

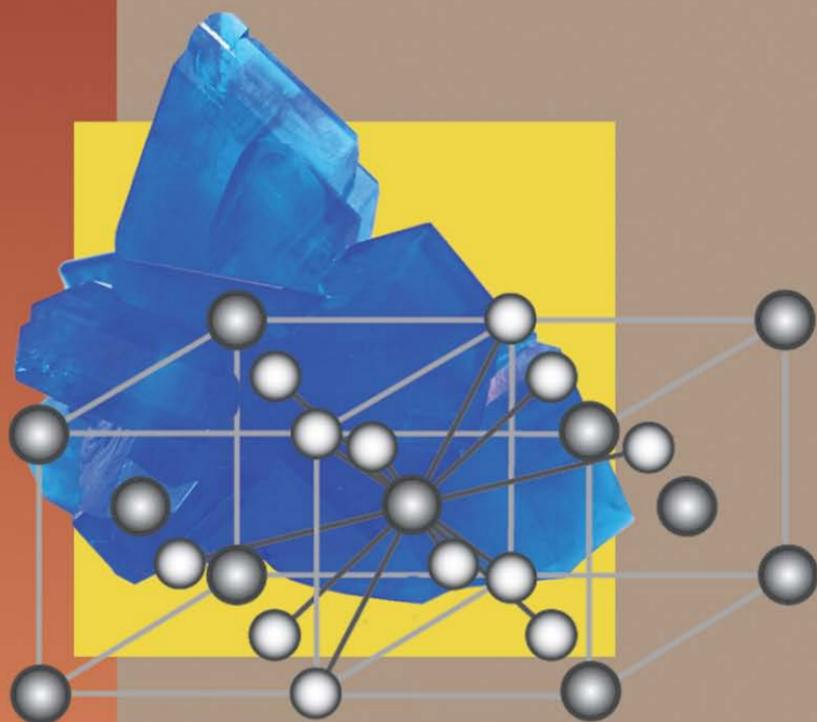
ВУЗ

студентам
учреждений
высшего
образования

А.К. Федотов

Физическое материаловедение

Фазовые превращения
в металлах и сплавах



А. К. Федотов

Физическое материаловедение

В 3 частях

Часть 2. Фазовые превращения
в металлах и сплавах

*Допущено
Министерством образования
Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для студентов учреждений
высшего образования
по физическим и техническим
специальностям*



Минск
«Вышэйшая школа»
2012

УДК [669.017 + 669.04/.05](075.8)

ББК 34.2я73

Ф33

Рецензенты: кафедра химии Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор *И.В. Боднарь*); заведующий отделом криогенных исследований Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» доктор физико-математических наук *С.Е. Демьянов*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или любой ее части не может быть осуществлено без разрешения издательства

Федотов, А. К.

Ф33 Физическое материаловедение : учеб. пособие. В 3 ч. Ч. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах / А. К. Федотов. – Минск : Выш. шк., 2012. – 446 с. : ил. ISBN 978-985-06-2063-7.

Рассмотрены основные виды фазовых превращений в кристаллических твердых телах, которые необходимо знать специалисту-материаловеду, имеющему дело с явлениями и процессами, протекающими в конденсированных кристаллических средах при разных видах термических, механических и иных воздействий, в том числе реализуемых в ядерно-энергетических технологиях.

Изложены базовые принципы «конструирования» материалов, на основе которых формируют ту или иную структуру и придают те или иные функциональные свойства кристаллическим материалам.

Для студентов, специализирующихся в области теплофизики кристаллических материалов, проблем энергоэффективности и радиационного материаловедения. Будет полезно аспирантам, инженерам и исследователям.

УДК [669.017 + 669.04/.05](075.8)

ББК 34.2я73

ISBN 978-985-06-2063-7(Ч.2)

ISBN 978-985-06-1924-2

© Федотов А.К., 2012

© Оформление УП «Издательство “Вышэйшая школа”», 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Все материалы, обеспечивающие создание и эффективную работу энергетических установок (включая ядерно-энергетические), подвергаются разного рода внешним воздействиям. Эти воздействия возникают уже на первичной стадии формирования материала – в процессе его получения (синтеза) и при последующей обработке с целью придания структуры и свойств, необходимых для превращения материала в готовое изделие. Поэтому подготовка физиков и инженеров-технологов, специализирующихся в области энергоматериаловедения по направлению «ядерные энергетические установки», приводит к необходимости среди других разделов современной науки и инженерии давать студентам глубокие знания в области технологии получения, функционирования и диагностики материалов со специальными теплофизическими и иными свойствами. Например, без таких знаний невозможно проектировать, создавать и обеспечивать эффективную эксплуатацию ядерных энергетических установок (ЯЭУ), а также котлов, паропроводов, парогенераторов и многих других узлов и систем современных АЭС (в их тепловых и электрических контурах, системах передачи тепловой и электрической энергии, системах хранения ядерных отходов и др.).

Значительная часть узлов в ЯЭУ и в тепловом контуре АЭС функционирует в условиях интенсивных термических воздействий. Под *термическими воздействиями* понимают любые изменения температуры в виде нагрева или охлаждения, возникающие при отводе от системы (среды, материала, изделия) или при подводе к ней тепловой энергии в течение определенного времени и по определенному закону (например, с определенными скоростями). Более того, в ряде случаев материалы, из которых изготовлены те или иные узлы ЯЭУ и теплового контура АЭС, подвергаются не только термическим, но одновременно и радиационным воздействиям. Все это может приводить к существенному изменению структуры, фазового состава и многих физических свойств материалов, в том числе вследствие интенсификации в них процессов тепло- и массопереноса.

Применительно к твердым кристаллическим средам, при изучении многих явлений и процессов переноса под влиянием термических и иных воздействий в стандартных учебниках по

теплофизике, как правило, абстрагируются от атомно-кристаллической структуры объектов исследования, рассматривая твердое тело как сплошную среду. Однако при изучении влияния термических воздействий (в том числе совместно с радиационными) на процессы тепло- и массопереноса в кристаллических материалах и изменения их микроструктуры и свойств нельзя не учитывать их атомно-кристаллическое и электронное строение. Это обусловлено тем, что термические воздействия могут приводить, например, к интенсивному образованию дефектов кристаллической решетки и изменению агрегатного либо фазового состояния материала (превращение кристалла в расплав или пар, кристаллизация, рекристаллизация и др.). Кинетику данных процессов, в том числе определяющих изменение свойств и фазовые превращения в материалах и изделиях, невозможно описать без учета такой главной особенности кристаллического материала как его кристаллическая решетка и наличие в ней дефектов (искажений).

Кроме того, поскольку существует глубокая взаимосвязь между изменением состояния кристаллического материала в результате того или иного внешнего воздействия (термического, механического, радиационного, их комбинаций) и изменением его свойств, для изучения влияния этих воздействий на фазовое состояние, тепловые и другие функциональные свойства кристаллических материалов необходимо иметь полное представление об их атомной и электронной структуре.

Вышеизложенное означает, что необходимость изучения вопросов тепло- и массообмена в ядерно-энергетических системах требует разработки специального учебного пособия по основам материаловедения для студентов, обучающихся по данному направлению.

Принципы построения учебного пособия

Структурная схема учебного пособия вытекает из представленной на рис. 1П взаимосвязи между процессом «конструирования» (получения, выращивания, синтеза) материала, его последующих обработок разными методами (термическим, механическим, термохимическим, химико-термическим и др.) с целью придания последнему нужной структуры и свойств, что превращает материал в готовое изделие с определенными рабочими параметрами, необходимыми для конкретных практических применений.

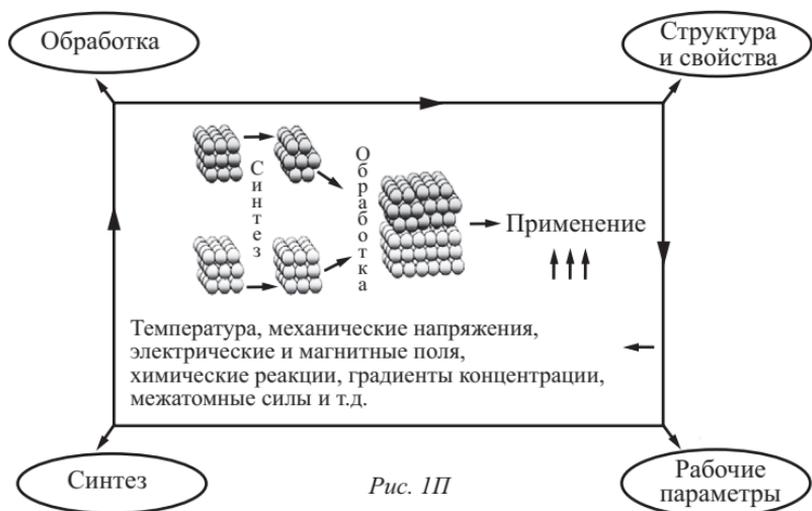


Рис. III

Согласно схеме, для того, чтобы создать («сконструировать») материал с заданными свойствами, обеспечивающими оптимальные рабочие параметры будущего изделия, надо знать, каким образом структура и свойства материала откликаются на внешние воздействия, при которых ему придется работать. Этот отклик на внешние воздействия будет определять как технологию синтеза (изготовления) материала, так и методы его последующей обработки для получения изделия с нужными рабочими параметрами в процессе его работы в том или ином устройстве.

В соответствии со схемой изложения учебного материала в ч. 1 пособия, ч. 2 посвящена изучению отклика кристаллического материала как термодинамической системы на термические, механические, термомеханические, химико-термические и другие воздействия. В этой части изучаются разные виды технологий получения (синтеза) конструкционных и функциональных материалов, а также влияние вышеупомянутых (в том числе совместных) воздействий на фазовое (в том числе, агрегатное) состояние кристаллических материалов, их структуру и свойства. На основе данных представлений рассматривается влияние дальнего и ближнего порядка на процессы фазовых превращений в конденсированных веществах, а также на свойства кристаллических твердых тел. В этой части раскрываются основные связи между фазовым состоянием, структурой, свойствами материалов и теми физическими процессами, которые могут протекать в них при внешних воздействиях как на ста-

дии создания материалов, так и в процессе их эксплуатации в системах с большим тепловыделением (АЭС, ТЭС, энергетических агрегатах и др.).

Такая структура пособия обусловлена следующими соображениями.

Автор убежден, что современный специалист в области материаловедения (в области материалов для энергетики вообще и ядерной энергетики, в частности) не должен ограничиваться лишь знаниями, касающимися характеристик и номенклатуры тех материалов, которые используются в конкретных (достаточно узких) практических применениях. Выпускник современного вуза (технического либо классического университета), независимо от того, является ли он технологом или исследователем, опираясь на глубокие знания в области физики твердых тел (ее основы изложены в ч. 1) должен освоить базовые принципы «конструирования» материалов, которые формируют ту или иную структуру (на ее атомном, нано-, микро- и макроуровнях) и придают те или иные функциональные свойства материалам, будь то механическая прочность, электропроводность или магнитные свойства.

Таким образом, основной целью учебного пособия в целом является подготовка студентов к осознанному пониманию тех структурно-фазовых превращений и изменений свойств твердых кристаллических материалов, которые происходят при различных внешних воздействиях (температура, давление, радиация и др.).

Отметим, что при изложении материала во 2-й ч. пособия большое внимание будет уделено физике процессов, определяющих формирование структуры кристаллических материалов в результате термических и механических воздействий; установлению взаимосвязи свойств материалов не только с их атомным строением, но также и с их нано-, микро- и макроструктурой. Существенное внимание будет уделено изложению особенностей основных видов диаграмм состояния сплавов и, в этой связи, базовых физико-технологических принципов «конструирования» (синтеза, выращивания, формирования) кристаллических материалов с нужными функциональными свойствами. Кроме того, в пособии будет дано описание свойств ряда технически важных видов сплавов (например, сталей, чугунов, латуней, бронз и других базовых конструкционных материалов), используемых в об-

щем и энергетическом машиностроении, при создании ТЭС и АЭС станций, а также приборов и устройств, обеспечивающих их безопасное и рациональное функционирование.

Для обеспечения повышения энергоэффективности в энергетическом машиностроении, разработки новых энергосберегающих технологий, а также при реализации ядерно-энергетических технологий широко применяются сложные материалы разных типов, которые должны обладать набором особых функциональных свойств. Значительная часть материалов такого рода формируется не только на основе чистых металлов и упомянутых выше базовых металлических сплавов или их композиций. Изложение способов получения, структуры и основных свойства некоторых специальных материалов – специальных сплавов, композиционных материалов типа металл – диэлектрик, металл – полимер и других, а также материалов, получаемых в виде керамик, из разного рода порошковых композиций, будут включены в ч. 3 пособия.

Для использования таких материалов необходимо глубокое понимание взаимосвязи между методами и способами их формирования, составом, фазовой структурой и физико-химическими свойствами, что будет обеспечено учебным материалом, изложенным в двух первых частях данного пособия.

Предлагаемое учебное пособие создано на базе системы специальных лекционных курсов «Введение в физику твердого тела», «Основы материаловедения», «Энергоматериаловедение», «Специальные материалы для энергетики и энергосбережения», «Материалы со специальными теплофизическими свойствами» и «Диффузия в конденсированных средах», читавшихся заведующим кафедрой энергофизики Белорусского государственного университета, профессором А.К. Федотовым для студентов специализаций «Энергофизика», «Теплофизика», «Физика полупроводников», «Новые материалы» и др.

Конечно, создать достаточно краткое, но отвечающее всем сформулированным выше требованиям, учебное пособие – задача весьма трудная и отчасти неблагодарная, поскольку часто требует совмещать трудносовместимые вещи. С одной стороны, необходимо дать достаточно подробное изложение материала, которое было бы хорошо иллюстрировано и понимаемо студентами с разным уровнем исходной подготовки в области физики (а она весьма существенно различается в классических и технических университетах). С другой стороны, изложение материала

не должно быть слишком длинным, так как по многим вопросам, излагаемым в данном учебном пособии, есть учебники и учебные пособия, в том числе доступные в интернете.

Пособие также содержит проверочные тесты и задачи, выполнение которых позволит студенту вести самоконтроль изучаемого материала.

При подготовке данной книги автор руководствовался длительным (более чем 25-летним) опытом в чтении курсов по физике твердого тела, физическому материаловедению и ряду смежных вопросов, а также почти полувековой работой в области физического материаловедения в Институте физики твердого тела НАНБ, в Белорусском государственном университете, в Венском техническом университете (Австрия), в Университете Ланчжоу (КНР) и других организациях.

В создание читаемых курсов и, как следствие, данного пособия внесло вклад систематическое обсуждение многих вопросов материаловедения с моими учителями – академиком Н.Н. Сиротой и профессором Н.Ф. Куниным, а также со многими коллегами по работе – В.М. Анищиком, А.В. Мазаником, В.Г. Шепелевичем, С.Е. Демьяновым, В.В. Угловым и многими другими, за что автор им очень благодарен. Особую признательность хотел бы выразить рецензентам данного пособия – доктору физико-математических наук С.Е. Демьянову и доктору химических наук И.В. Боднарю – за их полезные замечания и предложения, которые существенно улучшили пособие.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Роль материалов в современной энергетике

Как отмечалось в ч. 1 «Физика твердого тела» данного учебного пособия, для обеспечения экономического благосостояния любого современного общества необходимо получать энергию, преобразовывать ее из одних форм в другие, передавать на расстояние и потреблять множеством способов. Для осуществления каждой из вышеупомянутых стадий необходимы материалы, обладающие соответствующими функциональными характеристиками (свойствами). Именно поэтому жизнь современного индустриального общества постоянно сопровождается непрерывным развитием науки о материалах – материаловедения – и зависит от нее.

Материал – вещественный объект с заданным функциональным назначением. Поэтому для выполнения своих функций он должен обладать определенным составом, атомной структурой, микроструктурой и свойствами. Материалы могут иметь различное агрегатное состояние: твердое, жидкое, газообразное. Функции, которые выполняют материалы, разнообразны: это и обеспечение оптимального протекания электрического тока (например, в проводниковых и полупроводниковых материалах), и сохранение определенной формы при механических нагрузках (в конструкционных материалах), и обеспечение непротекания электрического тока (в диэлектрических электроизолирующих материалах), и превращение электрической энергии в тепловую (в материалах с высоким электросопротивлением) и др.

Обычно материал выполняет несколько функций, например диэлектрик или алюминиевая жила в электрическом кабеле обязательно испытывают какие-то механические нагрузки, а значит, они одновременно являются конструкционными материалами.

Физическое материаловедение – наука, занимающаяся изучением взаимосвязи между составом, атомной и микроструктурой, физико-химическими свойствами материалов и их поведением при различных внешних воздействиях – тепловых, электрических, магнитных, химических и других, а также при сочетании этих воздействий. Стихийными материалововедами были еще древние люди, научившиеся делать каменные наконечники или топоры из определенных камней со слоистой

структурой, а затем медные и железные орудия труда. Технический прогресс во многом основан на материаловедении. В свою очередь, он дает новые возможности, методы, приборы для развития материаловедения, что позволяет создавать новые материалы.

Рассмотрим пример с вычислительной техникой. Первые вычислительные устройства (например, счеты) делались из дерева, камня или металла. Первые компьютеры были на вакуумных электронных лампах и имели сравнительно скромные возможности. Размер их был примерно со спортивный зал, размер единичного элемента для хранения и обработки информации составлял несколько сантиметров. После открытия полупроводников размеры элементов памяти и самого компьютера уменьшились примерно в 10 раз. По мере исследования полупроводников их размер уменьшался, пока не произошел качественный скачок после открытия интегральных схем, когда размер элементов достиг сначала нескольких микрометров, а сейчас уже нескольких десятков нанометров.

Человечество научилось использовать множество природных материалов для своих нужд, в том числе энергетических. Однако еще больше материалов получают искусственными способами, что ведет к непрерывному созданию и усовершенствованию различных способов получения материалов, которые объединены общим названием – технология материалов.

В данном учебном пособии рассматриваются в основном материалы, связанные с энергетикой и энергосбережением. Однако значительная их часть может быть использована и в других областях современной техники и технологии материалов. В общем случае классификация материалов включает в себя три основные разновидности материалов – металлические, неметаллические (неорганические и органические), композиционные.

Основные материалы, которые используются в энергетике (в том числе, ядерной), можно разделить на несколько классов, например по их функциональному назначению.

1. Материалы, обеспечивающие жесткость, статическую и циклическую прочность энергетических устройств – двигателей, машин, механизмов, турбин, котлов и др.

2. Износостойкие материалы (стойкость к истиранию).

3. Материалы с высокими упругими свойствами (пружины, демпферы и т.д.).

4. Материалы с малой плотностью и высокой удельной прочностью (авиационные двигатели).

5. Материалы, устойчивые к воздействию высокой температуры и агрессивных рабочих сред (жаростойкие, жаропрочные, коррозионностойкие).

6. Материалы специального назначения (проводниковые, магнитные, диэлектрические, оптические и др.).

Кроме функционального назначения, материалы могут классифицироваться по конструкционным критериям (прочность, долговечность, коррозионные свойства и т.п.) и возможностью переработки в готовое изделие или полуфабрикат (обрабатываемость резанием, сваркой, давлением и т.п.).

По геометрическим признакам материалы и вещества принято классифицировать по виду изготавливаемых из них полуфабрикатов – листов, профилей, гранул, порошков, проволоки и т.п.

Металлические сплавы принято также классифицировать по основному компоненту. По этому признаку различают черную и цветную металлургию. К материалам черной металлургии относят стали, чугуны и другие сплавы на основе железа, легированные разными металлами. К материалам цветной металлургии принадлежат алюминий, медь, цинк, свинец, никель, олово и сплавы на их основе.

Технические материалы часто принято классифицировать по их отраслевому назначению – для энергетики, приборостроения, машиностроения, судостроения, авиастроения и т.д.

При выборе материала, необходимого для изготовления той или иной технической детали, изделия или конструкции, учитывают экономическую целесообразность его применения исходя из затрат на производство (включая энергозатраты) и уровня его запасов. Содержание наиболее технически важных элементов в земной коре следующее: кремния – 25,7 %, алюминия – 7,5 %, железа – 4,7 %, магния – 1,94 %, титана – 0,58 %, хрома – $3,3 \cdot 10^{-2}$ %, цинка – $2 \cdot 10^{-2}$ %, никеля – $1,8 \cdot 10^{-2}$ %, меди – $1 \cdot 10^{-2}$ %, свинца – $8 \cdot 10^{-4}$ %, олова – $6 \cdot 10^{-4}$ %, бериллия – $5 \cdot 10^{-4}$ %, серебра – $4 \cdot 10^{-6}$ %, золота – $5 \cdot 10^{-7}$ %.

ГЛАВА 1. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

1.1. Термодинамика фазовых превращений в материалах

Все технологии получения кристаллических материалов и придания им заданных функциональных свойств базируются в первую очередь на изменении таких термодинамических параметров, как *температура, давление и объем*. Изменение последних может вызывать изменение фазового состояния веществ (материалов). Например, изменение температуры или давления может вызывать превращение жидкого вещества в твердое или газообразное либо приводить к переходу кристаллической структуры твердого материала от одного типа к другому.

Одной из главных причин, приводящих к фазовым превращениям в материалах, может быть термическое воздействие. *Термическое воздействие* обеспечивается подводом к веществу или отводом от него тепловой энергии, вызывающих, соответственно, повышение или понижение температуры.

Наиболее важным источником информации относительно поведения чистых веществ (элементов), соединений, твердых растворов, механических смесей и иных композиций при изменении температуры являются *диаграммы фазовых равновесий*. Обычно они обеспечивают информацию о фазовом составе и стабильности фаз в веществах в зависимости от температуры T , давления p и концентрации компонентов (состава) c . Эта информация дает возможность изучать и контролировать многие технологические процессы, в том числе плавление, кристаллизацию, конденсацию, сублимацию и др. Хотя данные диаграммы описывают поведение веществ в равновесном состоянии, они также позволяют судить о поведении веществ в далеком от равновесия состоянии, что чрезвычайно важно при разработке технологий получения тех или иных материалов и их дальнейших обработок для придания нужных свойств.

1.1.1. Термодинамическое равновесие

Применительно к твердым (например, кристаллическим) материалам, вопрос о равновесии можно рассматривать как одну из задач термодинамики, которая изучает условия проте-

кания процессов, сопровождающихся изменением энергии при теплообмене и совершении разного вида работ. Наиболее полные данные о материале как о термодинамической системе можно получить, когда рассматриваются обратимые изменения его состояния, т.е. когда в каждый момент времени состояние материала практически неотлично от равновесного. В обратимом процессе можно вернуть систему (материал) в первоначальное состояние без каких-либо изменений в окружающей среде.

Под *материалом* как под термодинамической системой понимают совокупность его структурных составляющих (фаз, зерен, дефектов и т.д.), находящихся во взаимодействии между собой и отделенных от окружающей среды.

Материал является термодинамической системой, если между его отдельными частями возможен обмен энергией. Поскольку в материалах возможен также обмен веществом (например, путем диффузии), то материал можно назвать также *физико-химической системой*.

Как известно, термодинамические системы бывают следующих типов:

- *закрытые* – нет обмена веществом с внешней средой;
- *адиабатические* – нет обмена тепловой энергией;
- *изолированные* – невозможен обмен ни веществом, ни энергией;
- *гетерогенные* – внутри системы существуют поверхности раздела между фазами, где происходят резкие скачкообразные изменения свойств (например, вода – лед);
- *гомогенные* – внутри системы нет поверхностей раздела, так что свойства системы изменяются непрерывно;
- *однородные* – гомогенные системы в состоянии равновесия.

С точки зрения состояния термодинамические системы делятся:

- на *стационарные*, когда состояние системы не изменяется во времени ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$) и может характеризоваться бесконечным числом температур или давлений, но в каждой точке они должны оставаться постоянными;
- *равновесные*, когда состояние системы не изменяется со временем, причем эта неизменность не обусловлена протеканием какого-либо внешнего по отношению к системе процесса (равновесное – частный случай стационарного), температура и давление не только постоянны, но и остаются одинаковыми во всех точках системы;

- *неравновесные*, когда состояние системы изменяется во времени и постоянство параметров в каждой точке системы поддерживается внешними по отношению к ней процессами. Следовательно, если изменяются внешние факторы, то изменяется и состояние системы.

Рассмотрим однородный металлический стержень, состоящий из одного сорта атомов, который подвергнут нагреву на одном конце и охлаждению на другом. В определенный момент времени идущие навстречу друг другу процессы нагрева и охлаждения приведут к установлению *стационарного*, но не равновесного, *состояния*, так как постоянство параметров системы в каждой точке поддерживается внешним по отношению к системе процессом. Система окажется в состоянии *равновесия* только тогда, когда температура и давление внешней среды и каждой точки системы будут равными.

Для стержня из сплава, кроме температуры и давления, необходимо также учитывать концентрации растворенных веществ.

В приведенном примере со стержнем равновесное состояние устанавливается в результате того, что скорости двух противоположно направленных процессов уравниваются; равновесие нарушается при изменении условий протекания процесса. Такое равновесие называется *динамическим*. Примером данного явления может служить химическое равновесие.

Как известно, в термодинамике не рассматриваются механизмы протекания процессов перехода системы из одного состояния в другое, а изучается лишь ее начальное и конечное состояния. В то же время переход в конечное состояние может идти разными путями (по разным механизмам), что оказывается очень важным, ибо можно искусственно «заморозить» промежуточное состояние системы еще задолго до достижения ею конечного равновесного состояния.

Система в промежуточном состоянии может существовать долго, если скорость дальнейшего протекания процесса мала. Такое промежуточное состояние из-за длительного существования часто воспринимается как конечное равновесное, однако это *ложное* равновесие в отличие от *истинного*.

Системы в истинном равновесии называют *стабильными*, а в ложном – *метастабильными*.

Эффект длительного нахождения системы в метастабильном состоянии широко используется в технологии получения твердых материалов с нужными свойствами. Так, в кристалл

при высокой температуре можно ввести примеси, например путем диффузии, и получить некоторый профиль их распределения в нем. Если затем кристалл резко охладить, то возникшее неравномерное распределение атомов «замораживается», и мы получаем типичный пример метастабильного состояния.

Если же, наоборот, необходимо быстрее привести систему к истинному равновесию (в данном примере – выровнять примесный профиль, установив равномерное распределение примесей по кристаллу), надо сообщить системе дополнительную энергию – например, нагреть кристалл до более высокой температуры, чтобы ускорить процесс диффузии.

Другим таким примером может быть получение неравновесного состояния материала в результате закалки (закалка аустенитной фазы в системе Fe – Fe₃C, см. ниже).

1.1.2. Термодинамические параметры и потенциалы (функции)

Для количественных расчетов термодинамика оперирует *термодинамическими параметрами*, характеризующими *состояние системы*. К ним относятся в первую очередь температура T , давление p и объем V .

На практике переходы из одного состояния в другое осуществляют в условиях, когда изменяется лишь один из параметров (иногда два), а остальные поддерживаются постоянными. В соответствии с этим различают следующие процессы:

- *изотермические* ($T = \text{const}$), при которых для поддержания постоянной температуры система обменивается энергией с окружающей средой – либо отдает, либо получает энергию;
- *адиабатические* ($T \neq \text{const}$), при которых нет обмена энергией со средой. В системе будет выделяться или поглощаться теплота и температура может расти или, наоборот, падать;
- *изобарические* ($p = \text{const}$);
- *изохорические* ($V = \text{const}$).

Термодинамические потенциалы, или *функции*, являются характеристиками состояния системы (в данном случае, материала). К ним относятся *внутренняя и свободная энергия, энтальпия и энтропия*.

Значения термодинамических функций (потенциалов) относят на 1 грамм-атом, на 1 грамм-молекулу (1 моль) или на 1 грамм-формульную массу либо на единицу объема: грамм-атомную, грамм-молекулярную (*молярную, мольную*).

Типы энергии в материале как в термодинамической системе. Каждая система обладает некоторым запасом внутренней энергии U , мерой изменения которой при обратимых процессах служит теплота Q , поглощаемая системой, и работа A , совершаемая системой над окружающей средой.

Внутренняя энергия U является термодинамической характеристикой вещества в заданном состоянии. Она представляет собой сумму кинетической энергии движения частиц (атомов, ионов, молекул, электронов), потенциальных энергий межатомного взаимодействия и взаимодействия электронов и ядер, а также энергии, отвечающей массе покоя частиц согласно уравнению Эйнштейна. Внутренняя энергия не относится к непосредственно измеряемым величинам. На опыте удастся измерить только теплоту Q , поглощаемую или выделяемую системой, и определить работу A , связанную с переходом из одного состояния системы в другое.

При любых процессах совокупность величин $Q - A$ не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, что позволяет определить изменение внутренней энергии системы с помощью уравнения

$$dU = \delta Q - \delta A \leq TdS - dU, \quad (1.1.1)$$

где S – энтропия системы. Положительным считается такое изменение энергии, которое отвечает увеличению U в системе.

В случае равновесного процесса

$$\delta A = dA = TdS - dU. \quad (1.1.2)$$

При $S = \text{const}$ (равновесный адиабатический процесс)

$$dA = -dU \quad (1.1.3a)$$

и

$$A = U_1 - U_2. \quad (1.1.3b)$$

Интегрируя при постоянной T уравнение (1.1.2), получаем

$$A = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2). \quad (1.1.4)$$

Введем обозначение

$$F = U - TS. \quad (1.1.5)$$

Отсюда получим (при $T = \text{const}$)

$$A = F_1 - F_2 = -\Delta F,$$

где F – функция состояния, называемая *изохорным потенциалом* или *свободной энергией системы*. Если переписать уравнение (1.1.5) в форме

$$U = F + TS,$$

то можно рассматривать внутреннюю энергию, как энергию, состоящую из двух частей – *свободной энергии* F и *связанной энергии* TS .

Заметим, что изохорный потенциал системы, находящейся при постоянном объеме, стремится уменьшиться.

Представим элементарную работу δA как сумму работы расширения $p dV$ и других видов работы $\delta A'$:

$$\delta A = p dV + \delta A'. \quad (1.1.6)$$

Тогда из уравнений (1.1.1) и (1.1.6) получим

$$\delta A' \leq T dS - dU - p dV.$$

Интегрируя это уравнение в соответствующих пределах при постоянных температуре и давлении и группируя все относящиеся к одному состоянию величины, получаем работу A' , совершенную при переходе системы из одного состояния в другое:

$$A' \leq (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2).$$

Обозначим через G выражения, стоящие в скобках правой части данного уравнения:

$$G \equiv U - TS + pV \equiv F + pV \equiv H - TS, \quad (1.1.7)$$

где $H = U + pV$ – энтальпия системы. Тогда для равновесных процессов величина A' будет максимальной и равной

$$A' = G_1 - G_2 = -\Delta G,$$

где функция состояния G , определяемая уравнением (1.1.7), называется *изобарным потенциалом* или *свободной энергией (термодинамическим потенциалом) Гиббса* системы.

Самопроизвольные процессы всегда протекают в сторону уменьшения свободной энергии (при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$) или, соответственно, ее изобарного потенциала (при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$). Иными словами, в системе могут идти лишь те процессы, при которых она способна совершать работу.

Свободная энергия G или F характеризует ту часть внутренней энергии, которая способна превращаться в работу. Соответственно, разница $E_{\text{св}} = (U - F)$ или $E_{\text{св}} = (U - G)$ представляет собой *связанную энергию*, которая не может переходить в работу.

Важным является выбор понятия свободной энергии. Если неизменными являются температура T и объем V системы (изохорический процесс), то обычно оперируют *свободной энергией Гельмгольца F* . В подавляющем большинстве случаев изменения в твердых телах на опыте происходят при постоянных температуре и внешнем давлении (изобарический процесс). В этом случае следует пользоваться *свободной энергией Гиббса G* .

Энтальпия, или теплосодержание. Превращения энергии в изобарических процессах характеризуются функцией H , называемой *энтальпией* или *теплосодержанием*. Количество теплоты при постоянном давлении Q_p идет на увеличение внутренней энергии ΔU и совершение работы расширения A системы от объема V_1 до объема V_2

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1)$$

или

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Отсюда можно сделать заключение о том, что тепло, подводимое к системе при условии $p = \text{const}$, расходуется на приращение некоторой функции состояния

$$H = U + pV,$$

которая и представляет *энтальпию* процесса. Из предыдущих соотношений следует

$$Q_p = \Delta H.$$

Сказанное означает, что изменение энтальпии тоже не зависит от пути процесса, так как изменение объема при постоян-

ном давлении определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Связанная энергия $E_{\text{св}} = (U - G)$ часто выражается в виде произведения температуры T на изменение еще одной функции состояния ΔS :

$$\Delta E_{\text{св}} = T \cdot \Delta S, \quad (1.1.8)$$

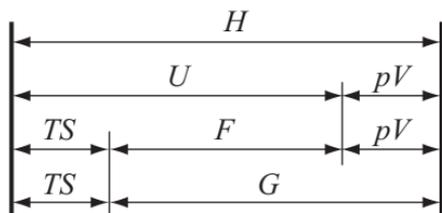
где функция S называется *энтропией* системы.

Энтропия – термодинамическая функция состояния системы, отражающая меру тепловой «неработоспособности» тела. Размерность энтропии – Дж/град.

Для каждого состояния тела характерно определенное значение энтропии S , подобно тому, как для тела присуща внутренняя энергия U . Из (1.1.8) следует, что чем больше ΔS , тем большая доля энергии тела остается в связанном состоянии, т.е. неспособна перейти в работу.

Процессы, изучаемые термодинамикой, рассматриваются и статистической физикой, но в отличие от термодинамики, в которой не допускается переход теплоты от холодного тела к горячему, в статистической физике это допускается, но считается маловероятным. Больцман установил связь энтропии с вероятностью W в виде $S = k \cdot \ln W$. Формулировка Больцмана утверждает, что *все процессы в природе протекают в направлении, приводящем к увеличению вероятности состояния*. Ясно, что энтропия достигает максимума при наиболее вероятном состоянии системы. А наиболее вероятным является состояние равновесия. Поэтому энтропию можно рассматривать как меру приближения изолированной системы к равновесию.

Связь между термодинамическими функциями может быть представлена в виде следующей диаграммы:



Из приведенных на диаграмме термодинамических функций можно определить абсолютное значение только величины S , так как $(S)_{T=0} = 0$ (постулат Планка). Абсолютное же зна-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	9
Глава 1. Фазовые превращения в однокомпонентных кристаллических материалах	12
1.1. Термодинамика фазовых превращений в материалах	12
1.2. Плавление кристаллических твердых тел	36
1.3. Кристаллизация твердых тел	47
1.4. Закалка кристаллических материалов	89
1.5. Сублимация и десублимация	100
1.6. Изменение структуры при термических воздействиях	107
Глава 2. Фазовые равновесия и превращения в многокомпонентных кристаллических материалах при термических воздействиях	135
2.1. Виды кристаллических сплавов	136
2.2. Фазовые равновесия в сплавах	153
2.3. Диаграммы состояния двухкомпонентных сплавов	162
2.4. Диаграммы состояния трехкомпонентных сплавов	179
2.5. Диаграмма равновесия системы железо – углерод	192
2.6. Термическая обработка сплавов	209
Глава 3. Структура и свойства прикладных сплавов	227
3.1. Стали и чугуны: классификация, свойства, структура	227
3.2. Сплавы меди: диаграммы состояния, структура и свойства	246
3.3. Сплавы алюминия: диаграммы состояния, структура и свойства	270
3.4. Сплавы титана: диаграммы состояния, структура и свойства	283
3.5. Сплавы железа, никеля и кобальта: структура и свойства	292
Приложения к главе 1	305
<i>Приложение 1.1.</i> Методы выращивания монокристаллов	305
<i>Приложение 1.2.</i> Деформация кристаллических материалов	316
<i>Приложение 1.3.</i> Способы определения количественных характеристик прочности кристаллических материалов	335
	445

<i>Приложение 1.4.</i> Некоторые общие вопросы термодинамики зарождения новой фазы при гомогенной и гетерогенной кристаллизации	345
Приложения к главе 2	351
<i>Приложение 2.1.</i> Способы выражения концентрации компонентов в бинарных сплавах	351
<i>Приложение 2.2.</i> Структура и свойства расплавов	352
Приложения к главе 3	355
<i>Приложение 3.1.</i> Основные требования к конструкционным материалам	355
<i>Приложение 3.2.</i> Конструкционная прочность материалов и критерии ее оценки	360
<i>Приложение 3.3.</i> Обработка металлов давлением	377
Контрольные вопросы и задания	388
<i>Глава 1</i>	388
1.1. Термодинамика фазовых превращений	388
1.2. Плавление кристаллических твердых тел	389
1.3. Кристаллизация твердых тел	390
1.4. Закалка однокомпонентных материалов	393
1.5. Сублимация и десублимация	393
1.6. Структурные превращения	394
<i>Глава 2</i>	395
2.1. Виды кристаллических сплавов	395
2.2. Фазовые равновесия в сплавах	396
2.3. Диаграммы состояния двухкомпонентных сплавов	396
2.4. Диаграммы состояния трехкомпонентных сплавов	399
2.5. Диаграмма равновесия системы железо – углерод	402
2.6. Термическая обработка сплавов	409
Контрольные вопросы и задания к приложению (глава 1)	412
<i>Приложение 1.1.</i> Методы выращивания монокристаллов	412
<i>Приложение 1.2.</i> Деформация кристаллических материалов	412
Тесты и задачи	415
Тесты и задачи к приложениям	431
Литература	442

Учебное издание

Федотов Александр Кириллович

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В 3 частях. Часть 2

Фазовые превращения в металлах и сплавах

Учебное пособие

Редактор *А.В. Новикова*
Художественный редактор *Т.В. Шабунько*
Технический редактор *Н.А. Лебедевич*
Корректор *Е.З. Липень*
Компьютерная верстка *Ю.Н. Трусевич*

Подписано в печать 18.04.2012. Формат 84×108/32. Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс». Офсетная печать. Усл. печ. л. 23,52. Уч.-изд. л. 23,83.
Тираж 400 экз. Заказ 966.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Вышэйшая школа”».
ЛИ № 02330/0494062 от 03.02.2009. Пр. Победителей, 11, 220048, Минск.
e-mail: market@vshph.com <http://vshph.com>

Филиал № 1 открытого акционерного общества «Красная звезда».
ЛП № 02330/0494160 от 03.04.2009. Ул. Советская, 80, 225409, Барановичи.