

Фазы в металлах

План лекции

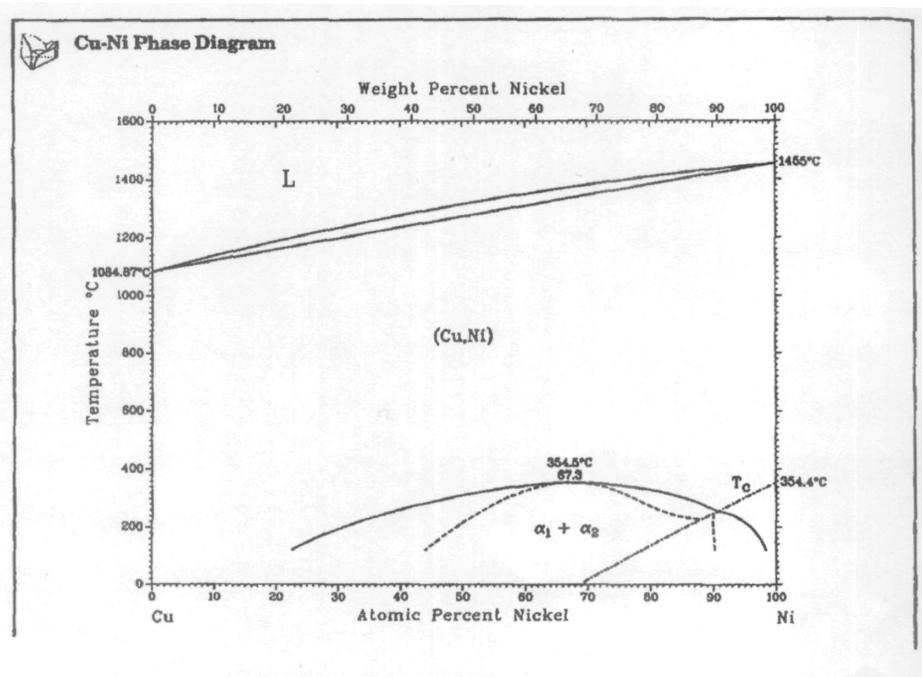
1. Растворимость в твёрдом состоянии. Типы твёрдых растворов.
2. Факторы, управляющие образованием твёрдых растворов. Правила Юм-Розери.
3. Значение электронной концентрации. Электронная модель Джонса для ограниченных твёрдых растворов.
4. Роль размерного фактора. Закон Vegarda.
5. Атомный порядок в твёрдых растворах.
6. Промежуточные соединения: электронные фазы и интерметаллиды.

Растворимость в твёрдом состоянии

Твёрдые растворы – фазы с неизменной кристаллической структурой в широком интервале концентраций.

Все металлы обнаруживают некоторую растворимость в твёрдом состоянии: P в ОЦК Fe - 0.2%, Zn в Cu 39%,

Система Cu-Ni с ГЦК решёткой

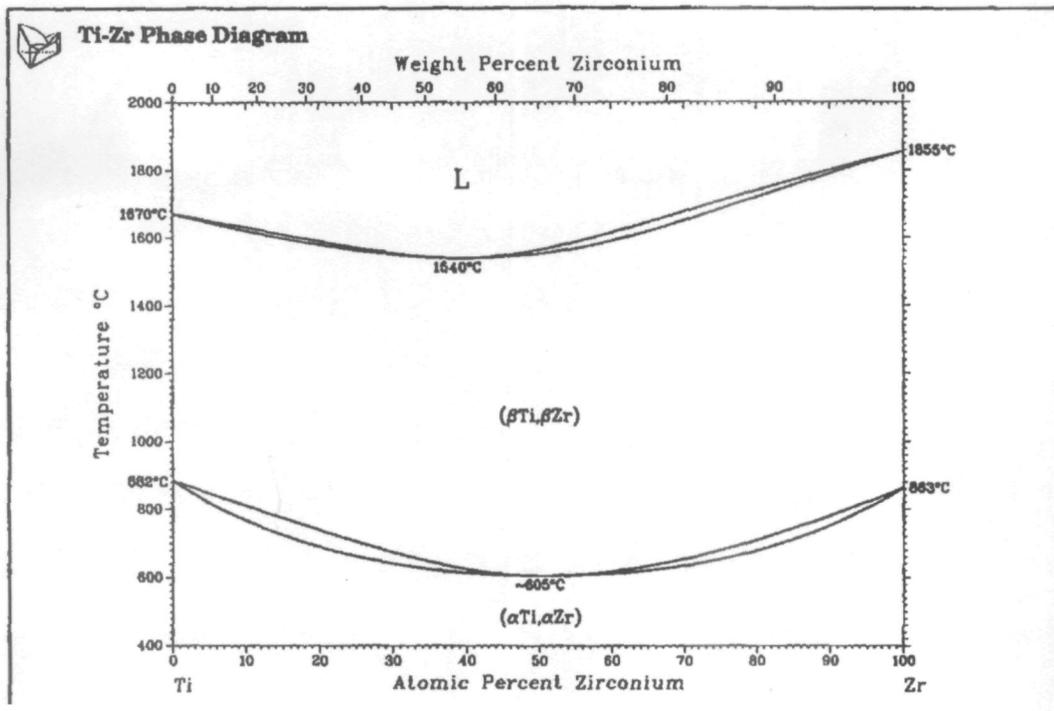


Необходимое условие неограниченной растворимости: одинаковая кристаллическая решётка компонентов.

В случае неограниченной растворимости компонентов с ГПУ структурой соотношение c/a плавно меняется.

Пример: в системе **Ti-Zr** c/a меняется от **1.5873** для **Ti** до **1.5931** для **Zr**.

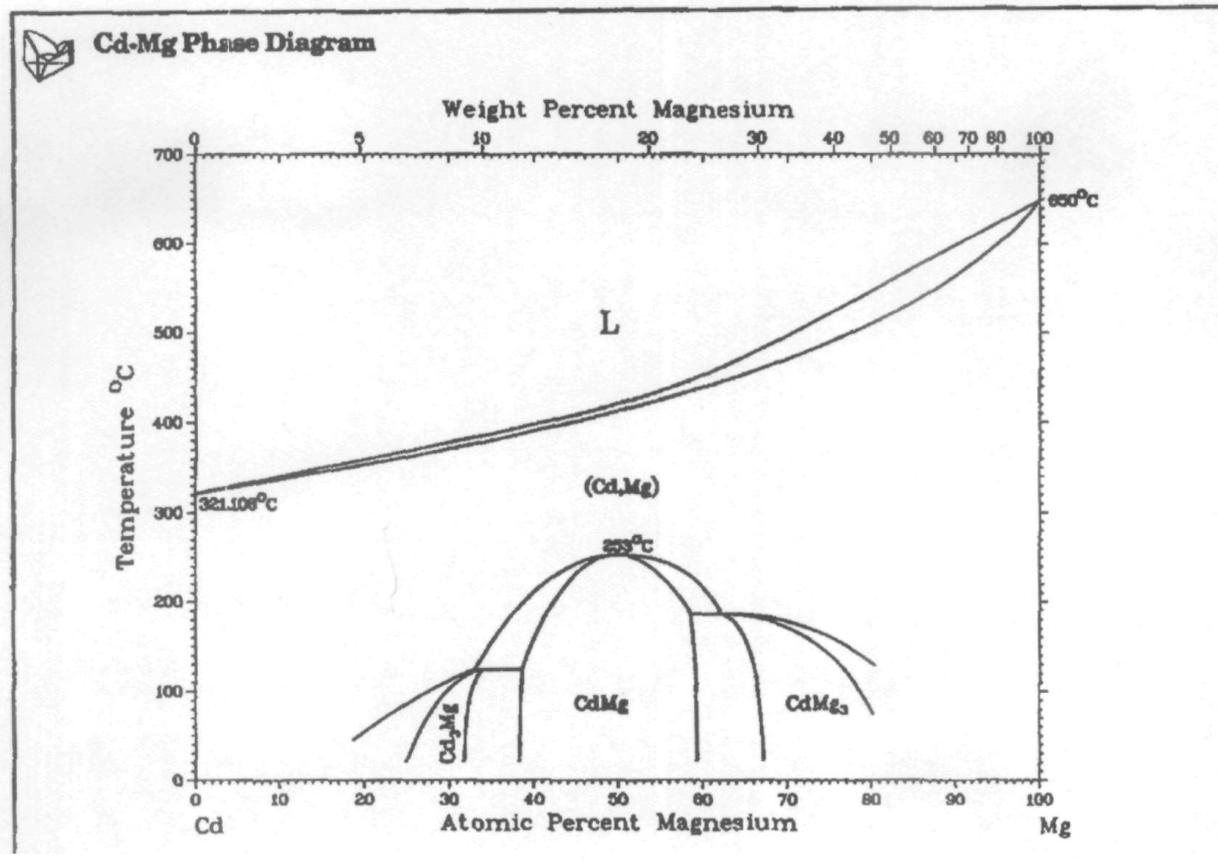
Система Ti-Zr



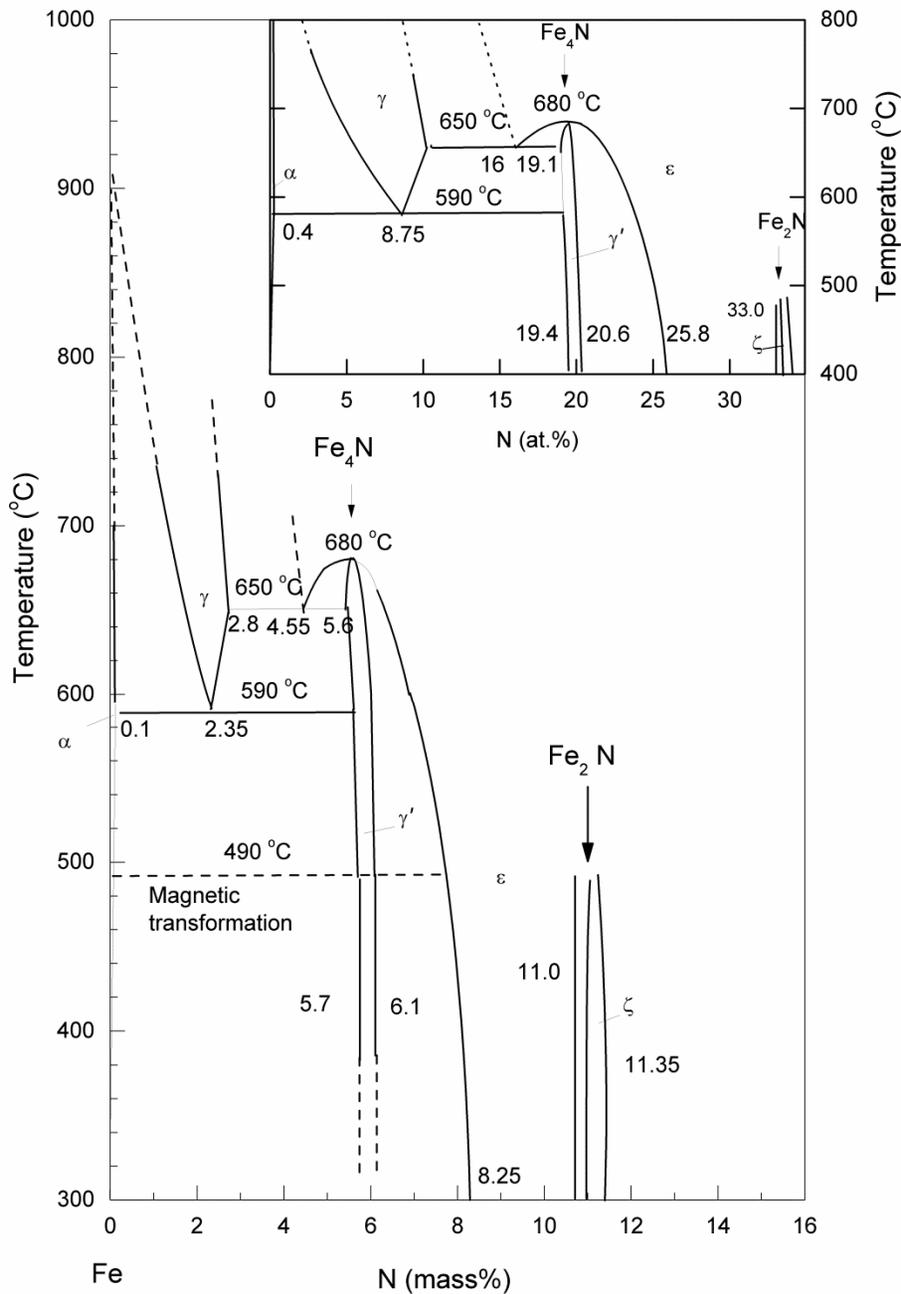
кубическая рещётка
при высоких
температурах и
гексагональная при
НИЗКИХ

в системе Cd-Mg c/a меняется от **1.6235** для **Cd** до **1.8856** для **Mg**.

Система Cd-Mg



При низких температурах образуются сверхструктуры с той же кубической решёткой.



Химические соединения также могут существовать в некоторой области концентраций, и такие растворы называются твёрдыми растворами на основе химического соединения.

Примеры: Fe_4N , Fe_2N .

Типы твёрдых растворов

Твёрдые растворы замещения:

атомы растворённого элемента замещают атомы растворителя.

При наличии ограниченной растворимости, образуются другие фазы при больших концентрациях растворённых элементов и называются они

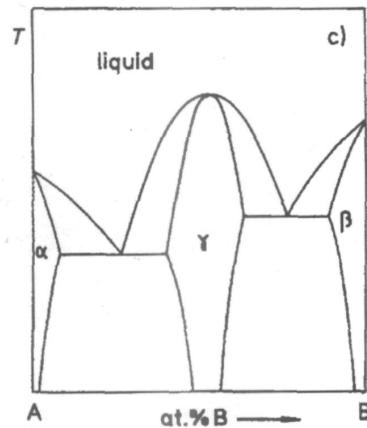
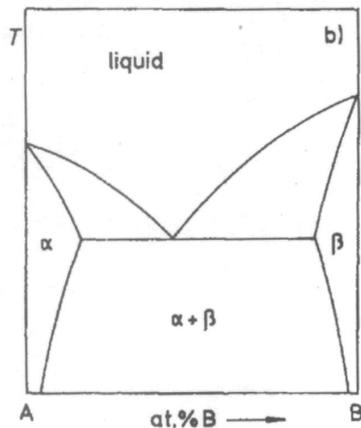
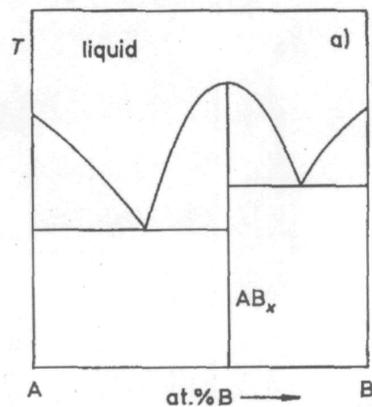
промежуточными соединениями:

интерметаллическими в широкой области концентраций между зонами ограниченной растворимости (тип решётки сохраняется)

или

электронными, когда изменение электронной концентрации приводит к изменению типа решётки.

Примеры диаграмм с химическим соединением, сосуществованием двух твёрдых растворов с ограниченной растворимостью без интерметаллида и с интерметаллидом



Интерметаллиды характеризуются большим отклонением от стехиометрии, и растворимость существует в широкой области около стехиометрического состава.

Твёрдые растворы внедрения

образуются, если размеры атомов существенно отличаются друг от друга и возможно размещение атомов одного сорта в междоузлиях кристаллической решётки (H, He, B, N, C, O).

Твёрдые растворы могут быть или идеальными (близкими к идеальным) со случайным распределением атомов в решётке, либо упорядоченными с определённым расположением атомов разного сорта.

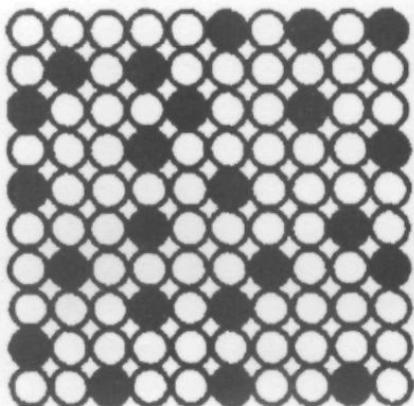
В полностью упорядоченных твёрдых растворах атомы занимают строго определённые узлы в кристаллической решётке:

напр., сверхструктуры FeNi_3 , CuAu .

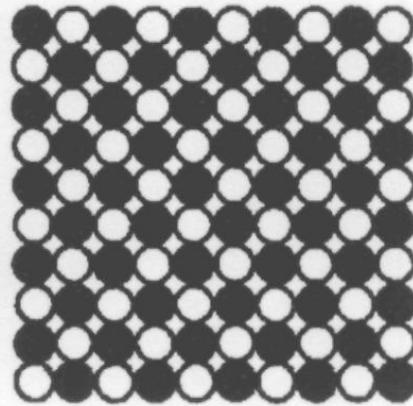
Распределение атомов в твёрдых растворах

Типы твёрдых растворов

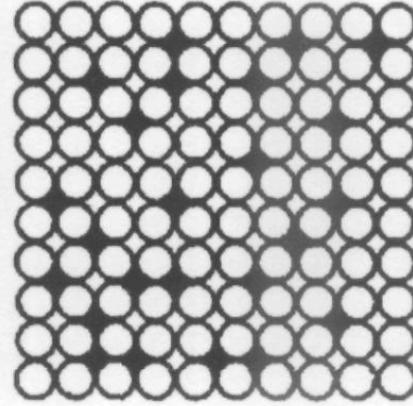
a



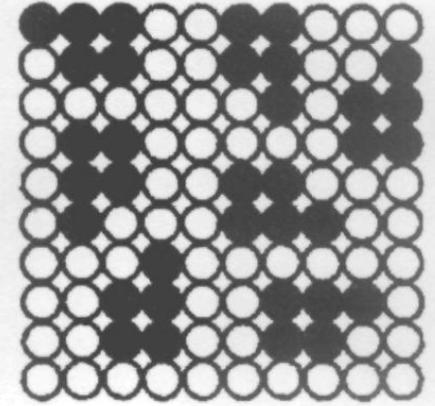
b



c



d



a – случайное распределение атомов

b – ближнее атомное упорядочение

c – твёрдый раствор внедрения

d – кластеры в твёрдом растворе замещения

Факторы, контролирующие растворимость

Стабильность твёрдых растворов определяется изменением свободной энергии Гиббса с основным вкладом от энтальпии смешения, которая контролируется энергиями взаимодействия атомов, зависящими от электронных, упругих,, магнитных и вибрационных эффектов.

Правила Юм-Розери (Hume-Rothery):

- (i) различие в атомных размерах компонентов,
- (ii) электрохимическое различие между ними,
- (iii) изменение электронной концентрации.

Первое правило Юм-Розери:

Если различие в размерах атомов компонентов превышает 14-15%, растворимость в твёрдом состоянии должна быть ограниченной.

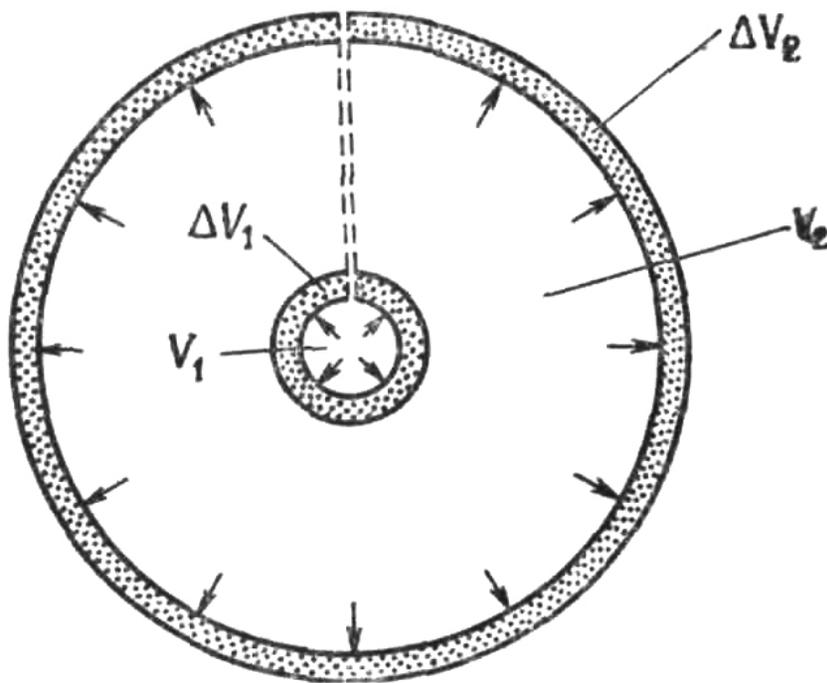
Она будет уменьшаться пропорционально различию в атомных размерах, если оно превышает 14-15%.

Если различие находится в пределах 14-15%, оно имеет второстепенное значение.

Обоснование этого правила исследуется в рамках расчетов *ab initio*, пока без впечатляющих результатов.

Модель твёрдого раствора в рамках теории упругости:

При образовании твёрдого раствора возникают упругие искажения: $[(d_B - d_A)/d_A] \times 100$,
где d_B и d_A - кратчайшие расстояния между атомами.



Упругая матрица объёмом V_2 с полостью объёма V_1 .
Через малое отверстие введём несжимаемую жидкость объёмом $V_1 + \Delta V_1$.
Объём полости увеличится на ΔV_1 .
Матрица увеличит свой объём на ΔV_2 .

Соотношение между изменениями объёма полости и матрицы:

$$\frac{\Delta V_2}{\Delta V_1} = 3 \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)}$$

ν - коэффициент Пуассона, для большинства металлов $\nu \sim 0.3$.

$\Delta V_2/\Delta V_1 = 1.6$, т.е. увеличение объёма всего тела превышает увеличение объёма полости.

Роль расширяющейся полости выполняют атомы растворённого элемента.

Количественная оценка энергии упругой деформации и эксперименты показали соответствие между правилом 15%-ного различия в атомных объёмах и предельной растворимостью.

В общем виде энергию упругой деформации твёрдого раствора записывают следующим образом:

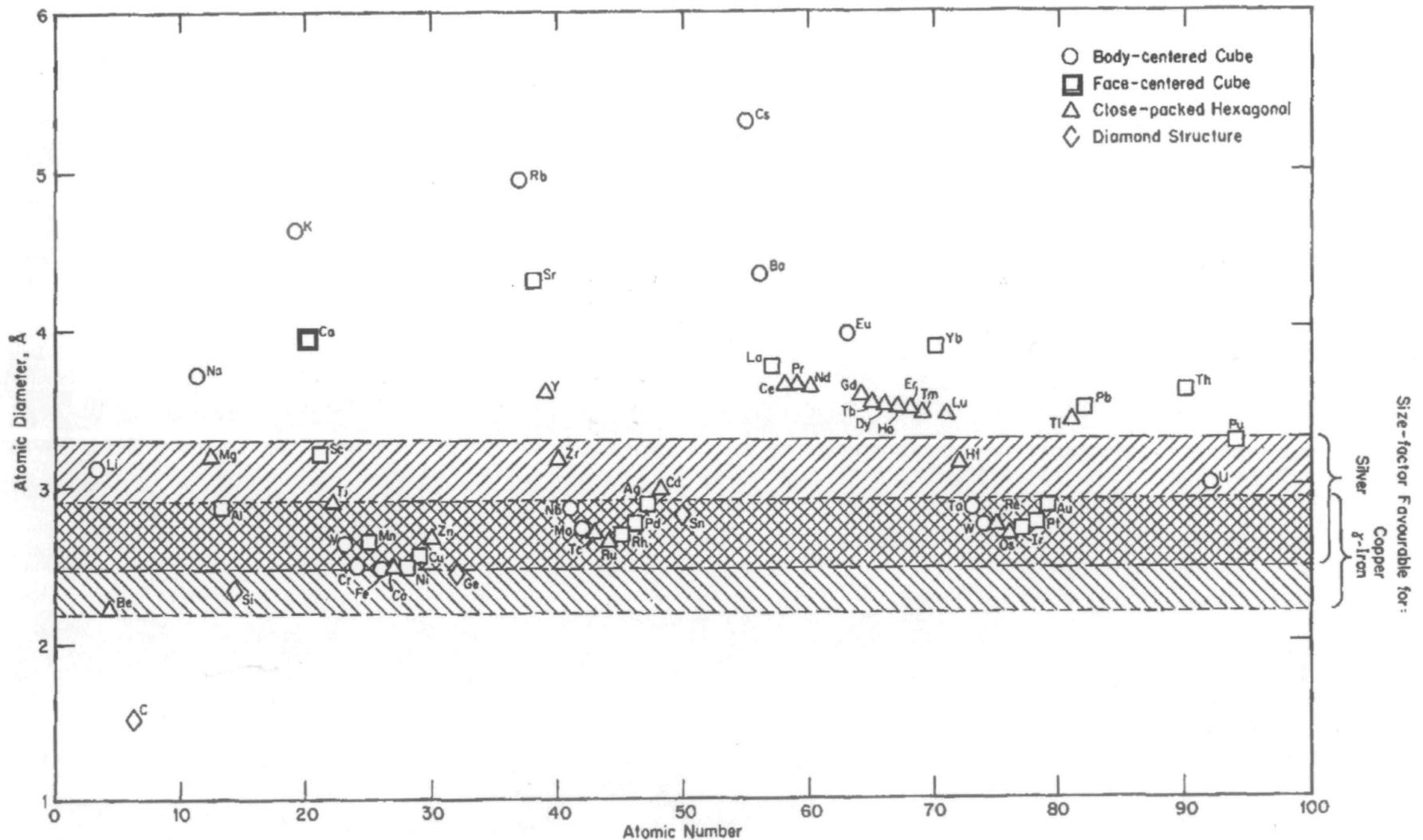
$$E_s(c) = A\mu\Omega\left(\frac{1}{\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial c}\right)^2 f(c),$$

где A - численный коэффициент, μ - модуль сдвига, Ω - атомный объём, c - концентрация твёрдого раствора.

Примечание:

Согласно расчету Фриделя с учётом сжимаемостей сплавляемых металлов, расчётные отклонения от первого правила Юм-Розери совпадают с экспериментальными, если объём атома растворённого металла больше, чем у растворителя.

Применение размерного фактора к твёрдым растворам в меди, серебре и ГЦК-железе (в заштрихованных областях экспериментальные данные удовлетворяют первому правилу Юм-Розери).

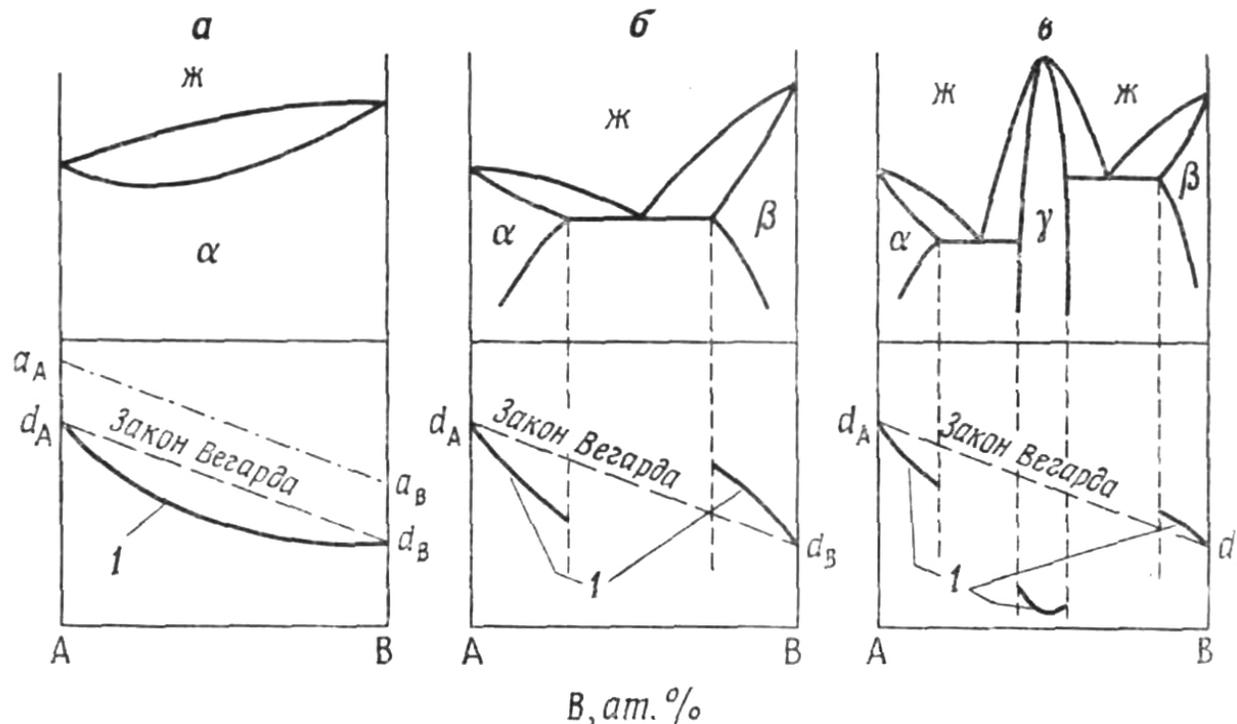


Закон Вегарда

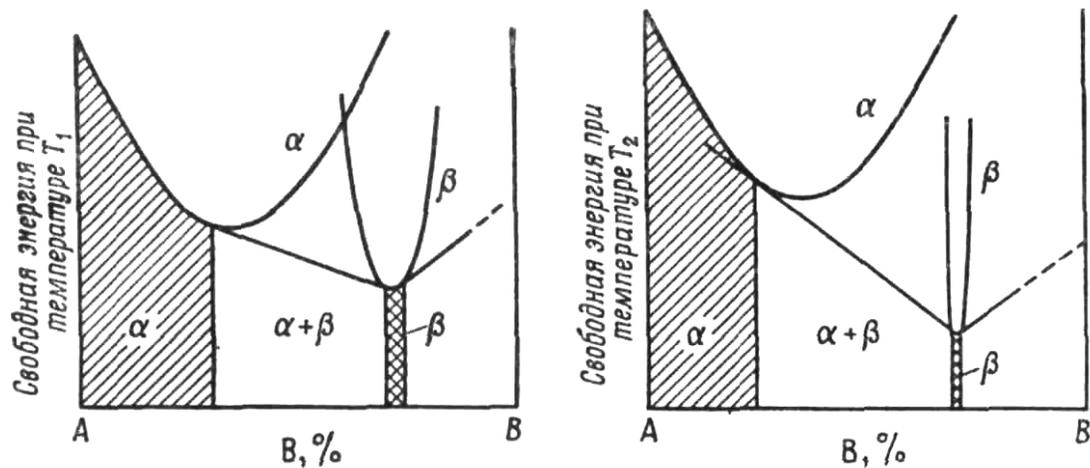
Зависимость периодов решётки твёрдого раствора от состава описывается прямой, соединяющей значения периодов решётки чистых элементов.

Обычно атомный объём оказывается меньше.

а) неограниченная растворимость, б) эвтектика, с) интерметаллид



Второе правило Юм-Розери



Образование промежуточных соединений сужает область ограниченных твёрдых растворов.

Ограничение растворимости иллюстрируется с помощью кривых свободной энергии для твёрдого раствора и промежуточной фазы.

Чем стабильнее промежуточная фаза, тем уже область твёрдого раствора.

Этот правило называется эффектом электроотрицательной валентности.

Вероятность образования промежуточных соединений определяется различием в электроотрицательности компонентов.

Электроотрицательность - мера способности атома притягивать электроны при образовании химической связи.

Определяется как среднее арифметическое от энергии ионизации атома и энергии сродства к электрону.

Пример: в молекуле NaCl, хлор более электроотрицателен, чем натрий.

Третье правило Юм-Розери

Растворимость в элементе с меньшей валентностью всегда больше, чем в элементе с большей валентностью.

Это общее заключение называют **правилом относительной валентности.**

Пример:

Образование сплавов одновалентных Cu, Au, Ag (группа 1В) с двухвалентными элементами группы IIВ периодической системы.

Zn (группа IIВ) больше растворяется в Cu, чем Cu в Zn.

Одно из объяснений заключается в том, что зоны Бриллюэна в одновалентных металлах заполнены лишь частично и поверхность Ферми не касается граней зоны Бриллюэна.

Т.о., повышение концентрации электронов возможно.

Поэтому растворимость металлов группы IV в металлах последующих групп, IIV, IIIA, где зона Бриллюэна заполнена больше, должна быть ниже, чем растворимость металлов этих групп в металлах группы IV.

Электронная концентрация

Под электронной концентрацией понимают число валентных электронов на атом.

В сравнении с зависимостью свойств материала от химического состава,

их зависимость от электронной концентрации позволяет яснее понять физическую природу исследуемых материалов.

Например, в классе функциональных материалов температура мартенситного превращения линейно возрастает с увеличением числа $(s+p)$ -электронов на атом.

Понятие электронной концентрации строго определено только в благородных металлах (Cu, Au, Ag), где **d**-оболочка замкнута и лишь **s**-электроны могут быть обобществлены.

В переходных металлах часть **d**-электронов также обобществляется и определить точно концентрацию локализованных и свободных **d**-электронов можно лишь используя современные физические методы, например, электронный спиновый резонанс.

Более того, хотя в элементах групп **IB**, **IIB** и последующих **IIIA**, **IVA** групп **d**-оболочка заполнена, при их сплавлении с переходными металлами происходит не только коллективизация **s**- и **p**-электронов, но и переход части **d**-электронов в зону проводимости и имеет место **spd** гибридизация электронов.

Поэтому используют различные правила подсчёта электронной концентрации.

Напр., в 3d металлах при электронной концентрации выше 5.7 эл./атом резко изменяются электронная теплоёмкость, магнитная восприимчивость, константа Холла, абсорбция водорода и т.д.

и за валентность часто принимают число электронов за пределами предшествующей замкнутой оболочки: 4 для Ti, 5 для V, 6 для Cr.

Вместе с тем для переходных элементов в твёрдых растворах на основе благородных металлов основной вклад принадлежит s-электронам.

А согласно анализу термодинамической устойчивости фаз, валентность переходных металлов меняется от 0 до 2 в зависимости от конкретного сплава.

Модель твёрдых растворов в терминах электронной концентрации

Для твёрдых растворов на основе благородных металлов экспериментально доказано, что предельная растворимость других элементов соответствует $e/a \sim 1.4$:

правило Юм-Розери и Рейнора .

Для сплавов на основе **Ag** это правило соблюдается довольно точно.

Для сплавов на основе **Cu** разброс больше, но **предел 1.4** не превышает.

В сплавах на основе **Au** предельные растворимости соответствуют e/a от **1.2 до 1.3**.

Данная корреляция поразительна, если сравнить её с зависимостями растворимости от концентрации в ат. %.

Объяснение в электронной модели Джонса основано на приближении почти свободных электронов.

Допущения:

(i) форма кривых плотности состояний $N(E)$ чистого растворителя остаётся неизменной в твёрдом растворе,

(ii) энергетический разрыв, щель, на границе зоны Бриллюэна, ΔE , не изменяется по величине, а изменяется лишь число почти свободных электронов.

Уменьшение стабильности твёрдого раствора объясняется высокой плотностью электронных состояний при приближении сферы Ферми к границам зоны Бриллюэна.

В этом случае, поверхность Ферми отклоняется от сферической формы и меняется плотность электронных состояний.

Когда происходит соприкосновение поверхности Ферми и границ зоны Бриллюэна, имеет место пик плотности состояний - отклонение от квадратичной зависимости.

Повышение плотности состояний не означает увеличения концентрации электронов.

Просто не все состояния были заполнены.

Таким образом, при наличии пика плотности состояний,

имеющиеся электроны могут занимать более низкие энергетические уровни в твёрдом растворе.

Расчеты Джонса

Рис. (а). Данные расчёта плотности состояний для α твёрдого раствора с ГЦК решёткой и β -фазы CuZn с ОЦК решёткой.

Максимум плотности состояний в ГЦК α -фазе появляется при касании сферы Ферми с гранью $\{111\}$ зоны Бриллюэна при величине энергии электронов 6.6 эВ.

β - фаза становится стабильнее α -фазы, когда плотность состояний в ней превышает таковую для α .

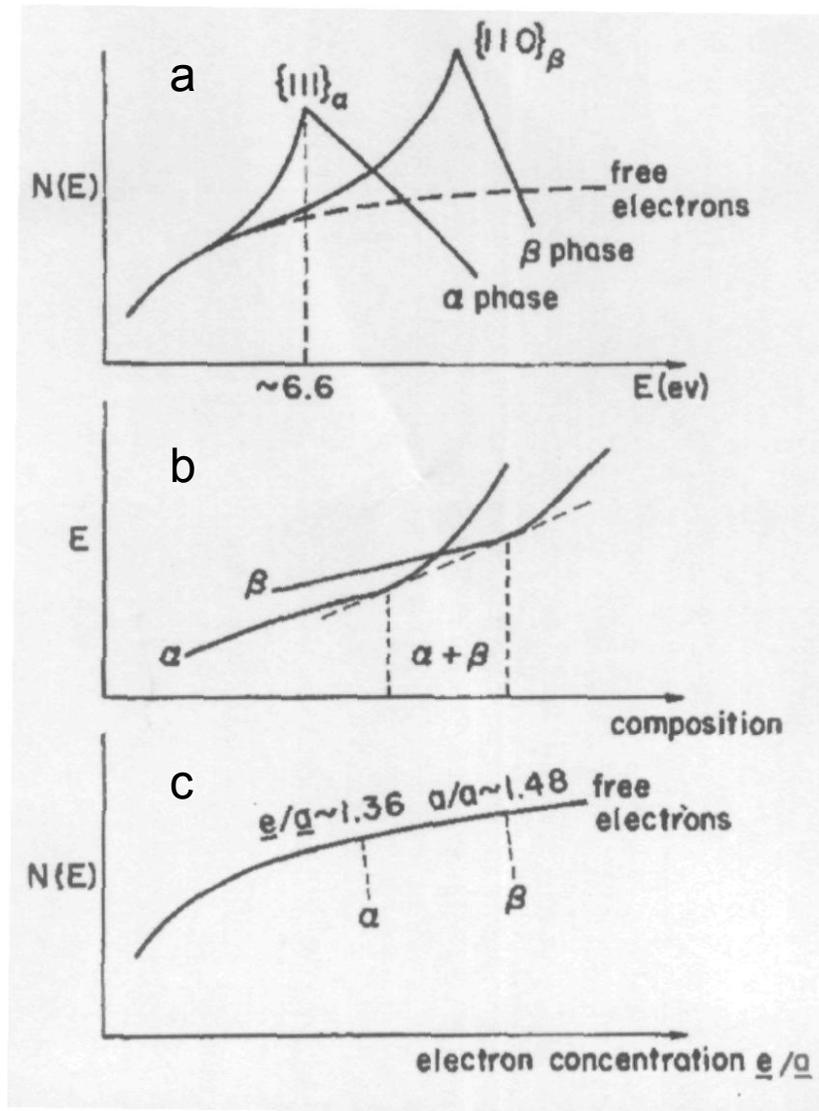
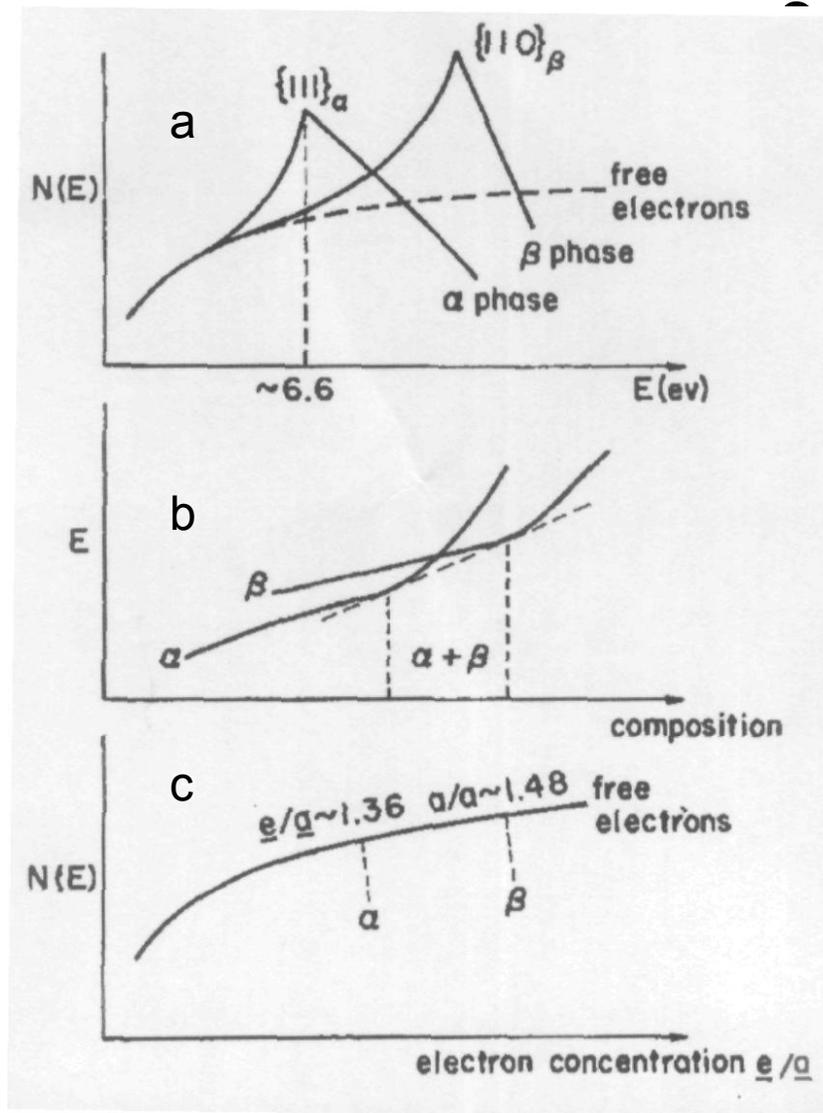


Рис. (b). E - разность между энергией свободных электронов на уровне Ферми и энергией, соответствующей плотности состояний, изменившейся в результате контакта сферы Ферми с состояниями зоны Бриллюэна.

\bar{E} - ширина запрещённой зоны. Минимумы соответствуют максимальной разнице энергий \bar{E} и обозначают предел существования α -твёрдого раствора и β -фазы.



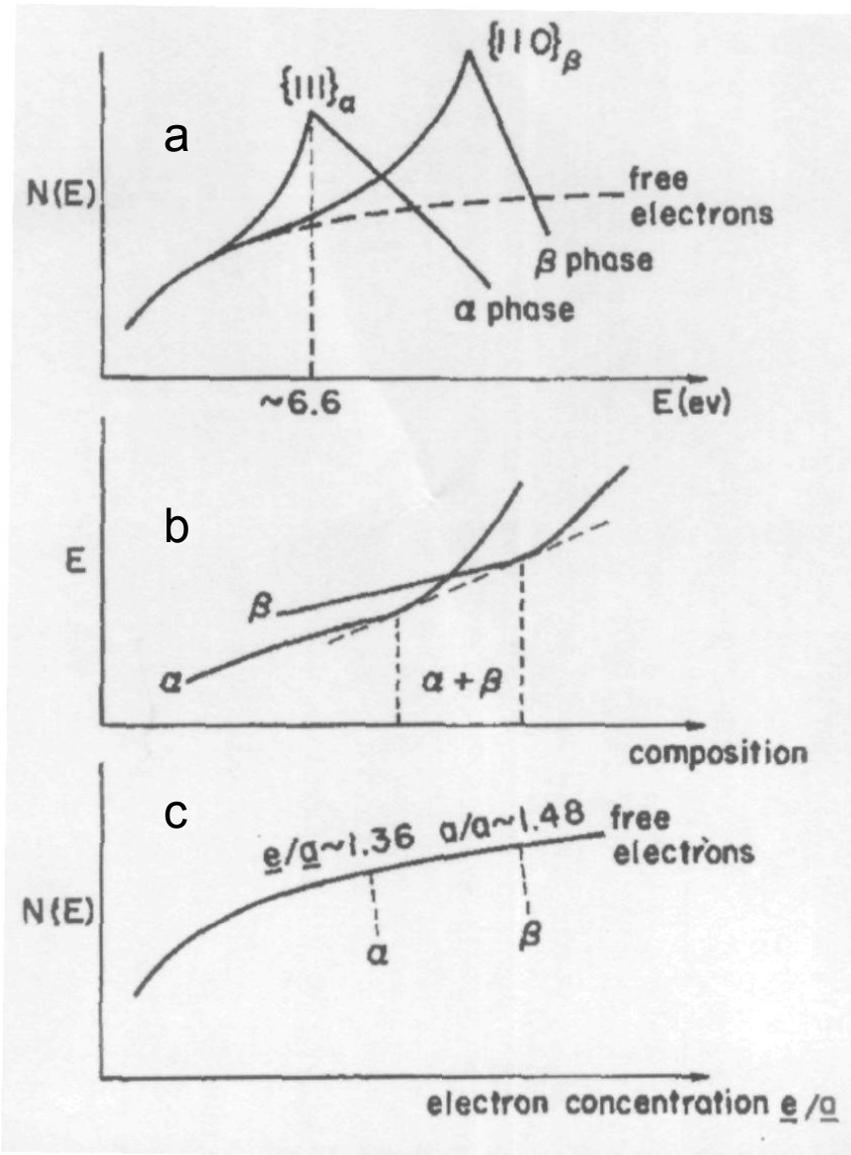


Рис. (с)

Предельные концентрации **Zn** в α - и β -фазах соответствуют электронным концентрациям e/a равным ~ 1.36 и ~ 1.48 , т.е. близким к правилу Юм-Розери и Рейнора.

Атомный порядок в твёрдых растворах

Идеальные растворы: случайное распределение атомов разного сорта.

$w_{AA} = w_{BB} = w_{AB}$ в бинарном растворе AB

Ближний атомный порядок: отклонение от идеальных твёрдых растворов.

Ближнее упорядочение: предпочтительное соседство атомов разного сорта.

Ближнее расслоение: то же в отношении атомов одного сорта.

Скопления атомов одного сорта: кластеры.

Формализм в определении ближнего атомного порядка был впервые разработан Cowley:

$$\alpha_i = 1 - P_{lmn}/c_B,$$

где P_{lmn} вероятность того что, по отношению к **атому A** в начале координат, в ***i*-th** координационной сфере с координатами ***l, m, n*** находится **атом B**.
 c_B – атомная концентрация элемента **B**.

Иными словами, $\alpha = 1 - (P_{AB}^{\text{real}}/P_{AB}^{\text{ideal}})$.

Если вероятность ближайшего соседства P_{AB} выше, чем при случайном распределении атомов, $\alpha < 0$, и имеет место ближнее упорядочение.

Если превалируют соседства типа **AA** и **BB**, $\alpha > 0$, и имеет место ближнее расслоение.

Дальний порядок:

атомы разного сорта занимают строго определённые узлы в кристаллической решётке.

Сверхструктура Cu_3Au : атомы **Au** расположены в вершинах куба, а атомы **Cu** в центрах граней.

Степень дальнего порядка определяют, используя формулу: $\mathbf{S} = (\mathbf{p-r})/(\mathbf{1-r})$,

где \mathbf{r} - содержание атомов сорта A, \mathbf{p} - вероятность того, что определённые узлы будут заняты ими.

При полном дальнем порядке $\mathbf{p} = \mathbf{1}$ и $\mathbf{S} = \mathbf{1}$.

При полном беспорядке $\mathbf{p} = \mathbf{r}$ и $\mathbf{S} = \mathbf{0}$.

При дальнем порядке, аналогично магнитным доменам, образуются антифазные домены, разориентированные по отношению друг к другу.

Роль ближнего порядка

Тип ближнего порядка контролирует стабильность твёрдых растворов и механизм пластической деформации:

1. Ближнее упорядочение повышает стабильность, а ближнее расслоение способствует образованию кластеров и выделению других фаз.
2. В упорядоченных твёрдых растворах локализуется пластическая деформация, поскольку при скольжении первых дислокаций расходуется энергия на разрушение атомного порядка и облегчается скольжение последующих дислокаций в окрестности тех же плоскостей.
3. Cobalt marvel в сплавах maraging основано на ближнем упорядочении Fe-Co, что вытесняет Mo из твёрдого раствора и, как следствие, фаза Fe₂Mo выделяется при пониженных температурах, т.е. мелкодисперсной.

Электронные соединения

электронные фазы не являются химическими соединениями и существуют в широком интервале концентраций.

Пример: β -, γ - и ε -латунь в системе **Cu-Zn**.

Аналогичные фазы образуются и в других системах.

Каждая из эти фаз однородна в широком интервале концентраций, но концентрационные области их стабильности основываются на стехиометрических составах CuZn для β -, Cu₅Zn₈ для γ - и CuZn₃ для ε -фазы.

Эти составы соответствуют электронным концентрациям: **1.50, 1.62 и 1.75**.

β -фаза имеет ОЦК решётку, γ -фаза - сложную кубическую решётку с большим числом атомов, типа CsCl, ε -фаза - ГПУ решётку.

Термодинамическая стабильность электронных фаз объяснена в теории Джонса:

соотношения e/a равны

1.48 для β ,

1.54 для γ и

и **1.75** для ε .

Хорошее совпадение с данными для β и ε , хуже для γ .

Интерметаллиды

Фазы Лавеса образуются элементами радиусы атомов которых соотносятся как 1:1.2.

Обычно описываются формулой AB_2 или A_2B .

Примеры: Fe_2Mo , Cu_2Mg , $MgZn_2$, $MgNi_2$ и др.

В их образовании основную роль играет геометрический фактор, выражающийся в трёх принципах:

- 1) принцип экономного использования пространства,
- 2) принцип наиболее высокой симметрии,
- 3) принцип наибольшего числа межатомных связей.

Первый принцип требует наиболее плотной упаковки атомов, ГЦК или ГПУ.

Второй и третий принципы в какой-то степени связаны с первым.

Под межатомными связями подразумеваются связи на кратчайших расстояниях между атомами.

Фаза Лавеса Fe_2Mo ответственна за упрочнение сплавов *maraging*.

Интерметаллиды на основе переходных металлов

Эти интерметаллиды сложного химсостава существуют в большом интервале концентраций входящих в них элементов.

Обычно обозначаются греческими или латинскими символами:

σ , μ , ζ , δ , χ , R, P

σ -фаза с тетрагогальной структурой, $c/a = 0.52$, 30 атомов в ячейке.

Формируется в аустенитных CrNi и CrMn сталях и существенно охрупчивает сталь.

Выделяется обычно при медленном охлаждении или термической обработке в интервале температур 500-900 °C.

Меры противодействия выделению σ -фазы :

(i) быстрое охлаждение после гомогенизирующей обработки,

(ii) легирование азотом.

Азот нерастворим в σ -фазе. Поэтому необходима предварительная миграция азота из зоны её зарождения.

Нитинол $Ni_{50}Ti_{50}$ – один из уникальных примеров сплавов с памятью формы.

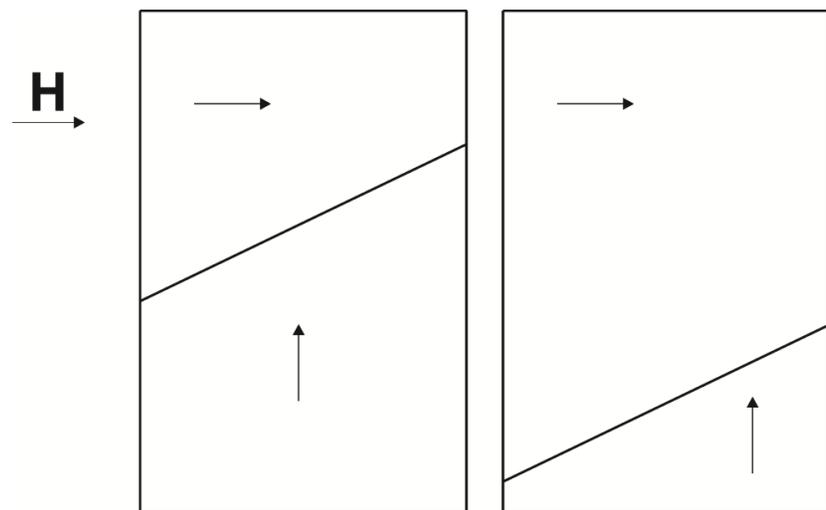
Небольшие отклонения от стехиометрии существенно влияют на температуру фазового перехода, что позволяет регулировать температурную область применения.

Сплавы Хойслера

Характеризуются большим магнитным моментом атомов
Типичная формула A_2BC .

Наиболее интересен интерметаллид Ni_2MnGa , в котором
возможна деформация под действием магнитного поля.

Условия: (i) тетрагональная решётка, (ii) наличие хотя бы
одного элемента с большим атомным магнитным моментом
(Mn), (iii) сильная магнитная анизотропия, (iv) низкое
напряжение двойникования.



Доменные стенки являются границами двойников.