

Министерство образования и науки Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

Л. А. Свечникова, В. И. Темных, А. М. Токмин

**ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ**

Учебное пособие

Красноярск
СФУ
2016

УДК 669.017.3(07)
ББК 34.204.3я73
С244

Рецензенты:

А. С. Помельникова, доктор технических наук, профессор кафедры материаловедения (МТ-8) МГТУ им. Н.Э. Баумана;

Н. М. Романченко, кандидат технических наук, доцент кафедры общепрофессиональных дисциплин Красноярского государственного аграрного университета.

Свечникова, Л. А.
С244 Фазовые и структурные превращения в металлах и сплавах : учеб. пособие / Л. А. Свечникова, В. И. Темных, А. М. Токмин. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2016. – 194 с.
ISBN 978-5-7638-3425-3

Расширенно представлены теоретические сведения по основным фазовым и структурным превращениям в сплавах при первичной кристаллизации и в твердом состоянии, а также в области упорочнения материалов при подводе нетепловых форм энергии.

Предназначено для бакалавров направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», профиль 22.03.01.00.07 «Материаловедение и технологии материалов в машиностроении».

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 669.017.3(07)
ББК 34.204.3я73

ISBN 978-5-7638-3425-3

© Сибирский федеральный университет, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Фазовые и структурные превращения в металлах и сплавах» завершает цикл дисциплин, которые изучают студенты материаловедческих специальностей.

Материаловедение – постоянно развивающаяся наука, непрерывно обогащающаяся за счет разработки новых сталей и сплавов, которые, в свою очередь, стимулируют прогресс во всех областях науки и техники.

Техническое значение материала определяется его строением и выражается в его свойствах. Современный уровень развития материаловедения предусматривает получение материалов, которые обладают свойствами, превосходящими обычный уровень таких свойств, как упругость, пластичность и прочность, в десятки раз, позволяет понять причины сверхупругости, сверхпластичности и еще более интересного эффекта – механической «памяти» металлов. Можно удлинить металлический стержень без разрушения в 50 раз, можно навить по всем правилам пружину, а она тут же снова превратится в прямую проволоку, можно заставить металл сжиматься при нагревании, хотя хорошо известно, что тела при нагревании обычно расширяются. Можно изменить даже естественный порядок во взаимном расположении атомов металла, заставить его отказаться от своей обычной кристаллической структуры и получить аморфный металл или металлическое стекло с таким атомным строением, какое имеет застывшая жидкость. Из двух материалов с сильно различающимися свойствами можно «собрать» третий новый материал, который как бы суммирует преимущества каждого, а недостатки сглаживает.

Создание новых материалов с заданным уровнем свойств является постоянной задачей, стоящей перед материаловедцами и технологами в металлургической, машиностроительной и других отраслях промышленности.

Современное материаловедение как наука о структуре и свойствах различных материалов существенно модернизируется за счет интеграции физики твердого тела, химии и технологии неорганических веществ, механики твердого деформированного тела и нелинейной механики разрушения. Единый синергетический подход к явлениям первичной и вторичной кристаллизации, упругой и пластической деформации стал возможен благодаря новому пониманию реальной структуры материалов на всех иерархических уровнях.

В последние годы получило развитие новое научное направление в материаловедении – фрактальное материаловедение. Основная задача его заключается в разработке принципов управления структурой материалов за

счет целенаправленного введения и последующей реализации контролируемых обратных связей с целью получения материалов со свойствами, необходимыми для заданных условий эксплуатации. Структура всех уровней сплавов рассматривается как живой организм, в котором постоянно под действием внешних эксплуатационных факторов происходят структурные превращения как с прямыми, так и обратными связями, причем эти превращения происходят в режиме «самоорганизации». В процессе перестройки формируются фрактальные структуры, которые нельзя описать в рамках геометрии Эвклида, так как они имеют нестандартную форму. Примерами фрактальных структур являются границы зерен и блоков, границы раздела фаз и пор в пространстве. Наглядной фрактальной структурой является дендритное строение слитка металла.

Следовательно, как при создании сплавов новых композиционных материалов, так и при их эксплуатации для эффективного управления свойствами сплавов необходимо более глубоко представлять механизмы структурных превращений, дислокационно-структурные механизмы разрушения, иметь понятия о фракталах и возможностях использования принципа обратных связей, действующих в микроструктурах сплавов. Это поможет сохранить оптимальные метастабильные структуры, соответствующие требуемым физико-механическим свойствам сплавов и различным материалам для повышения долговечности их работы.

В данном учебном пособии расширенно представлены теоретические сведения по основным фазовым и структурным превращениям, протекающим в сплавах как при первичной кристаллизации, так и в твердом состоянии, а также материал, основанный на достижениях в области упрочнения материалов за последние годы.

1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

1.1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Начало науки о металлах в России было положено великим русским ученым М. В. Ломоносовым в его труде «Первые основания металлургии или рудных дел».

Однако по праву начало металловедения как науки связано с именем великого русского металлурга Павла Петровича Аносова.

П. П. Аносов открыл секрет изготовления клинков из булатной стали, обладающих замечательными свойствами: чрезвычайной остротой лезвия и большой гибкостью и упругостью. Им был выполнен большой объем работ в области создания технологии изготовления высококачественной литой стали, изучения влияния легирующих элементов (марганца, хрома, титана, платины, золота и других) на свойства стали, а также формы вводимого в сталь углерода – от лепестков роз до алмаза. Изучение рисунков на булатах помогло прийти к выводу, что они являются проявлением внутренней структуры металла. П. П. Аносов впервые показал, что свойства стали зависят от ее макроструктуры и микроструктуры и впервые в 1831 г. применил микроскоп для исследования микроструктуры стали, положив этим начало науке о металлах – металловедению.

Работы Аносова по изучению структуры литой стали были продолжены Александром Степановичем Лавровым и Николаем Вениаминовичем Калакуцким, которые исследовали структуру стальных слитков, производили химические анализы в разных его частях, изучили образование пустот, пузырей, усадочных раковин в слитках.

Новым этапом развития науки о металлах – металловедении – явились открытия великого русского ученого Дмитрия Константиновича Чернова. В 1868 г. Д. К. Черновым были открыты критические точки стали A_{c1} , A_{c3} и A_{c4} , которые определили основу технологии термической обработки.

Громадное научное и практическое значение работы Д. К. Чернова заключается в том, что в ней было теоретически обосновано и экспериментально доказано, что решающее влияние на формирование структуры и свойств стали оказывает термическая обработка, а не ковка, как считалось раньше.

Открытие критических точек стали Д. К. Черновым и периодического закона Д.И. Менделеевым в 1869 г. явилось основой современного металловедения. Периодический закон Д.И. Менделеева позволяет установить связь между строением атомов, кристаллической структурой и свойствами металлических сплавов, а также предвидеть и объяснить влияние

элементов на структуру и свойства металлических сплавов, способность их к образованию твердых растворов и химических соединений.

Д. К. Чернов (1878 г.) установил приоритет русской науки по таким вопросам теории кристаллизации, как учение о центрах кристаллизации и законы роста кристаллов в больших объемах стали. Он исследовал знаменитый «кристалл Чернова» длиной 39 см и весом 3,45 кг, являющийся классическим примером процесса кристаллизации.

В 1884 г. Д. К. Чернов первым обнаружил и описал линии скольжения на поверхности деформированной стали, называемые в настоящее время линиями Чернова-Людерса, заложив научные основы обработки металлов давлением.

В 1885 г., приняв за основу работы П. П. Аносова по закалке в горячем масле, Д.К. Чернов осуществил закалку в сплаве свинца с оловом при температуре 200 °С, что послужило началом применения ступенчатой закалки стали, а в дальнейшем – исследования изотермического превращения аустенита. В 1875 г. ученый исследовал влияние микроструктуры рельсовой стали на ее стойкость.

Большое значение имеют работы Д. К. Чернова по разгаростойкости оружейных стволов и технологии термической обработки бронебойных снарядов.

Одним из основных разделов металловедения является учение о внутренних напряжениях. Большой вклад здесь принадлежит замечательному русскому металлору Николаю Вениаминовичу Калакуцкому. В 1887 г. в Петербурге вышел его знаменитый труд «Исследование внутренних напряжений в чугунах и сталях», в котором утверждалось, что производство многих изделий было бы гораздо совершеннее, если бы учитывались внутренние напряжения. Н. И. Калакуцкий предложил метод определения внутренних напряжений в чугунных или стальных изделиях и впервые указал, что создание в деталях благоприятного распределения напряжений (сжимающие на поверхности изделий) значительно повышает их прочность и долговечность. Это широко применяется в настоящее время. Иллюстрацией может служить упрочнение наклепом дробью, накаткой роликами, холодной поверхностной пластической деформацией, закалка токами высокой частоты, создающая на поверхности изделий сжимающие напряжения.

Дальнейшее развитие науки о металлах характеризуется резким скачком, значительным прогрессом металловедения одновременно по многим направлениям. Николай Семенович Курнаков создал школу металлургов, разработавших основы физико-химического анализа. Под его руководством были сформированы крупные хорошо оборудованные лаборатории, где разработан дифференциальный пирометр (пирометр Курнакова).

Н. С. Курнаковым и его учениками были разработаны новые представления о природе твердых растворов и химических соединений, иссле-

дованы и разработаны сотни диаграмм состояния металлических сплавов, составляющие сокровищницу мировой науки. Выдающимся исследователем, работавшим над наиболее важными проблемами металловедения, был Александр Александрович Байков. Он впервые обнаружил кристаллическое строение аустенита путем травления хлором микрошлифов при высокой температуре. В 1900 г. при исследовании сплавов меди с сурьмой А. А. Байков показал, что процесс закалки применим не только к сталям, но и сплавам цветных металлов.

В 1906 г. немецкий инженер А. Вильм на изобретенном им дюралюмине открыл старение – процесс, который стал основным, приводящим к упрочнению многих цветных сплавов. Старение сплавов, обнаруженное Вильмом, исследовалось П. Мерика, С. Т. Конобеевским, Ю. А. Багаряцким, М. И. Захаровой, Гинье, Престоном и др. Теория распада пересыщенных твердых растворов разработана С. Т. Конобеевским.

Развитие металловедения как науки связано с именем Николая Анатольевича Минкевича. Им решались проблемы по созданию научных основ термической обработки специальных сталей и сплавов высокого качества для авиационной, автомобильной и других отраслей промышленности. Н. А. Минкевичем были внедрены в производство многие марки конструкционных и инструментальных сталей, проведены работы в области теории и технологии газовой цементации стали.

Большой вклад в развитие металловедения и теории термической обработки стали был внесен уральской школой металловедов под руководством Сергея Самойловича Штейнберга.

Этой школой разработаны теории изотермической закалки и изотермического отжига стали, разработан и обоснован способ многократного отпуска быстрорежущей стали, а также выявлено влияние различных легирующих элементов и величины зерна на свойства и структуру стали после термической обработки.

Теория мартенситного превращения в стали и других сплавах изучалась и в современном виде разработана Г. В. Курдюмовым.

Большой объем работ по металловедению цветных металлов и сплавов наряду с изучением сталей проведен школой А. М. Бочвара и А. А. Бочвара. Этой школой широко изучены многие сплавы цветных металлов, исследован процесс эвтектической кристаллизации, разработаны многие подшипниковые сплавы, усовершенствованы способы изготовления изделий из этих сплавов, разработаны методы борьбы с коррозией.

Изучение медных сплавов проведено школой ленинградских металловедов М. П. Славинского.

Новые методы комбинированной обработки, появившиеся в последнее время, потребовали современных металловедческих исследований. Изучение структуры сталей и сплавов цветных металлов при их термоме-

ханической, механико-термической, термомагнитной обработке проведены М. Л. Бернштейном. Влияние ультразвуковых колебаний на превращения в металлах и сплавах исследовано В. С. Ермаковым, Э. А. Альфтаном, К. М. Погодиной-Алексеевой, Г. И. Погодиным-Алексеевым, А. В. Кулеминым, В. С. Биронтом и др.

Развитие науки в области неметаллических керамических и композиционных материалов основывается на самостоятельных научных направлениях, и также имеет богатую историю создания таких материалов.

1.2. СИСТЕМА СОВРЕМЕННЫХ БАЗОВЫХ ПОНЯТИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Материя и материал. Главное базовое понятие материаловедения *материал* происходит от основного фундаментального понятия Вселенной (мира, или мироздания) – *материя* (которое на сегодня является уже не просто философским, а естественнонаучным понятием, так как ее формы и разновидности характеризуются и различаются такими измеряемыми фундаментальными величинами, как *масса и энергия*).

Материя – объективно существующая реальность в виде различных форм и уровней организации объектов окружающего нас мира, характеризующаяся массой и энергией, а также другими производными характеристиками (дискретностью и непрерывностью, пространственной размерностью, временными формами движения, типами связей элементов, образующих конкретную материальную форму, их структурой т. д.).

Существуют две формы существования материи – поле и вещество.

Поле – это форма существования материи, которая характеризуется, прежде всего, энергией, а не массой, хотя и обладает последней. Важнейшим его свойством является континуальность, т. е. непрерывность в пространстве, ввиду волновой природы. К разновидностям полей обычно относят электромагнитное, гравитационное и др. Шкала электромагнитных полей приведена на рис 1.1.

| | | | | | | |
|------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------|----------------|
| 10^4 | 10^{-3} | $8 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-7}$ | 10^{-8} | 10^{-11} | 10^{-13} , м |
| РВ | ИК | Видимый свет | УФ | РЛ | γ | |
| Радиоволны | Оптический диапазон | | | Рентгеновские лучи | γ -лучи | |

Рис. 1.1. Шкала электромагнитных волн

Вещество – это форма существования материи, которая характеризуется, прежде всего, массой покоя, а не энергией, хотя и обладает последней. И, следовательно, она обладает дискретностью (прерывностью в пространстве), т. е. возможностью существования в виде индивидуальных частиц вещества (или материальных тел).

Вещества на разных структурных уровнях их организации. В зависимости от элементного состава и типа связи элементов, составляющих вещество, различают следующие его разновидности: *физические* (элементарные и атомные), *химические* (молекулярные и немолекулярные), *биологические* и *минеральные* (геологические) вещества и *материальные тела* в целом.

Вещество физическое – это индивидуальный уровень организации вещественной материи (вещество элементарное, атомное и т. д.) или **физические соединения** кварков, элементарных частиц и т. д. Их структуры определяются физическими типами взаимодействий (ядерные силы – сильное взаимодействие, электромагнитное, электростатическое – кулоновское, гравитационное и слабые взаимодействия).

Вещество химическое – вещественный уровень организации материи в виде химического (гомо- или гетероядерного) **соединения** атомов молекулярного и немолекулярного типа, построенный из не менее двух атомных ядер (или атомных остовов), связанных обобществленными электронами (т. е. химической связью различного типа: преимущественно ковалентной, металлической или ионной). Для данной разновидности вещества *элементами* ее микроструктуры являются *ядра* или *атомные остовы*, связанные обобществленными электронами (ОЭ).

Химическое соединение *гомоядерное* – химическое вещество, построенное из одинаковых ядер или атомных остовов (например, Н–Н).

Химическое соединение *гетероядерное* – химическое вещество, построенное из разных ядер или атомных остовов (например, Н–О–Н).

Атомный остов – ядро с частью электронной оболочки атома, не принимающей участия в образовании химической связи (необобществленные электроны в совокупности с ядром).

Специфика структуры различных химических веществ (молекулярная и немолекулярная) и их свойств, в первую очередь, определяется свойствами преобладающего типа химической связи в них (ковалентной, металлической или ионной). Это, прежде всего, специфика локализации – делокализации ОЭ, направленность или ненаправленность связи, насыщенность или ненасыщенность, а далее длина и энергия связи и, как следствие, тип соответствующей структуры (молекулярная или немолекулярная и т. д.).

Если в связи элементов преобладает ковалентность, то образуются химические соединения (химические вещества) молекулярного или прерывного (дальтонида) типа (Н₂О), а если преобладает металличность

или ионность, то образуются химические соединения (химические вещества) немолекулярного или «непрерывного» (бертоллидного) типа (Fe_∞ или NaCl_∞).

Молекула – гомо- или гетероядерное индивидуальное ковалентное химическое соединение (со степенью ковалентности связи 50 % и более) в виде электронейтральной частицы с конечным конкретным числом элементов. В случае же *немолекулярных металлических и ионных соединений* при добавлении или убавлении в их кристаллической решетке одного или нескольких элементов или нескольких элементарных кристаллических ячеек структура и свойства этих соединений (веществ) не изменится.

Макромолекула (высокомолекулярное соединение) – индивидуальное химическое соединение ядер или атомных остовов с химическими связями в количестве, достаточном для проявления комплекса физико-химических свойств (как для самого ВМС, так и для полимерной системы в целом), которое остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Это связано, прежде всего, с тем, что n – степень полимеризации макромолекулы (число составных повторяющихся звеньев), например в полиэтилене связь $[\text{C-}]_n$ является достаточно большой. Условно считают, что n в макромолекуле больше 100, а в *олигомолекуле* менее 100. В отличие от макромолекулы у олигомолекулы комплекс специфических физико-химических свойств зависит от изменения степени полимеризации.

К комплексу специфических свойств макромолекулы (гибкость) и полимерной системы (материала) в целом относят следующие противоположные металлам свойства. Способность к кристаллизации прежде всего на молекулярном (структурном) уровне и, как следствие, повышенная способность к образованию аморфных структур и низкая плотность, меньшая электро- (диэлектрики) и теплопроводность, способность к образованию прозрачных аморфных веществ (стекло), эластичность, высокоэластичность и т. д.

Вещества неметаллические (неметаллы, неметаллические материалы) – это низко- (моно-), олиго- (средне-) и высоко (макро-) молекулярные гомо- и гетероядерные химические соединения (включая немолекулярные ионные вещества) и материалы на их основе типа кислорода, оксида водорода, масел, органических и неорганических полимерных материалов (совокупность индивидуальных олиго- и макромолекул, связанных межмолекулярным взаимодействием), керамических материалов (оксидных, карбидных, нитридных и т. д.). К ионным неметаллическим соединениям относят вещества с преимущественно ионной связью типа NaCl .

Вещество химическое немолекулярное – химическое соединение бертоллидного (непрерывной структуры или переменного состава) типа

с неограниченным (бесконечным) числом ядер или атомных остовов в его структуре вследствие преобладания ионной или металлической компоненты химической связи между элементами над ковалентной.

Вещества металлические (металлы, металлические материалы) – это немолекулярные гомо- и гетероядерные химические соединения и материалы на их основе с преобладанием в них металлической связи над ковалентностью (и ионностью) в виде кристаллических тел, характеризующиеся комплексом специфических свойств (повышенная способность к кристаллизации на электронно-ядерном структурном уровне и, как следствие, более высокая плотность, повышенная электро- и теплопроводность, положительный температурный коэффициент электрического сопротивления, непрозрачность и металлический блеск, способность к пластической деформации, ковкость).

Вещество биологическое – вещество биологического уровня организации вещественной материи (клетки и другие вещества биосферы и т. д.) на основе преимущественно органических (углеродных) химических соединений (веществ). Органические и биологические вещества являются основой *живой материи*, характеризующейся структурой и особыми свойствами, не присущими другим веществам.

Вещество органическое – химическое соединение элементов, прежде всего, углерода, и «органогенов» (водорода, кислорода, азота) и далее серы, фосфора, галогенов. Поэтому органические вещества (*включая органические полимеры*) иногда называют просто *углеродными*. Хотя простейшие (низкомолекулярные вещества и их производные) соединения оксидов углерода, H_2CO_3 и карбонаты, карбиды, цианиды и т. д., обычно рассматриваются в курсе неорганической химии.

Вещество геологическое (минеральное) – вещество минерального уровня на основе совокупности преимущественно неорганических (безуглеродных) химических соединений (веществ). Наиболее характерные из них (за исключением монокристаллов и некоторых других «чистых» разновидностей) – это, прежде всего, гетерогенные или гетерофазные системы на основе различных химических веществ.

Вещество неорганическое – химическое соединение элементов, отличающихся от углерода, в совокупности с элементами органогенами. Интересно, что главным элементом в неорганических соединениях является классический элемент «органоген» – кислород. Это связано с тем, что вся литосфера Земли состоит из оксидов кремния, алюминия, железа и т. д., являющихся основой для основной массы *неорганических (безуглеродных) полимеров* (типа силикатов) и *керамических материалов*. Поэтому неорганические вещества иногда называют просто *безуглеродными*. Неорганические и геологические (минеральные) вещества являются основой *неживой материи*.

Под *материальными телами* будем понимать более высокие по структурной организации, массе, объему и другим параметрам материальные системы на основе совокупности вышеперечисленных разновидностей веществ, принадлежащие живым и неживым объектам макро- и мегамиров Мироздания природного и искусственного (техногенного) происхождения (например, любое животное или валун, изделие или конструкция, метеорит или планета). Несмотря на разнообразие видов веществ (физические, химические и т. д.), именно химические вещества (химические соединения) являются реальной материальной основой для получения в процессе химических превращений (восстановления, полимеризации, поликонденсации или модификации) всех наиболее практически важных материалов: органических и неорганических полимеров, керамик и т. д. Поэтому знание особенностей их строения и свойств является крайне важным для современного практического материаловедения.

Материал и его основные виды. Материал – главное базовое понятие материаловедения, раскрывается в двух вариантах формулировок, второй из которых более применим для практического материаловедения.

В широком смысле: *материал* – это любая форма материи (поле и вещество) или уровень организации (вид) вещества, который может быть использован или используется природой и человеком для получения других видов и форм в эволюционных процессах, реализации конкретной практической задачи и т. д.

В более узком практическом смысле: материал – это вид вещества или совокупность нескольких его типов (фаз) в виде одной материальной системы (материального тела), предназначенных для получения продукции в виде сырья, изделия или конструкции. Металлы, органические и неорганические полимеры и материалы на их основе имеют химическую природу и в подавляющем числе случаев получают на практике в процессе химических превращений одних химических соединений в другие. А поэтому второе, практически более важное, определение можно начинать со слов «*материал* – это вид химического вещества...».

Смысл понятия «материал» раскрывается через следующие его составляющие.

Материальное тело – ограниченная часть пространства, содержащая определенное вещество (совокупность веществ или материальных объектов в целом), включая его границу. *Продукция* – конечный результат человеческой деятельности на данном конкретном этапе осуществления обучения, исследования, технологического процесса синтеза, технологической обработки или переработки материала в сырье, изделие, конструкцию и т. д.

Сырье – вещество или материал, предназначенные для дальнейшей переработки и использования в соответствующем изделии или конструкции.

Изделие – материальный продукт или предмет человеческой деятельности (вещь или товар) с конкретной функциональной направленностью и областью использования.

Конструкция – состав и взаимное расположение частей – «элементов» (изделий) какого-либо построения, сооружения, механизма и машины или устройства, а также само такое построение, сооружение, механизм и машина или устройство.

Самым наглядным примером технологической важности сосуществования поля и вещества являются телефонная трубка современной сотовой связи или магнит. Телефонная трубка – это конструкция (как и турбина, электромотор и т. д.), собранная из изделий (деталей) на основе металлических, полимерных, керамических и других веществ, обладающих дискретностью. А связь между людьми на расстоянии осуществляется с помощью поля электромагнитных радиоволн (см. рис. 1.1), обладающих непрерывностью.

Так как подавляющее число металлов получают восстановлением или электролизом, полимеры – полимеризацией, поликонденсацией или модификацией, а керамику – сшивкой или модификацией природных безуглеродных полимеров, то реально все эти материалы получают в результате химических превращений. В результате принято различать: *синтетические* (если из простого вещества получается сложное, например из мономера – макромолекула и полимер), *искусственные* (модификация и химическое превращение одного вещества в другое, например восстановление железа из оксида железа – железной руды) или *природные материалы*.

В зависимости от состава и типа связи элементов микроструктуры вещества, специфики многоуровневой организации их структуры в целом, свойств и областей применения различают следующие основные группы материалов: *металлические, органические, неорганические* (смешанные на основе трех вышеперечисленных групп).

Именно химические вещества (или гомо- и гетероядерные соединения элементов) являются сырьем для получения основных видов материалов: металлов, полимеров, керамик и композитов (см. рис. 1.1), поэтому дадим их определения исходя из специфики природы этих веществ, используемых для получения соответствующего вида материала.

Металлические материалы – искусственные (за исключением самородных) вещества на основе металлических соединений (чистые металлы на основе гомосоединений элементов с преобладающей металличностью связи элементов) или материальные тела (обычно кристаллические) и системы (сталь, чугун и др.), состоящие из нескольких металлических и неметаллических фаз (феррит, цементит, графит, перлит и др.), находящиеся в твердом или жидком (расплав) конденсированном состоянии,

характеризуемые комплексом специфических свойств (приведенных выше для вещества металлического).

Полимерные материалы – синтетические, искусственные, природные аморфные или кристаллические вещества, а также материальные тела и системы на основе совокупности ковалентных олиго- и высокомолекулярных соединений (линейных олиго- и макромолекул), связанных между собой обычно межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми и (или) водородными связями, находящиеся в твердом или жидком (расплав или раствор) конденсированном состоянии с комплексом специфических свойств (приведенных ранее для линейных макромолекул и полимеров на их основе). Кроме того, целый ряд полимерных материалов построен на основе лестничных и сетчатых макромолекулярных структур, в которых линейные олиго- и макромолекулы сшиты ковалентными связями, причем в зависимости от частоты сшивки образуются полимеры с комплексом уже других свойств, включая предельно сшитые трехмерные полимерные тела типа монокристаллов алмаза, оксида или карбида кремния и т. д.

Керамические материалы – искусственные поликристаллические тела (или композиционные системы, образуемые на основе кристаллической и аморфной фаз), получаемые спеканием (отверждением) неметаллических порошков природного (например, глинистых алюмосиликатов) или искусственного происхождения на основе гетеросоединений преимущественно ковалентного типа (оксиды, карбиды, нитриды и др.), находящиеся в твердом конденсированном состоянии с комплексом специфических свойств. Фактически большинство керамических материалов ввиду преобладания у них ковалентной связи между элементами электронно-ядерной микроструктуры по своей природе являются разновидностью полимерных материалов, но неорганических (безуглеродных), так как построены из безуглеродных макромолекул в основном двух- или трехмерной сшитой структуры (например, кристалл кварца построен из оксида кремния или оксида фосфора и бора). К специфическим свойствам традиционной керамики в отличие от металлов и углеродных полимеров следует отнести их повышенные термо-, жаро- и окислительную стойкость, твердость и износостойкость, хрупкость, диэлектрические свойства (в некоторых случаях полупроводниковые и сверхпроводящие свойства), возможность к образованию прозрачных систем и т. д.

Композиционный материал (КМ) – это:

- гетерогенная система, состоящая из двух или большего числа фаз, имеющих различную физико-химическую природу, для которой характерно наличие развитых внутренних поверхностей раздела, градиентов концентраций и внутренних напряжений;
- системы, образованные объемным сочетанием двух или большего числа химически разнородных компонентов с четкой границей между ними;

- материальная система с объемным сочетанием разнородных по форме и свойствам двух и более материалов (компонентов), с четкой границей раздела, характеризующая преимуществами каждого из компонентов и проявляющая новые свойства, обусловленные граничными процессами.

Сегодня следует особо выделить *гибридные материалы* и, прежде всего, не на макроуровне структурной организации (типа КМ, состоящих из трех и более различных материалов), а на уровне нано- и тонкой химической микроструктур, характеризуемых комплексом свойств, не присущих традиционным металлическим или неметаллическим материалам. К ним, в первую очередь, следует отнести полупроводники, ряд гетероструктур, включая интерметаллиды, пластичную и электропроводящую керамику (характеризуемые промежуточным химическим типом связи: металло-ковалентным или металло-ковалентно-ионным) и наноматериалы, тип связи между отдельными наночастицами в которых также является промежуточным (но уже межуровневым физико-химическим). Именно поэтому эти материалы обладают комплексом свойств, не присущих традиционным.

1.3. УРОВНИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ МАТЕРИАЛА

Структура (от лат. *structura* – строение, расположение, порядок) – взаимное расположение и связь составных частей (элементов) или внутреннее устройство материала или какой-либо другой целостной материальной системы (атома, молекулы, материала и т. д.).

Состав – это совокупность частей или элементов соответствующей материальной системы (например, материала), связанных в единое целое. В качестве частей или элементов в разных материальных системах могут выступать отдельные предметы, вещи, фазы, вещества, атомные остовы, элементарные частицы и т. д. или их совокупность.

В химических веществах их *элементный состав* определяется *природой* элемента (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы) и *однородностью* состава (гомоядерный и гетероядерный), который определяет набор возможных типов химической связи (компонент), присутствующих в этих двух исходных классах соединений. В случае гомоядерных соединений связь элементов в них характеризуется двумя компонентами (металлоковалентный тип связи). А в случае гетероядерных – тремя компонентами (металло-ионно-ковалентный тип связи). Составные части (структурные элементы) любой материальной системы можно условно подразделить на статическую часть в виде макроэлемента (например, ядро или атомный остов в струк-

туре химического вещества) или собственно элемент и динамическую – связывающую часть (связь) в виде микроэлемента (например, обобществленных или валентных электронов в структуре химического вещества) их структуры.

В случае полимерного материала макроэлементом на физическом или наноуровне его микроструктуры является макромолекула, а микроэлементом – электромагнитное поле, осуществляющее связь через ван-дер-ваальсовое или водородное взаимодействие. Среди всего многообразия природных и искусственных материалов для материаловедения наибольший интерес представляют материалы на основе металлов (главным образом различные сплавы), а также полимеров: органических и неорганических (таких, как стекло, керамика). Вследствие огромной практической значимости в настоящее время именно эти группы материалов (в том числе их структура) лучше всего изучены.

Современные достижения структурной химии и физики, а также механики привели к необходимости выработки общих подходов к иерархии структур (рис. 1.2, нижний ряд): макроструктура (вид излома, дендритное и полиэдрическое строение, размеры зерен и их ориентация, $\sim 10^{-3} \dots \sim 10^{-1}$ м); мезоструктура (структура внутри зерен, дислокации и их ансамбли, дисклинации, ячейки, полигоны, их размеры и ориентация, $\sim 10^{-7} \dots \sim 10^{-3}$ м); микроструктура (иначе – рентгеноструктура, точечные дефекты, размеры и тип кристаллических решеток $\sim 10^{-10} \dots \sim 10^{-7}$ м), включая, видимо, и наноструктуры. Иногда, по Б. Н. Арзамасову, в зависимости от размеров структурных составляющих и применяемых методов их выявления различают следующие уровни структурной организации материала: тонкая структура, субструктура, микроструктура и макроструктура.

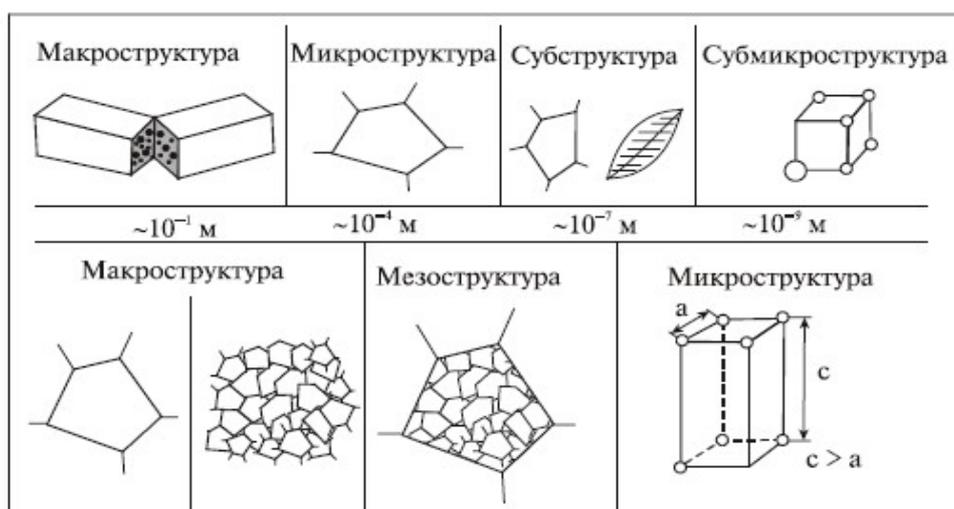


Рис. 1.2. Иерархия структур материалов: верхний ряд – традиционная классификация; нижний ряд – новый подход (интеграция химии, физики, механики и материаловедения) по Л. И. Тушинскому

Данные классификации традиционно базируются на систематизации структур металлов (без попыток привязки к ним структур неметаллов типа полимеров), а положение наноструктур в них определено недостаточно четко. Поэтому уточненную классификацию уровней структурной организации металлических и неметаллических материалов можно представить следующим образом: *микроструктура* (включая три подуровня: *электронно-ядерный*, *молекулярный*, образующие *тонкую* структуру, и *наноструктура*), *мезоструктура* и *макроструктура* (рис. 1.2).

Причем данная классификация применима и для керамических материалов, так как их микроструктура (в том числе электронно-ядерная) во многом подобна полимерной (преимущественно ковалентное связывание атомных остовов) и металлической (поликристалличность).

Микроструктура тонкая:

- электронно-ядерная (химическая) – определяющая характер расположения ядер (атомных остовов) и обобществленных электронов между ними ($\sim 1\text{--}5 \text{ \AA}$);
- молекулярная (химическая) с размером элементов $\sim 5\text{--}10 \text{ \AA}$;
- микроструктура наноуровня с размером элементов $\sim 10\text{--}10\,000 \text{ \AA}$ (1–1000 нм, хотя чаще употребляют верхний предел до 100 нм). В случае наличия макромолекул в структуре материала они попадают в этот интервал (40–80 нм), но для проявления наноэффекта частиц он достаточно условен, различен для металлов и неметаллов и пока еще определен недостаточно точно.

Мезоструктура с размером элементов $\sim 10^4\text{--}10^7 \text{ \AA}$.

Макроструктура с размером элементов $\sim 10^7\text{--}10^9 \text{ \AA}$.

Таким образом, *элементы*, определяющие *состав* вещества и материала на разных уровнях его структурной организации, будут различны как по размерно-массовым и структурным характеристикам (собственному элементному составу и типу связи), так и по свойствам.

Например, элементом электронно-ядерной микроструктуры цепи полимерного материала (типа полиэтилена) будет атомный остов, т. е. катион углерода, связанный химической связью (обобществленными электронами) преимущественно ковалентного типа. А элементами молекулярной и наноуровня микроструктур этого же материала уже будут либо фрагменты макромолекул, либо сами макромолекулы, связанные межмолекулярным ван-дер-ваальсовым физическим взаимодействием. Состав атомного остова углерода определяется элементарными частицами (электронами, нейтронами и протонами), а состав цепи макромолекулы – атомным остовом углерода.

Если в полимерах на основе линейных макромолекул наличие наноструктурных элементов является практически естественным (размеры индивидуальных макромолекул реально соответствуют размерам коллоид-

но-дисперсных систем: 40–80 нм), то в металлах появление наночастиц обычно определяется нанотехнологией.

Элементы химической (электронно-ядерной) структуры – атомное ядро или атомный остов и обобществленные электроны (ОЭ), определяющие специфику строения химических веществ.

Структура химическая (химическое строение) – пространственное расположение химических элементов (в виде атомных ядер или остовов) и характер распределения между ними обобществленных электронов в конкретном химическом веществе.

Химический элемент – составная часть структуры (строения) химического вещества, объединяемая посредством любого типа химической связи (или их совокупности) в соответствующую целостную материальную систему. В металлических, ковалентных – молекулярных (полимерных, керамических и т. д.) и ионных (солях) веществах и материалах химическими элементами их структуры являются *атомные остовы* или *ядра* (катионы и анионы), связанные обобществленными электронами.

Вторичными элементами химической структуры молекулярных (и макромолекулярных) химических веществ являются агрегаты, ассоциаты, конгломераты в виде соответствующих надмолекулярных (физических) структур, а в металлах – в виде «атомных» агрегатов и конгломератов, образующих соответствующие кристаллиты или зерна. Считается, что *элементом наноуровня микроструктуры* материала являются частицы вещества размером \sim от 10 до 1000 Å (1–100 нм или 10^{-7} – 10^{-9} м) хотя бы в одном направлении. Однако сегодня имеются данные о проявлении у ряда веществ наноэффекта в свойствах при размере частиц более 100 нм. Поэтому целесообразно расширить этот интервал до \sim 10–10 000 Å (1–100 или 1000 нм).

Наночастицы по своей природе являются промежуточными между индивидуальным физическим атомным уровнем структурной организации вещества и химическим молекулярным или немолекулярным металлическим или ионным уровнями, обеспечивая достижение так называемого, по Г. М. Волкову, критического параметра нанотехнологии. Это связано с тем, что количество атомных остовов, находящихся на поверхности наночастицы (которые более свободны от химической связи и, следовательно, являются в значительной мере физическими по природе), и их влияние на ее свойства (реакционную способность и т. д.) начинают быть соизмеримыми или даже преобладать над влиянием полностью химически связанных атомных остовов, находящихся внутри частицы. А уже в пределе дальнейшего уменьшения размеров частицы она может достигнуть величины индивидуального атома, т. е. чисто физического уровня организации вещества. Но именно на уровне баланса в равновесии физического и химического факторов у частицы вещества и проявляется наноэффект, подразумевающий достижение новых свойств материала при сохранении его элементного химического состава.

Фаза – элемент структуры вещества в виде однородной (гомогенной) составной части системы, имеющий одинаковые структурные характеристики и свойства, отделенный от других составных частей границей (поверхностью раздела). Понятие фазы и ее появление в структуре вещества и материала можно считать реалией начиная от размера элементов коллоидно-дисперсного уровня (1–100 нм), т. е. фактически от размера макромолекул (40–80 нм и более), когда становится возможным оперировать понятием фазы и такими характеристиками частицы, как удельная поверхность, кристалличность, аморфность и т. д.

Элементы физической мезо- и макроструктуры – отдельные молекулы и макромолекулы, зерна и субзерна, блоки, полигоны и фрагменты, аксиалиты, эдриты, сферолиты, дендриты, волокна и дефекты разных уровней структурной организации.

Особо следует отметить возможность выделения в качестве элемента физической структуры вещества доменов, отвечающих за магнитные свойства веществ. Это совокупность атомных остовов с упорядоченно ориентированными магнитными моментами (например, параллельно определенному кристаллографическому направлению), образующая самостоятельный элемент структуры вещества или материала.

Домен – это элемент в виде определенного объема однородного вещества, характеризующийся спонтанной (самопроизвольной) намагниченностью, причем его магнитные свойства определяются пространственной ориентацией спиновых магнитных моментов электронов. Если они внутри домена ориентированы хаотично и взаимно компенсируют друг друга, то образуются *парамагнетики* (материал не намагничен). К ним относятся все щелочные, щелочно-земельные и переходные металлы с недостроенными *f*- и *d*-электронными оболочками, а из гомоядерных молекул – O₂. Если же магнитные моменты электронов расположены параллельно, то домены находятся в состоянии магнитного насыщения и образуют *ферромагнетики* (типа железа, кобальта, никеля и т. д.). Размер доменов оценивают по-разному: от 10⁻⁷–10⁻⁴ м или 10⁻⁶–10⁻⁴ м до 10⁻²–10⁻⁶ м у ферромагнетиков при толщине пограничных слоев между ними в несколько десятков ангстрем (10⁻⁹–10⁻⁸ м).

1.4. ТИПЫ СВЯЗЕЙ В МАТЕРИАЛАХ

Связь (в материальных объектах) – это тип взаимодействия между элементами структуры любого материального объекта, включая материал (механический, химический, физический и т. д.) или их совокупность, объединяющая их в единое целое в виде устойчивой системы. В структуре