(\frac{n+1}{r} + 0,5 \right)$$

где n – валентных электронов;

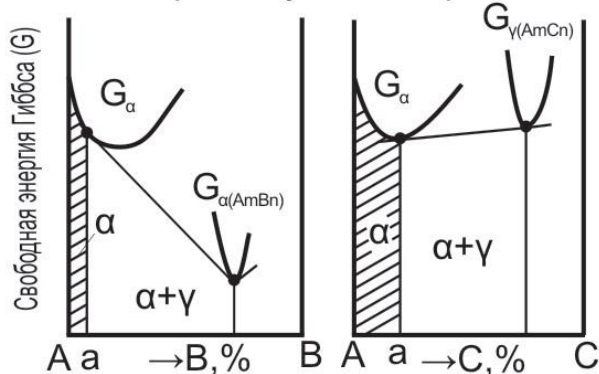
r – радиус атома по Гольдшмидту.

В расчетах обычно используют разность электроотрицательностей элементов $\Delta X = X_A - X_B$.

Согласно теории электроотрицательности, вероятность образования промежуточной

формы соединения связана с химическим

Ограничение области твердых растворов вследствие увеличения стабильности промежуточных фаз



тем больше, чем больше электроотрицателен элемент B, чем больше электроотрицателен элемент C, предельная растворимость уменьшается.

На примере двух систем A-B и A-C, в которых элемент B более электроотрицателен, чем элемент C, образуется промежуточная фаза γ

$\gamma(AmCn)$ – система A-C (рис). Причем элемент B более электроотрицателен, чем элемент C.

Промежуточная фаза γ в системе A-B более стабильна, чем γ -фаза в системе A-C. Следовательно, предельная растворимость твердого раствора больше в системе A-C больше, чем в системе A-B, образуемой промежуточной фазой.

Твердые растворы замещения (продолжение 4)

Совместное влияние размерного и электрохимического фактора на величину предельной растворимости компонентов. Диаграмма Даркена – Гурри.

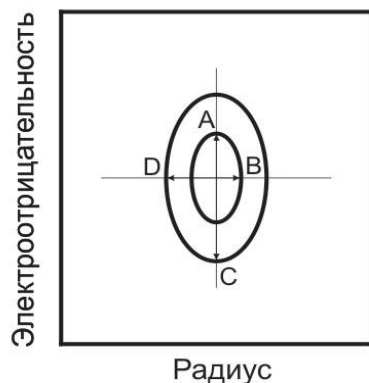
Даркена – Гурри.

Даркин и Гурри предложили диаграмму, в которой при решении вопроса о растворимости учитывается и электрохимический и размерный фактор. Эта диаграмма строится в координатах электроотрицательность элементов – размер атома (Rat, Dat).

Для предсказания растворимости они строили диаграмму



Диаграмма для оценки возможности образования твердых растворов



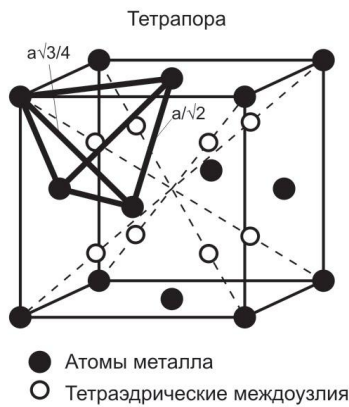
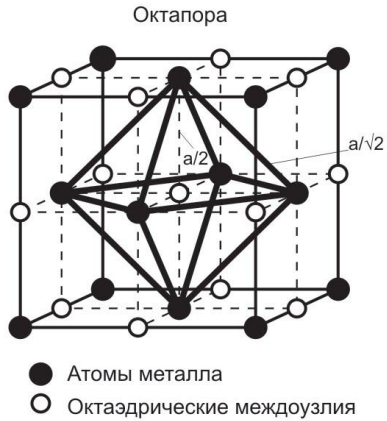
«электроотрицательность» (ось ординат) – атомный радиус (ось абсцисс). Эллипс с центром в месте нахождения элемента и металла-растворителя. Все элементы внутри эллипса имеют высокую растворимость в металле-растворителе (Ta), а элементы вне эллипса не растворяются в металле основе сплава.

В этой диаграмме по такому же принципу строили два эллипса. Элементы с высокой растворимостью ($\geq 5\%$ ат) расположены внутри внутреннего эллипса, а элементы с незначительной растворимостью лежат между двумя эллипсами, которые не образуют твердых растворов, а элементы вне эллипсов.

Они образуются путем размещения атомов растворенного компонента в свободных промежутках (в пустотах) кристаллической решетки металла-растворителя.

Атомы растворенного элемента имеют малый атомный радиус ($R_{ат}$): H (0,046 нм), O (0,060 нм), N (0,071 нм), C (0,077 нм), B (0,097 нм).

ГЦК решетка



Поры ($1^{пора} / ат$) и на ребрах

$$(12/4 = 3^{пора} / ат) : (1 + 12/4) / 4_{ат} = 1^{пора} / ат$$

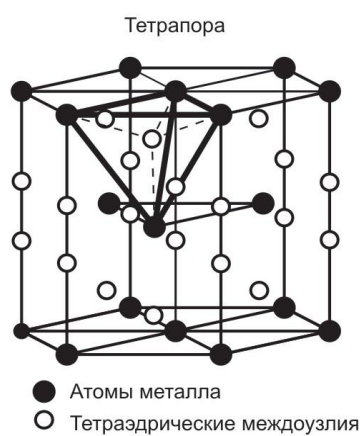
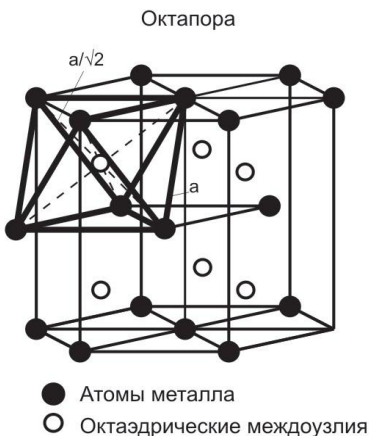
от 6 атомов. Максимальный радиус поры равен

$$0.41R_{ат}$$

и в тетраэдрических поре образуют 4 атома: один в центре и три на ребрах

и на пространственных диагоналях куба

В ГЦК решетке количество и размеры пор такие же, как в ГЦК решетке.



1) Октаэдр образует 6 атомов: 3 – на верхней грани и 3 – в центре соседней ячейки.

и в тетраэдрических поре образуют 4 атома: 3 – на верхней грани и 1 – в центре

и в ГЦК и ГП решетках имеют большие радиусы растворенных элементов (H,

O, N, C, B)

ОЦК решетка



ячеек. Они находятся в и в середине ребер $(6/2+12/4)/2a_{ат}=3^{пор}/a_{ат}$:

Размеры их решетки. Центры тетрапор куба по 4 поры горизонтальных и вертикальных

Особенности твердых растворов внедрения:

1. Твердые растворы внедрения могут быть только ограниченной концентрации, т.к. количество пор в решетке ограничено, а количество атомов металла растворителя не меняется.
2. Твердые растворы внедрения образуют металлы с металлоидами (H, O, N, C и B) при условии:
3. Предельная растворимость элементов внедрения в плотноупакованных структурах ГП и ГЦК выше, чем в более рыхлой решетке ОЦК, т.к. они имеют самые крупные октапоры (например, растворено углерода в Fe_{α} (ОЦК) – 0,02% и в Fe_{γ} (ГЦК) – 2,14%), т.е. в 100 раз больше.
4. Элементы внедрения, за исключением водорода, вызывают более сильное упрочняющее действие, чем элементы замещения, т.к. они вызывают более сильные искажения решетки.

Твердые растворы вычитания

Твердые растворы вычитания или растворы с «дефектной» решеткой образуются только на основе химических соединений. В таких растворах атомы одного компонента полностью занимают все позиции в кристаллической решетке соединения, в то время как места, которые должны быть заняты атомами другого компонента, остаются частично свободными, вакантными.

Такие растворы образуются в системах Fe-O, Ni-Al, Co-Al и др.

На основе соединений FeO (вюстит), NiAl, CoAl.

Изменение свойств в области гомогенности соединения $\beta(\text{NiAl})$ по изменению параметра решетки a или плотности ρ промежуточной фазы. В области гомогенности промежуточной фазы строят концентрационные зависимости

$a=f(V)$ или $\rho=\psi(V)$ Рассмотрим как определяют вид твердого раствора на основе соединения $\beta(\text{NiAl})$. Как следует из рисунка $\beta(\text{NiAl})$ имеет широкую область гомогенности (45-60% атВ).

Компоненты имеют следующие параметры:

Al: $\rho_{\text{ат}} = 2,7 \text{ г/см}^3$; $R_{\text{ат}}^{\text{Al}} = 0.1582 \text{ нм}$;

Ni: $\rho_{\text{ат}} = 8,9 \text{ г/см}^3$; $R_{\text{ат}}^{\text{Ni}} = 0.1377 \text{ нм}$.

Так как Al легче Ni, а атом его имеет больший радиус, то в случае образования растворов замещения при увеличении содержания Al плотность должна в области гомогенности монотонно уменьшаться, а параметр решетки – увеличиваться. Это показано на теоретических кривых (пунктирные линии). Экспериментально установлено (сплошные линии на графиках), что левее стехиометрического состава фазы NiAl на кривой $a=f(\text{Ni})$ имеется максимум при 50% ат Ni, а на кривую $\rho=\psi(\text{Ni})$ резкое понижение плотности. Это указывает на дефицит атомов Al в растворе за счет образования вакантных узлов. Следовательно, правее стехиометрического состава соединения образуется раствор замещения, а левее – вычитания.

