

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**В.З. КУЦОВА, Т.А. АЮПОВА, Т.В. КОТОВА, Н.Е. ПОГРЕБНА,  
М.А. КОВЗЕЛЬ**

**ОСНОВИ ТЕОРІЇ ТВЕРДОГО ТІЛА  
(ФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА)**

Друкується за Планом видань навчальної та методичної літератури,  
затвердженим Вченою радою НМетАУ  
Протокол №2 від 05.02.2018

**Дніпро НМетАУ 2018**

УДК 538.9

Куцова В.З., Аюпова Т.А., Котова Т.В., Погребна Н.Е., Ковзель М.О. Основи теорії твердого тіла (Фізика твердого тіла): Навчальний посібник. – Дніпро: НМетАУ, 2018. – 89 с.

Відповідає робочій програмі навчальної дисципліни.

Наведено та систематизовано дані щодо будови речовин у конденсованому стані (рідкому та твердому), розглянуто закономірності структуроутворення при реалізації фазових переходів зі зміною агрегатного стану, аморфний стан-кристал, а також формування комплексу властивостей матеріалів.

Призначений для студентів спеціальності 132 – Матеріалознавство (бакалаврський рівень).

Друкується за авторською редакцією.

Відповідальна за випуск В.З. Куцова, д-р техн. наук, проф.

Рецензенти: А.Ф. Санін, д-р техн. наук, проф. (ДНУ ім. О. Гончара)  
В.С. Вахрушева, д-р техн. наук, проф. (ПДАБА)

© Національна металургійна академія  
України, 2018

© В. З. Куцова, 2018

© Т.А. Аюпова, 2018

© Т. В. Котова, 2018

© Н. Е. Погребна, 2018

© М.А. Ковзель, 2018

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1. ГАЗОПОДІБНИЙ І КОНДЕНСОВАНИЙ СТАН МЕТАЛІВ.....	6
1.1. Подібність і відмінність газоподібного і конденсованого стану речовини (металу).....	6
1.2. Газоподібний метал. Сили Ван-дер-Ваальса.....	8
2. КОНДЕНСАЦІЯ МЕТАЛІЧНОЇ ПАРИ.....	12
2.1. Міжатомна взаємодія в металічній парі.....	12
2.2. Конденсація сплавів.....	14
2.3. Випаровування рідких і твердих металів.....	15
2.4. Сублімація.....	17
2.5. Кристалізація з пари (конденсація твердих металів).....	19
3 ПЛАВЛЕННЯ МЕТАЛУ.....	21
3.1. Нормальні і аномальні речовини.....	21
3.2. Теорія плавлення.....	23
3.3. Передплавлення.....	26
3.4. Моделі плавлення.....	26
3.5. Плавлення твердих розчинів.....	28
3.6. Зв'язок характеристик міжатомної взаємодії з процесом плавлення.....	29
3.7. Енергія зв'язку атомів в кристалах простих речовин.....	32
3.8. Ентальпія і характеристики міцності міжатомного зв'язку.....	33
3.9. Залежність теплоти фазового переходу від ентальпії при температурі плавлення простих тіл.....	35
3.10. Температура плавлення.....	36
3.11. Теплота і ентропія плавлення.....	37
4 СТРУКТУРА РІДИНИ.....	39
4.1. Моделі будови рідини.....	40
4.2. Класифікація рідин.....	43
4.3. Рідкі кристали.....	43
4.4. Прості рідини.....	46
4.5. Метод корелятивних функцій (метод молекулярних функцій розподілу).....	46

4.6.	Функція радіального розподілу.....	47
5	СТРУКТУРА РІДКИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ.....	51
5.1.	Властивості рідких металів і структурні перетворення в розплавах.....	51
5.2.	Нерівноважний стан розплавів.....	55
5.3.	Зв'язок між властивостями рідких і твердих сплавів.....	56
5.4.	Вплив будови розплаву на процес кристалізації.....	57
5.5.	Нові промислові процеси і неоднорідність литого металу.....	58
5.6.	Механічні та інші службові властивості металів і сплавів.....	58
5.7.	Металургійна спадковість.....	59
5.8.	Удосконалення температурних режимів виплавки сталей.....	60
6	АМОРФНІ МЕТАЛИ І СПЛАВИ.....	62
6.1.	Класифікація аморфних матеріалів.....	62
6.2.	Умови утворення аморфної структури.....	64
6.3.	Класифікація аморфних сплавів.....	68
7	СТРУКТУРА І АТОМНІ ЗМІЩЕННЯ.....	69
7.1.	Перетворення при склуванні.....	69
7.2.	Термічна стабільність.....	70
8	ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	73
8.1.	Механічні властивості. Пружність.....	73
8.2.	Твердість та міцність.....	74
8.3.	Деформація і руйнування при кімнатних температурах.....	75
8.4.	Механізми деформації аморфних металів.....	77
	ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ.....	78
	ТЛУМАЧНИЙ СЛОВНИК ТЕРМІНІВ.....	83
	ЛІТЕРАТУРА.....	88

## ВСТУП

Навчальна дисципліна «Основи теорії твердого тіла (Фізика твердого тіла)» входить до циклу дисциплін професійно-практичної підготовки.

Мета вивчення дисципліни – опанування основних понять квантової механіки та статистичної фізики, зв'язку електронної структури речовин з періодичною системою елементів та властивостями речовин в рідкому та твердому станах.

У результаті вивчення дисципліни студент повинен:

знати:

- структуру кристалічних та аморфних речовин різного хімічного складу;
- взаємозв'язок структури та фізичних і хімічних властивостей твердих тіл різних типів;
- особливості механізмів та кінетики твердотільних (топохімічних) реакцій.

вміти:

- класифікувати тверді тіла за структурним станом та типом хімічного зв'язку;
- встановити взаємозв'язок між особливостями структур та властивостями твердих тіл;
- аналізувати закономірності реакцій з участю твердих тіл.

Дисципліна є однією з головних теоретичних при підготовці бакалаврів напряму "Інженерне матеріалознавство". Вивчення матеріалу дисципліни базується на знаннях з хімії – загальної та фізичної, кристалографії та кристалохімії, фізики твердого тіла.

Придбані знання і вміння використовуються при вивченні базових дисциплін спеціальності 132 «Матеріалознавство».

# 1. ГАЗОПОДІБНИЙ І КОНДЕНСОВАНИЙ СТАН МЕТАЛІВ

## 1.1. Подібність і відмінність газоподібного і конденсованого стану речовини (металу)

Існують три агрегатних стани речовини: газоподібний, рідкий, твердий (кристалічний або аморфний).

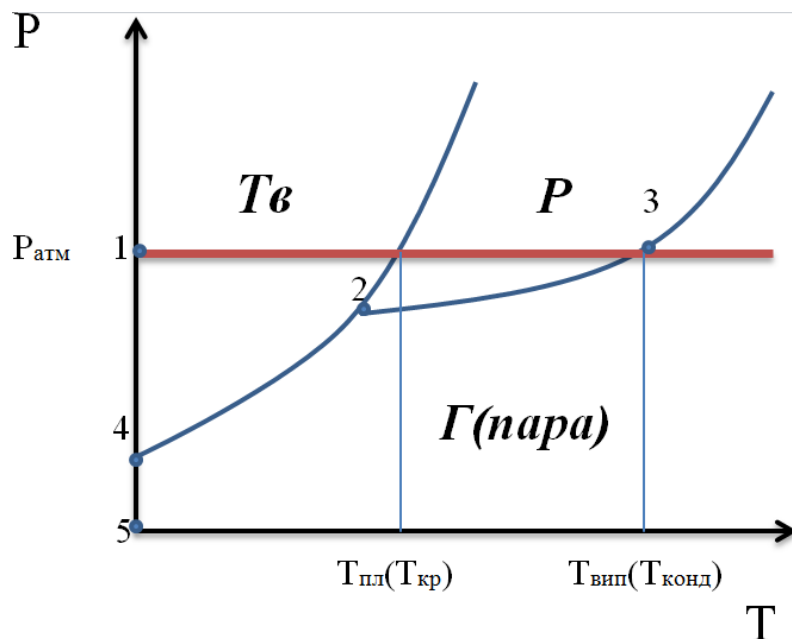


Рис. 1.1. Фазова діаграма чистої речовини

Розрізняють газоподібний і конденсований стан речовини (металу).

Конденсований стан – це рідкий та твердий. Існують відмінності в атомній будові і типах міжатомних зв'язків газоподібного і конденсованого станів речовин (металів).

Таблиця 1.1

## Питома поверхнева енергія міжфазних меж (р/г) і (р/кр)

Метал	$\gamma_{p/g}^1$ , ерг/см <sup>2</sup>	$\gamma_{p/kr}^2$ , ерг/см <sup>2</sup>
Bi	465	54
Pb	450	33
Al	900	93
Ag	880	126
Au	1030	132
Fe	1800	204
Pt	1820	240

$\gamma_{p/kr}^2 \ll \gamma_{p/g}^1$ , так як існує схожість типів зв'язку і будови кристалів і рідини, і відсутня схожість р / г.  $\gamma_{p/kr}^2$  змінюється в межах  $\approx 7...33\%$  від  $\gamma_{p/g}^1$ . Особливо сильно  $\gamma_{p/kr}^2$  знижується для металів з компактними кристалічними структурами (ГЦК, ГЦУ).

**Теплота випаровування металу** в 30...40 разів більше теплоти плавлення, що є наслідком малої зміни міжатомної відстані в металі при плавленні і великої – при випаровуванні.

Таблиця 1.2

## С – теплоємність (кал/моль\*°С) в кристалічному, рідкому та газоподібному станах

Метал	С, кал/моль*°С		
	Кристал	рідина	газ
Na	7.6	8.0	3.0
K	7.1	7.6	3.0
Zn	7.2	7.9	3.0

Над конденсованим металом завжди є пара, тиск якої визначається за діаграмою (рис.1.1). Наприклад, при температурі  $T_I$  кристал оточений газом із тиском  $P_I=1$  атм, який складається з парціального тиску повітря (відрізок 1-4) і металеві пари (4-5).

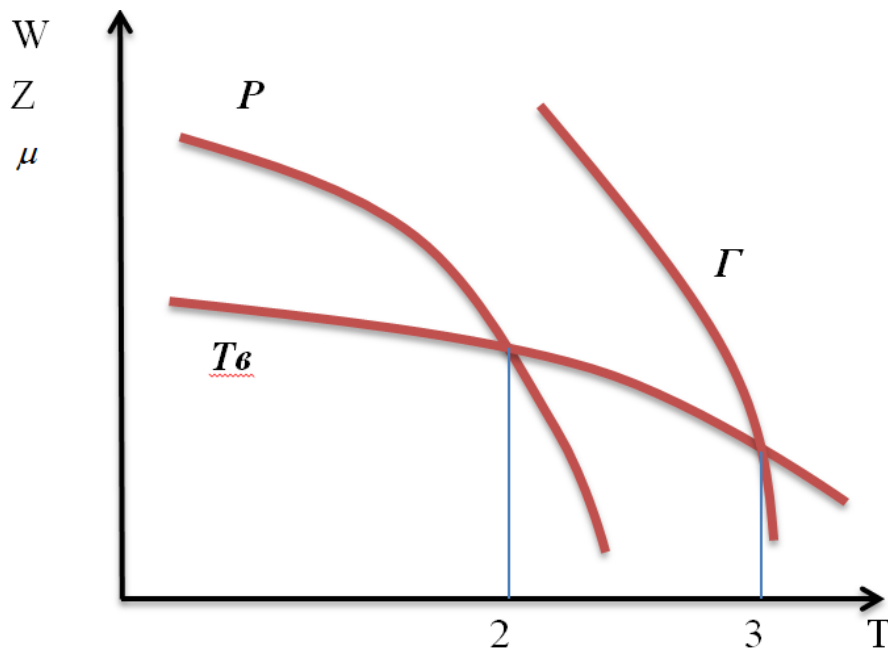


Рис. 1.2. Зміна термодинамічного потенціалу речовини в твердому, рідкому і газоподібному стані при зміні температури

## 1.2. Газоподібний метал. Сили Ван-дер-Ваальса

У конденсованому стані (P, Tв) метали різко виявляють характерні фізичні властивості, в газоподібному стані специфічні особливості металів не проявляються. Металеві пари (гази) є такими ж ізоляторами, як і всякі інші гази і відрізняються від останніх лише порівняно малою енергією іонізації атомів (тобто відносно малим зв'язком валентних електронів з атомом). У першому наближенні можна вважати, що металева пара складається з абсолютно відокремлених атомів, які не діють один на одного. Насправді, при зіткненні двох атомів, між ними виникають більш-менш значні сили тяжіння, що зумовлюють різку зміну у напрямку та величині швидкості їх руху після зіткнення. У газоподібному стані атоми металів мають велику кінетичну енергію і рухаються з великими швидкостями. Довжина вільного пробігу і частота зіткнень атомів при кожній температурі визначаються кількістю атомів в одиниці об'єму або тиском. Розподіл атомів невпорядкований, хаотичний. Міжатомна взаємодія в металевих газах є результатом складної взаємодії сил тяжіння і відштовхування в системі «ядра-електрони». **Ці сили називаються поляризаційними силами або силами Ван-дер-Ваальса.**



У газоподібному стані сили зв'язку між частками металу мають такий же характер, як і сили зв'язку між атомами інертних газів, а саме, характер тяжіння, яке швидко спадає з відстанню. Ці сили мають електромагнітну і квантову природу. Сили Ван-дер-Ваальса максимальні на відстані  $\approx 1$ -го розміру атома і діють на відстанях  $\approx 2 \dots 3$  розмірів атомів.

Відповідно до електронної теорії сили міжчасткової взаємодії, що мають електростатичну природу, зводяться до кулонівських сил тяжіння між різнойменно зарядженими частками і силами відштовхування між однойменно зарядженими частками. При зближенні двох атомів в газі спостерігається колективізація електрону обома ядрами (наприклад H або Li). Отже, молекула  $H_2$  або  $Li_2$  не є сукупністю двох атомів. Молекула являє суму електронів і протонів, а не суму двох атомів. В процесі утворення молекули атоми як такі зникають, електрони, які входили до складу окремих атомів, колективізуються і зв'язуються з обома ядрами.



Рис. 1.3. Схема утворення молекули металевго газу

Сили тяжіння між молекулами (атомами), що знаходяться на великих відстанях один від одного, і є силами Ван-дер-Ваальса. Вони дуже швидко зменшуються з відстанню і виникають при повній відсутності обміну зарядом.

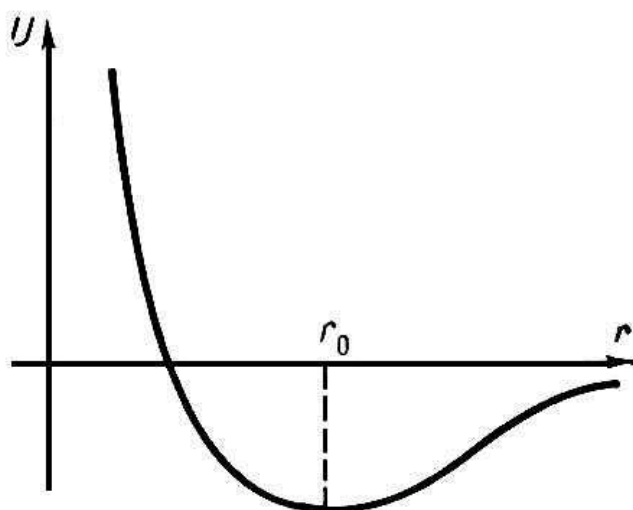


Рис. 1.4. Залежність потенційної енергії  $U$  взаємодії молекул (атомів) від відстані  $r$  між ними:

$U$  – потенціал міжмолекулярної взаємодії

$r_0 \approx 10^{-9}$  м між центрами молекул

При  $r > r_0$  між молекулами діють сили тяжіння. При  $r < r_0$  - сили відштовхування. Потенційна енергія тяжіння між молекулами від'ємна. Якщо сума потенційної і кінетичної енергій системи додатна, то частки у вільному стані прагнуть розійтися на нескінченно великі відстані, тобто газ прагне розширитися.

### Конденсація $П \rightarrow Р$ та $П \rightarrow Тв$

При високих температурах існує максимальна неупорядкованість в розташуванні атомів. При зниженні температури діють сили міжатомної взаємодії, і частина атомів може об'єднуватися в угруповання, в результаті виникають флуктуації щільності (щільні і розріджені групи). Розміри флуктуацій різні. Вони мають малий час життя і не мають чітких меж з сусідніми ділянками. Таким чином, при зниженні температури газу в ньому зростає ступінь впорядкованості, все більше атомів утворюють щільні угруповання (кластери). Для кожного газу (металевого і інертного) існує критична температура  $T_{\text{критич}}$ , вище якої це газ, нижче – перегріта пара, яка може знаходитися в рівновазі з рідиною. Стискання пари (підвищення тиску) або зниження температури сприяє переходу пара  $\rightarrow$  рідина, або конденсації. При

стисканні газу його щільність збільшується, середня відстань між частками зменшується, зменшується потенційна енергія. При стисканні газу найчастіше утворюється рідкий стан.

Утворення рідини з газу можливе лише в разі, якщо температура невелика, тобто якщо кінетична енергія часток (атомів, молекул) мала. При досить високій температурі газ не може бути перетворений у рідкий стан простим збільшенням щільності.

Температура, вище за яку газ не може бути перетворений у рідкий стан простим збільшенням тиску, називається критичною температурою. При зменшенні тиску процес розвивається у зворотному напрямку – система молекул або атомів з рідкого стану переходить в газоподібний.

### **Насичена пара**

У двофазній системі рідина (Р) та пара (П) знаходяться в динамічній рівновазі і при даній температурі мають цілком певні значення щільності та тиску. Пара називається «насиченою», тому що її не можна ущільнити при заданій температурі ( $P_1, T_1$ ). При ущільненні частина пари перетворюється на рідину. Цей процес відбувається в двофазній системі при зміні її об'єму.

### **Теплота фазового перетворення**

В двофазній системі фази знаходяться в рівновазі при однаковій температурі. При збільшенні об'єму  $V \rightarrow V_1$  деяка частина рідини перетворюється в пару  $P \rightarrow П$ , але при цьому для підтримання постійної температури  $T_{const}$  системі ззовні необхідно подавати відповідну кількість теплоти. Т.ч. для здійснення переходу з рідкої фази в газоподібну системі необхідно подавати теплоту без зміни температури системи.

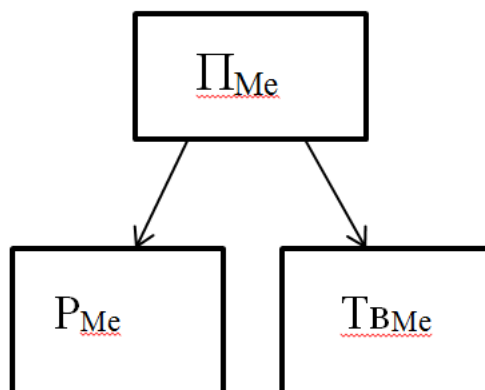
### **Фазові переходи I роду**

Фазові переходи з поглинанням або виділенням прихованої теплоти переходу називаються фазовими переходами першого роду. До них відносяться випаровування, кипіння, кристалізація, плавлення.

## 2. КОНДЕНСАЦІЯ МЕТАЛІЧНОЇ ПАРИ

### 2.1. Міжатомна взаємодія в металічній парі

Процес конденсації металічної пари



аналогічний процесу утворення молекул з окремих атомів.

При конденсації пари аргону або будь-якого іншого інертного газу ніякої колективізації електронів при зближенні атомів не відбувається. Атоми залишаються відокремленими один від одного і лише взаємно поляризуються. Також відбувається конденсація молекулярних газів ( $O_2$ ,  $N_2$ ).

При конденсації металевої пари електрони втрачають зв'язок з окремими атомами і усупільнюються ними або позитивними іонами, які залишаються від них при відділенні зовнішніх «валентних» електронів.

*Таким чином, зв'язок атомів в твердому або рідкому металі ґрунтується на колективізації зовнішніх електронів.* Типова властивість металів – електропровідність, яка залежить від наявності «вільних» електронів, здатних переміщатися по всьому об'єму металу. Електрони пов'язані з усім колективом атомів металу, але не пов'язані з окремими атомами.

Тобто електрони всередині металу колективізовані подібно до того, як вони колективізовані в молекулі водню (два ядра і два електрона).

Метал, твердий або рідкий, складається з величезної кількості позитивних іонів і такої ж або в 2-3 рази більшої кількості валентних електронів, які в процесі конденсації металевої пари піддаються колективізації і можуть вільно переміщатися в межах всього металу. При конденсації металевої пари колективізації піддаються не всі електрони, а лише найменш міцно зв'язані «зовнішні», або «валентні» електрони.

За Френкелем Я.І: «Метал складається з позитивно заряджених іонів, які плавають в негативній рідині, утвореній колективізованими електронами».

Сили, що зв'язують атоми в рідкому або твердому металі, є ні що інше, як сили електростатичного притягання між позитивними іонами і зовнішніми колективізованими електронами.

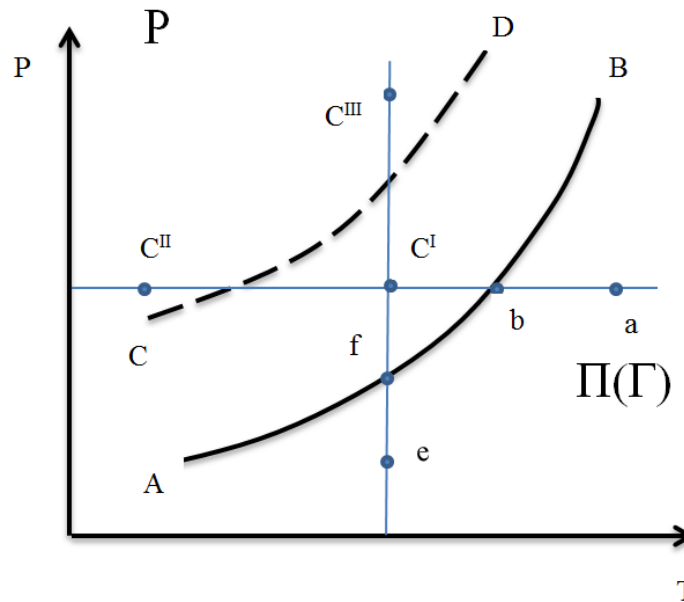


Рис. 2.1. Конденсація пари (фазова діаграма чистої речовини)

a,b – стійко існує пара (П).

C<sup>I</sup> – ( $\Delta T$  - мале) – пара пересичена, але конденсація відбуватися не буде, якщо в системі немає рідких зародків.

При C<sup>II</sup> –  $\Delta T$  велике – починається конденсація. При підвищенні тиску при постійній температурі процеси аналогічні: e, f – стійка пара (П). При C<sup>I</sup> конденсація не відбувається. Вона починається при C<sup>III</sup>.

Конденсація пересиченої пари у відсутності рідкої фази відбувається в стадії:

1. Утворення зародків (крапель критичних розмірів). Це можливо при великих пересиченнях (лівіше CD). Утворення зародків може бути гомогенним (в обсязі пари) і гетерогенним (на частках і стінках форми). Для другого випадку потрібне менше пересичення пари. Зародки утворюються на базі кластерів (угруповань з щільним розміщенням атомів). Атоми, що конденсуються, знаходяться всередині краплі. У пересиченій парі присутні кластери різних розмірів, які втрачають або приєднують атоми. Для

гомогенного утворення зародків важлива питома поверхнева енергія на межі пар-рідина ( $\gamma^1$  в табл. 1.1). Це досить високі значення. Тому розмір краплі зародка досить значний і містить кілька сотень тисяч атомів. Краплі, тиск парів яких дорівнює тиску пересиченої пари, що перебуває з ними в рівновазі, і є зародками, що мають критичний розмір ( $D_{кр}$ ). Краплі менші  $D_{кр}$  будуть випарюватися, більші – будуть зростати.

2. Зростання зародків – можливе при менших пересиченнях. Атоми з пари приєднуються до поверхні краплі і вбудовуються в її об'єм, або відбиваються назад. Швидкість конденсації визначає потік атомів  $j$ , що переходять з пари в рідину:

$$j = \beta\chi(p - p_\infty), \quad (2.1)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт конденсації;

$P$  – тиск;

$P_\infty$  – тиск насиченої пари;

$$\chi = (2\pi mkT)^{-1/2},$$

де  $m$  – маса атома металу.

Якщо при зростанні кристалів атом може приєднатися до зародка в певних місцях (вузлах решітки), в разі рідкого металу атом приєднується до зародка в будь-якій точці.

## 2.2. Конденсація сплавів

У сплавів парова фаза складається з атомів обох компонентів, причому парціальна пружність парів компонентів різна.

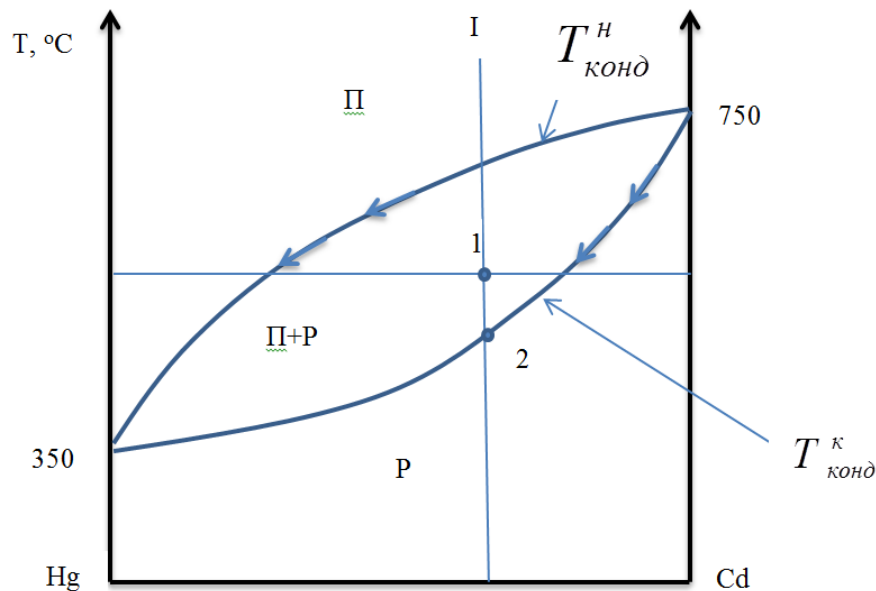


Рис. 2.2. Конденсація пари двокомпонентних сплавів системи Hg-Cd

Для початку конденсації сплаву потрібне переохолодження  $\Delta t$ , щоб отримати пересичену пару, конденсація здійснюється в інтервалі температур 1-2. При цьому змінюються склади газоподібної і рідкої фаз.

### 2.3. Випаровування рідких і твердих металів

У поверхневому шарі кристала і поблизу поверхні рідини діють сили, які забезпечують існування поверхні і не дозволяють молекулам (атомам) залишати об'єм рідини. Завдяки тепловому руху деяка частина молекул (атомів) має досить великі швидкості, щоб подолати сили, які утримують молекули (атоми) в рідині, і покинути рідину. Це явище називається випаровуванням. Його інтенсивність зростає зі збільшенням температури. Якщо молекули (атоми), що покинули рідину, видаляються з простору поблизу поверхні рідини, то в кінці кінців вся рідина випарується.

При збільшенні щільності пари число молекул (атомів), що залишають рідину за деякий час, дорівнює числу молекул (атомів), які повертаються в рідину за той же час. Настає стан динамічної рівноваги. Пара в стані динамічної рівноваги з рідиною називається насиченою. З підвищенням температури щільність, а отже, і тиск насиченої пари збільшуються.

Таким чином, випаровування – це процес відділення атома від поверхні твердого або рідкого металу і видалення його на нескінченно велику відстань в спадному силовому полі. При цьому порушується дальній порядок (у твердих металів) або ближній порядок (у рідких металів) в розташуванні атомів.

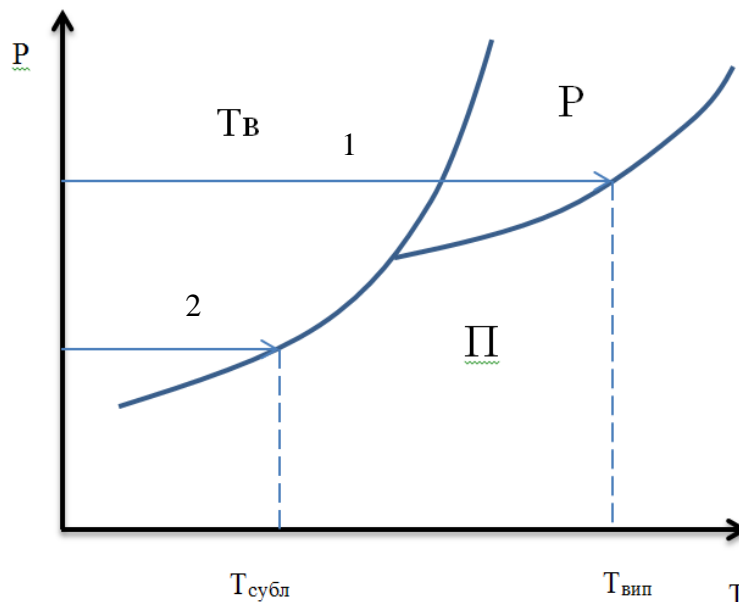


Рис. 2.3. Випаровування чистої речовини: 1 – за участю рідкої фази, 2 – без участі рідкої фази (сублімація)

Швидкість випаровування залежить від температури і тиску газу і визначається коефіцієнтом  $\alpha$ , який називається коефіцієнтом випаровування (як і конденсація). Значення  $\alpha$  для металів  $\approx 1$ , а відхилення від 1 пов'язані з наявністю домішок.

Атоми твердого металу коливаються близько положень рівноваги (вузлів решітки) під дією силового поля. Атоми в рідині також коливаються. Випаровування є процесом, що активується.

Атом на поверхні має придбати енергію, достатню для подолання енергетичного бар'єра, щоб піти від твердого або рідкого металу в нескінченність. Температура пари рідкого або твердого металу, що вільно випаровується, повинна бути більше температури конденсованої фази, і випаровуватися можуть тільки ті атоми, які мають надлишкову енергію.



Енергія активації випаровування, що витрачається на розрив міжатомних зв'язків в твердому і рідкому металі

Метал	Температурний інтервал рідкого стану, °С	$Q_{\text{вип}}$ рідкого металу, Ккал/г-атом
Na	98...883	23.1
Hg	39...357	14.0
In	156...2057	55.5
Sn	232...2270	68.0
Ga	30...2250	70.7

## 2.4. Сублимація

Випаровування твердого металу називають сублимацією.

Перехід від твердого в газоподібний стан вимагає витрати великої енергії. Тому сублимуються метали, перегріті вище  $T_{\text{субл}}$  на десятки градусів. Випаровування йде в два етапи:

1 – розрив зв'язків, що утримують атом в рідкому або кристалічному стані;

2 – видалення атома в газоподібну фазу

**Кипіння рідкого металу** – це також випаровування, але не з поверхні. Розрив міжатомних зв'язків відбувається всередині рідини, а потім пухирці газів спливають і видаляються. Оскільки парціальна пружність парів компонентів в газовій фазі сплаву різна, можливо селективне (більш інтенсивне) випаровування одного з компонентів. Наприклад, в системі Cd-Zn парціальна пружність парів кадмію вище, ніж у цинку.

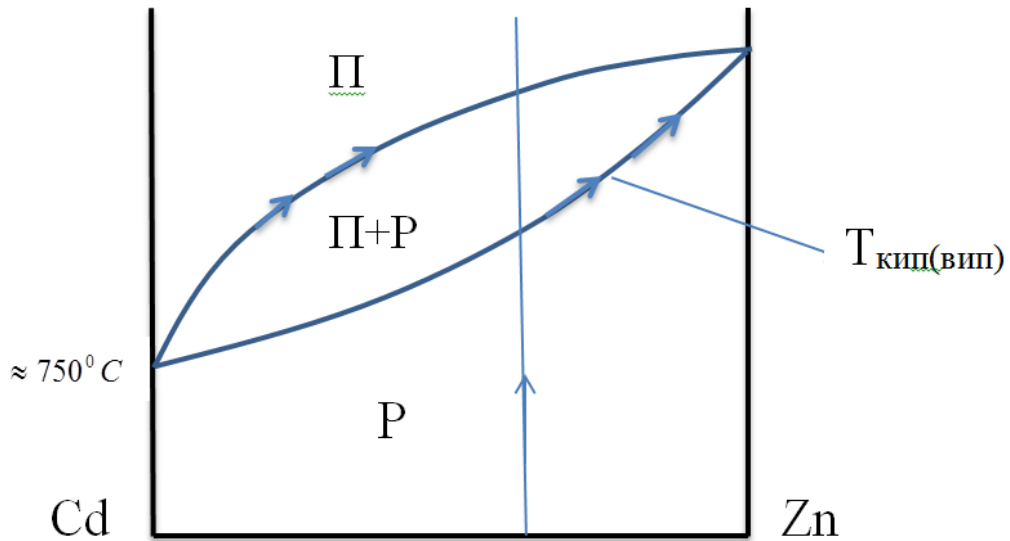


Рис. 2.4. Випаровування сплаву системи Cd-Zn

Випаровування сплаву відбувається в інтервалі температур і супроводжується зміною складу газоподібної і рідкої фаз в результаті перерозподілу компонентів.

Теплота випаровування і температура кипіння (випаровування) залежать від складу сплаву.

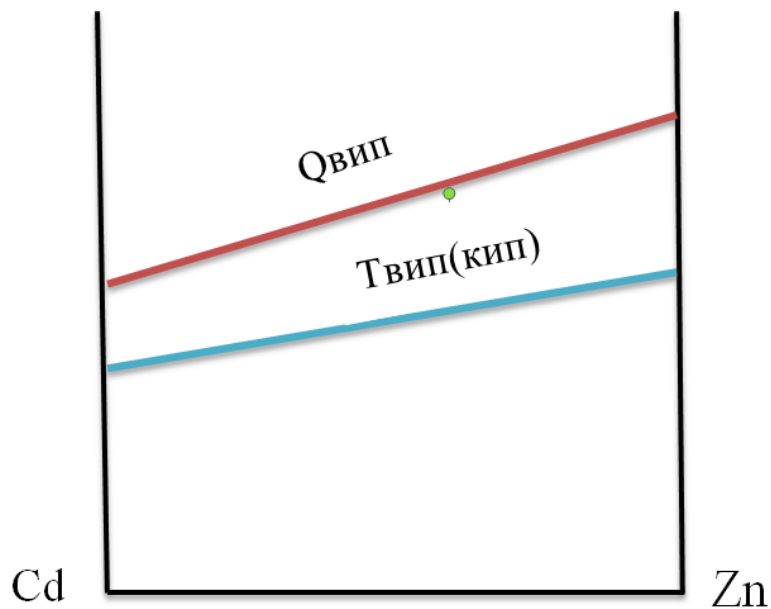


Рис. 2.5. Залежність температури випаровування (кипіння) та теплоти випаровування від складу сплаву системи Cd-Zn

## 2.5. Кристалізація з пари (конденсація твердих металів)

Якщо температура пари нижче температури плавлення твердого металу, і тиск підвищується понад тиску насичених парів твердої фази, остання може кристалізуватися (конденсуватися) безпосередньо з пари.

### Отримання металевих вусів

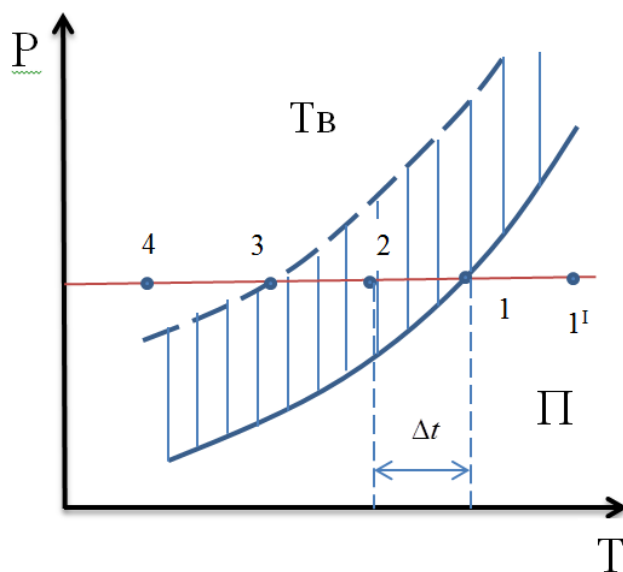


Рис. 2.6. Схема отримання металевих вусів (фазова діаграма)

Кварцовий посуд заповнюють металом, заварюють, створюючи в ньому розрідження, і поміщають в піч при температурі  $t > t_1$ . При цьому метал випаровується, і тиск пари досягає рівноважного значення для даної температури  $t_1$ . Потім кінець посуду охолоджують, пар пересичується, і утворюються зародки кристалів. Ступінь перенасичення пари повинна бути не менше 25 ... 50%. Можна вводити і затравочний кристал. Ростуть зародки при пересиченнях близько 1%. Зростання відбувається повільніше, ніж з розплаву.

Точка 1 – зберігається пар. Тиск дорівнює рівноважному пару кристала.

Точка 2 – мале  $\Delta t$ . Пар пересичений, але кристал не утворюється. Пар зберігається в пересиченому стані до точки 3.

Точка 4 – збільшилося  $\Delta t$ . Пересичення пари високе, і на базі щільних угруповань атомів (кластерів) відбувається спонтанне утворення зародків кристалів (гомогенне зародження).

На порошинках можуть виникнути зародки гетерогенним шляхом. Швидкість утворення зародків залежить від  $\Delta t$  і тиску пари. Форма кристала залежить від типу кристалічної решітки. Зростання зародків відбувається в результаті приєднання атомів з газу, які вбудовуються в решітку, хоча окремі атоми можуть і залишати кристал. Потік атомів, що конденсуються в кристалічну решітку, визначається:

$$j = \alpha \chi (p - p_{\infty}) .$$

Атом в газовій фазі має температуру  $T_{\text{пару}}$  і енергію  $E$  і, стикаючись з поверхнею кристала, при відбитті від неї може прийняти  $T_{\text{поверхні}}$  або частково зрівняти свою  $T_{\text{пару}}$  з  $T_{\text{поверхні}}$ . Цей процес називається термічною акомодациєю. Якщо атом адсорбується поверхнею кристала, то відбувається термічна акомодация. Зростання кристалів відбувається шляхом приєднання атомів до ступенів або до гвинтових дислокацій, що виходять на поверхню (як і при кристалізації з рідини).

Часто реалізується специфічний механізм росту - поширення ешелонів двомірних шарів.

Грань кристала при зростанні залишається плоскою до її повного заповнення атомами. Потім на ній з пересиченої пари виникає двовимірний зародок і знову зростає шар моноатомної товщини. Краї цих шарів є ступенями, до яких приєднуються атоми. Атом не може відразу вбудуватися в решітку, а при адсорбції поверхнею робить до  $10^5$  стрибків, поки не знайде місце або вузол з мінімальною енергією. При повільному зростанні кристалів з пари зріст може бути загальмований в одному напрямку, тоді ростуть пластини. Часто він загальмований в двох напрямках – тоді ростуть вуса, або ниткоподібні кристали діаметром близько 100 мкм, довжиною до 1 см і більше. Вони мають високу межу міцності  $\sigma_B$  ( $\text{Fe}=13360$  МПа). Це пов'язано з досконалістю кристалічної решітки, відсутністю дефектів кристалічної будови, досконалістю бічних граней і відсутністю ступенів зростання. Якщо повільне зростання не реалізується, тоді з пари може вирости «нормальний» кристал з дефектами. При зіткненні зростаючих вусів також починається нормальне зростання кристала.

### 3. ПЛАВЛЕННЯ МЕТАЛУ

#### 3.1. Нормальні і аномальні речовини

При досить низькому тиску при зниженні температури всі речовини, за винятком гелію (He), переходять в твердий стан, тобто кристалізуються. При високому тиску з пониженням температури більшість речовин також переходить в твердий стан. Винятком з цього правила є ряд аномальних речовин, які залишаються рідкими при дуже великому тиску аж до температури 0К (наприклад, He). До аномальних відносяться речовини, щільність яких зменшується при переході з рідкого в твердий стан за умови, що ця особливість зберігається аж до дуже великого тиску і малих температур. У цих речовин температура плавлення при збільшенні тиску зменшується. Наприклад: вода перетворюється на лід ( $t=0^{\circ}\text{C}$ ,  $P \approx 1\text{атм}$ ). Вода – аномальна речовина ( $\rho_{\text{льоду}} < \rho_{\text{води}}$ ). До аномальних речовин, які при високому тиску залишаються рідкими аж до дуже низької температури, відносяться Bi, Sb.

При плавленні необхідно витратити теплоту для переходу речовини з твердого стану в рідкий без зміни температури. Ця теплота називається прихованою теплотою плавлення. При кристалізації виділяється прихована теплота кристалізації.

Таким чином, кристалізація і плавлення - фазові переходи I роду.

Співвідношення між тиском і температурою при фазовому переході I роду визначається формулою Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_1 - V_2)}, \quad (3.1)$$

де  $L$  – прихована теплота (плавлення, кристалізації);  $V_2$  - питомий об'єм речовини в твердому стані;  $V_1$  - питомий об'єм речовини в рідкому стані при переході  $P \rightarrow T$ . Для більшості речовин питомий об'єм при переході в твердий стан зменшується, тобто щільність збільшується. Тому для більшості речовин  $V_1 > V_2$ ,  $\frac{dP}{dT} > 0$  тобто тиск  $P$ , при якому відбувається фазовий перехід, зростає зі збільшенням температури  $T$ .

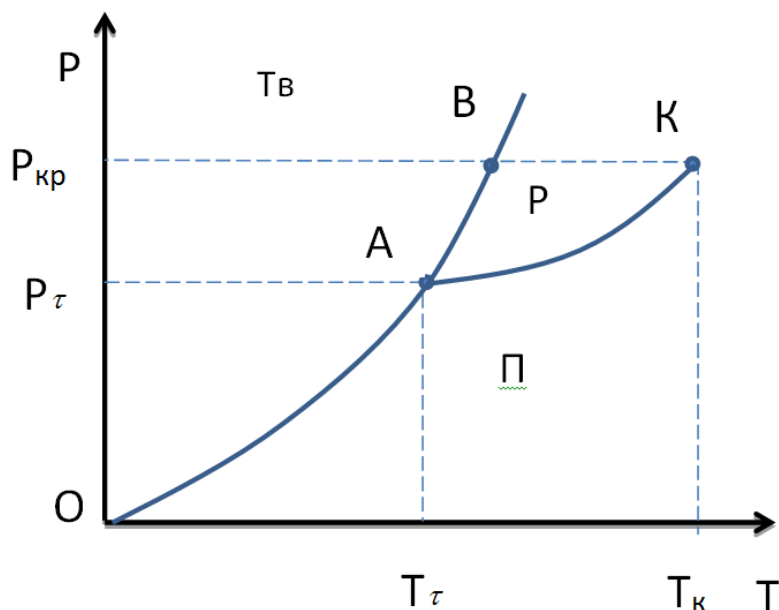


Рис. 3.1. Діаграма нормальної речовини  $V_1 > V_2$ ;  $dP/dT > 0$

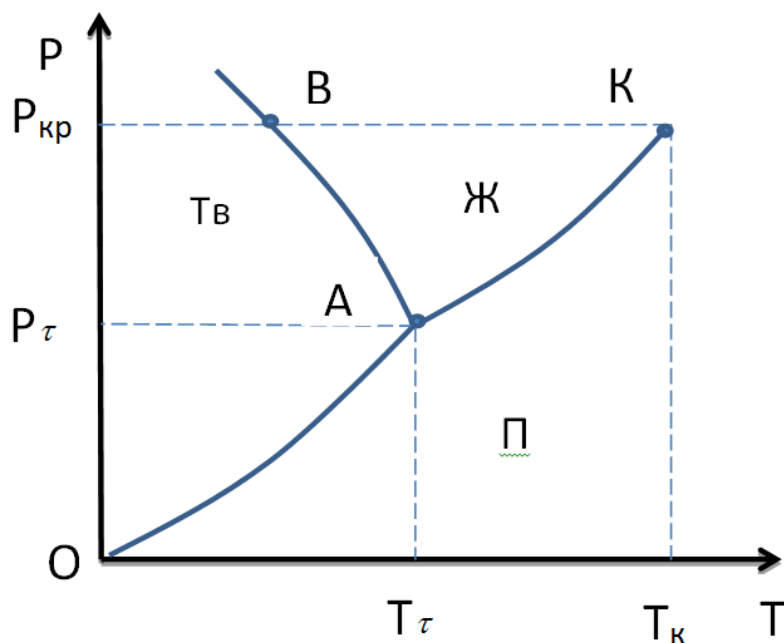


Рис. 3.2. Діаграма аномальної речовини  $V_1 < V_2$ ;  $dP/dT < 0$

ОА – крива сублимації – при певних температурах відбувається перетворення  $\Gamma(\Pi) \rightarrow Tв$  (минаючи рідкий стан).

В інтервалі  $P_\tau - P_{кр}$  перехід  $\Gamma(\Pi) \rightarrow Tв$  можливий тільки через рідину.

АК – крива переходу  $P \rightarrow \Gamma(\Pi)$ . Вище за  $T_к$  зникають відмінності між  $P$  и  $\Gamma(\Pi)$ .

AB – крива переходу  $P \rightarrow T_v$ .

Точка К – критична точка. АВ – не має кінця, триває нескінченно, тому що рідина і кристалічний стан відрізняються за структурою і за жодних параметрів не можуть зникнути відмінності між ними.

### 3.2. Теорія плавлення

Теорія плавлення чистих речовин до теперішнього часу не розроблена, не дивлячись на зусилля багатьох вчених. Відповідно до відомого емпіричного правила Річардса температура плавлення  $T_s$  пропорційна теплоті плавлення:

$$T_s = \frac{L}{\sigma \ln \frac{\nu_1}{\nu_2}}, \quad (3.2)$$

де:  $T_s$  – температура плавлення;

$L$  – теплота плавлення, [Дж];

$\sigma$  – поверхневий натяг на межі тверде / рідке, [ерг/см<sup>2</sup>];

$\nu_1, \nu_2$  – частота коливань атомів в твердому і рідкому стані. Експериментальне визначення  $\nu_1, \nu_2$  утруднене.

Механізм плавлення до теперішнього часу не з'ясований: існують гіпотетичні припущення про утворення зародків рідкої фази і ролі дефектів.

Добре відомі експериментальні факти, що відображають основу плавлення однокомпонентних систем.

При плавленні на термічній кривій спостерігається майданчик, який згідно з правилом фаз Гіббса відповідає нонваріантному співіснуванню рідкої і твердої фаз. Навіть при швидкостях нагрівання  $4 \cdot 10^4$  град/с температура плавлення залишається незмінною.

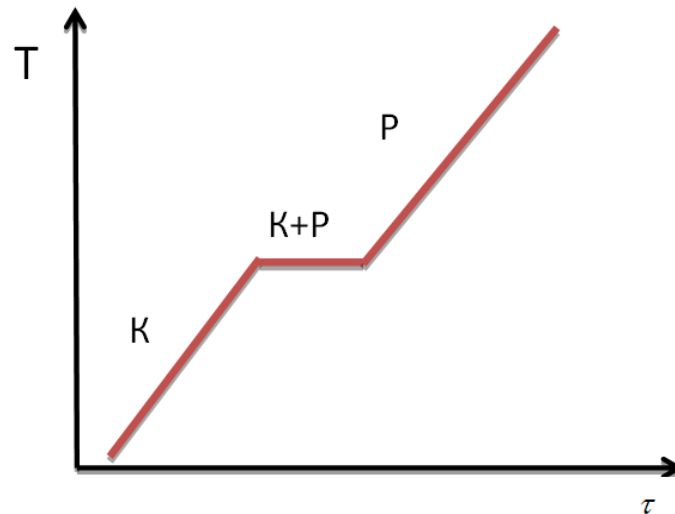


Рис. 3.3. Крива плавлення однокомпонентної системи

Плавлення починається з утворення центрів плавлення і подальшого їх зростання. Тому швидкість плавлення (як і швидкість твердіння) визначається швидкістю утворення центрів плавлення. Під час плавлення зберігається межа розділу з відповідною поверхневою енергією. Поверхневий натяг в невеликому інтервалі температур від температури росту кристалу до температури плавлення майже не змінюється.

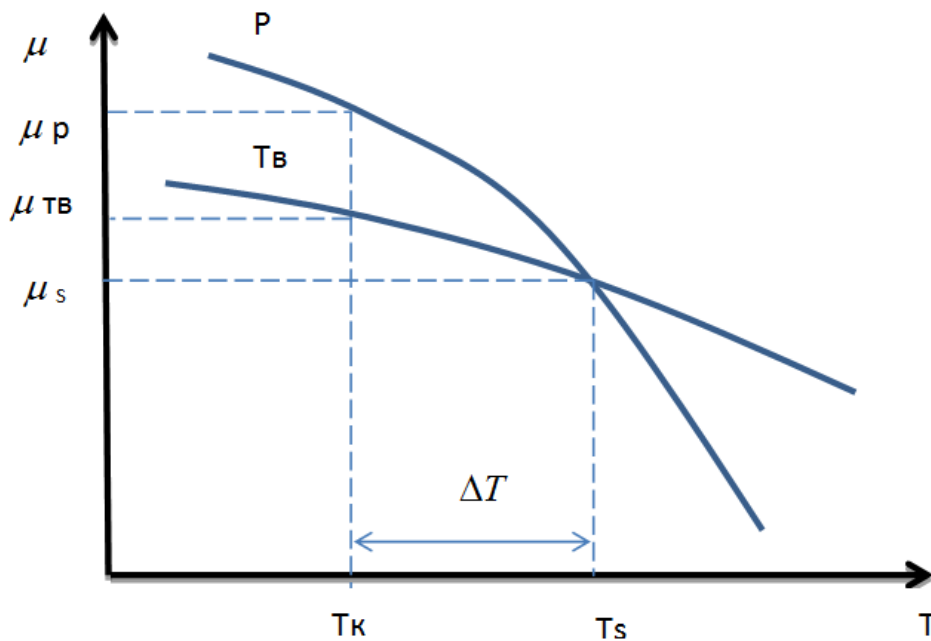


Рис. 3.4. Зміна вільної енергії рідкої і твердої фаз зі зміною температури



Перетин кривих  $\mu_{тв}(T)$  та  $\mu_{ж}(T)$  відповідає температурі плавлення (рівноваги).

Зниження температури шляхом збільшення швидкості охолодження або максимального очищення металу від домішок може призвести до переохолоджень, близьких до 200 градусів. Перегрів практично здійснити не можна.

Неможливість перегріву свідчить, що при плавленні атоми кристала переходять в рідку фазу майже безактиваційно. Це означає, що для переходу деякої частини атомів кристала в рідку фазу необхідно не підвищення кінетичної енергії атомів ( $E \approx RT$ ), а лише збільшення кількості атомів, що мають середню кінетичну енергію при температурі плавлення і бомбардують поверхню кристала.

Якби не існувало готових поверхонь розділу в твердому тілі, для утворення рідини в цьому випадку необхідно було б досягнення деякого перегріву для компенсації цієї енергії. Не виключена можливість утворення центрів плавлення на різного роду дефектах (скупчення дислокацій, вакансій і т.д.).

У поверхні кристала зростає не температура, а потік тепла. В деякий момент часу потік тепла  $q$  до поверхні кристал-рідина збільшується внаслідок збільшення температури нагріву тіла  $T_n$ .

Потік  $q \approx \frac{T_s - T_n}{\Delta x}$ , де  $\Delta x$  - відстань від нагрівача до межі розділу;  $T_s$

залишається постійним завдяки тому, що збільшення потоку тепла з такою ж швидкістю компенсується зустрічним збільшенням потоку речовини, що поглинає це тепло. Зміна температури фронту може відбуватися тільки в тому випадку, якщо подача тепла до фронту відбувається швидше, ніж плавлення.

Механізм плавлення відрізняється вкрай низькою енергією активації, необхідною для відриву атомів від поверхні кристала. Це відбувається з тією ж швидкістю, що і наростання температури. Істотний перегрів кристала можна здійснити за рахунок прогріву внутрішніх областей, де немає відповідних готових поверхонь.

Головною особливістю плавлення однокомпонентної системи є те, що воно реалізується при постійній температурі зі збереженням рівності хімічних потенціалів атомів в рідкій і твердій фазах ( $\mu_{ж} = \mu_{тв}$ ). При рівновазі

температура рідини та температура межі розділу дорівнюють температурі плавлення  $T_{ж} = T_{P/TB} = T_{пл}$ .

### 3.3. Передплавлення

Процесу плавлення кристалів передуює специфічний стан передплавлення, для якого є характерним виникнення різного роду неупорядкованостей, пов'язаних зі збільшенням амплітуди коливань атомів щодо рівноважних положень (вузлів), і кристали стають механічно нестабільними. На межі зерен в полікристалічному металі структура більш неупорядкована і там нестабільності виражені сильніше, ніж у тілі зерен, тому  $t_{пл}^{меж-зерен} < t_{пл}^{тілазерен}$ .

Перехід металу з твердого в рідкий стан супроводжується збільшенням неупорядкованої структури. У момент плавлення ентропія рідкого стану більше, ніж ентропія твердого. Для плавлення не потрібне  $\Delta t$ . На процес плавлення впливає вихідна структура кристалів: теплота плавлення  $\delta - Fe$  з ОЦК решіткою  $13,9 \text{ кДж/г} \cdot \text{ат}$ ; а  $\gamma - Fe$  с ГЦК решіткою -  $18 \text{ кДж/г} \cdot \text{ат}$ .

Теоретично можна забезпечити плавлення металу при будь-якій температурі, можна навіть розплавити тугоплавкі метали при кімнатній температурі, якщо тільки в достатній мірі знизити тиск в область негативних тисків. При плавленні модуль зсуву  $G$  обертається в 0.

### 3.4. Моделі плавлення

Існує кілька моделей процесу плавлення.

**Модель (схема) Тіллера:**  $a_n + a_1 \leftrightarrow a_{n+1}$

Відповідно до цієї моделі при плавленні кристал спочатку розпадається на окремі атоми, які в рідкому стані вже утворюють кластери.

$a_1$  – окремий атом;  $a_n$  – комплекси з  $n$  атомів.

**Кластерна модель:**  $a_m + a_n \leftrightarrow a_{(i+1)n}$

$a_n$  – кластер з  $n$  атомів,  $a_{in}$  – кристал, що складається з  $i$  кластерів.

Дійсно обидві схеми можуть реалізовуватися, але з перевагою другої схеми: енергія активації плавлення витрачається на розрив міжатомних зв'язків,

але не між окремими атомами, а між кластерами, про що свідчить подібність структури кластерів рідини і кристала, а також збіжність даних по теоретичному і експериментальному визначенню розмірів кластерів  $r_{кл}$ , які для металу знаходяться в інтервалі  $20...50 \cdot 10^{-10}$  м. Розмір  $40...45 \cdot 10^{-10}$  м відповідає 29...30 координаційним сферам, або кількості атомів  $n = 1070$ .

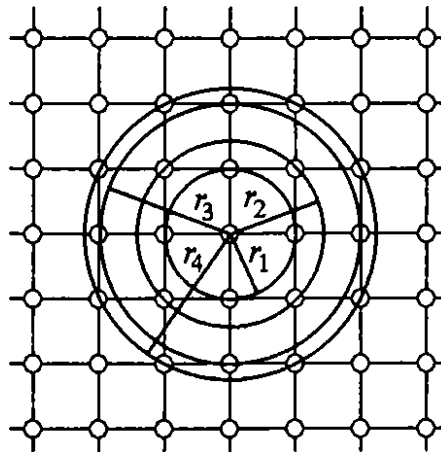


Рис. 3.5. Координаційні сфери

Невпорядкований стан передплавлення пов'язаний з утворенням кластерів в твердому стані. Тут важлива роль вакансій. При підвищенні температури концентрація вакансій зростає, що призводить до викривлення решітки (механічна деформація і викривлення електронного потенціалу решітки завдяки виходу іонів з вузлів). Навколо кожної вакансії утворюються так звані сфери деформації, які взаємно відштовхуються.

Чим вища температура, тим менша середня відстань між вакансіями, і весь метал переходить в так званий «деформований стан». При певній температурі  $T_{кристала}$  концентрація вакансій стає критичною, різко зростає енергія їх утворення. Метал знаходиться в сильно збудженому напруженому стані. Якщо напруги перевищують значення теоретичної деформації при розтягуванні, одна сфера деформації відривається від іншої, і кристал з поверхні дробиться на окремі зони, розміри яких відповідають розмірам сфер деформації. Міжатомні зв'язки розриваються. Кристал плавиться. Рідина відразу після плавлення містить ділянки цих зон (кластери) і невпорядковані ділянки між ними – це так звана квазікристалічна будова рідини.

При плавленні змінюється об'єм металу на 2...5% в результаті розриву зв'язків і збільшення відстані між кластерами  $\Delta V_p$ , а також внаслідок можливого перепакування атомів в кластерах  $\Delta V_c$ .

$$\Delta V = \Delta V_p + \Delta V_c \quad (3.3)$$

В металах з щільною упаковкою в твердому стані перепакування в рідких кластерах може не відбуватися. В залежності від співвідношення  $\Delta V_p$  та  $\Delta V_c$ ,  $\Delta V$  (сумарна зміна об'єму) може бути додатним або від'ємним.

$\Delta V > 0$  для: Cu, Fe, Al, Au, Pb, Zn, Cd.

$\Delta V < 0$  для: Li, Sb, Bi, Si, Ge.

### 3.5. Плавлення твердих розчинів

Тверді розчини плавляться в інтервалі температур 1-2.

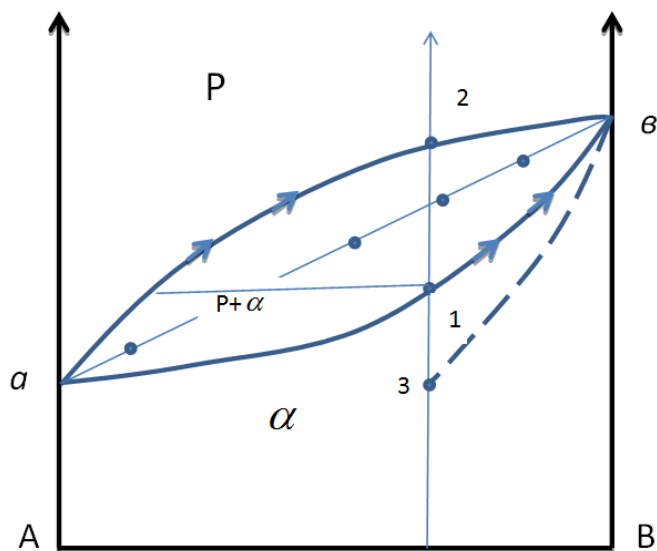


Рис. 3.6. Схема плавлення двохкомпонентної системи

При цьому змінюються склади твердої і рідкої фаз. Однорідний твердий розчин при повільному нагріванні оплавляється при температурі солідус (т.1), утворюється рідина, збагачена легкоплавким компонентом *A*, а потім в ній при підвищенні температури зростає концентрація більш тугоплавкого компоненту *B*.

При прискореному нагріванні однорідного твердого розчину можна його перегріти на відміну від чистих металів вище  $T_1$ . При великих швидкостях нагріву тверді розчини можуть перегріватися до температури рівності вільних енергій рідкого і твердого розчину одного і того ж складу ( $\mu_{ж} = \mu_{ТВ}$ ). При досягненні цієї температури відбувається бездифузійне плавлення. Крива *ав*, що є геометричним місцем точок рівних вільних енергій фаз, що співіснують між лініями ліквідусу і солідусу, буде лінією найбільшої температури, вище якої твердий розчин не можна перегріти.

За аналогією з температурою плавлення однокомпонентних речовин ця крива є межею стійкості гомогенного твердого розчину при великих швидкостях нагріву, що виключають можливість дифузійного перерозподілу концентрацій між фазами. Досягнувши точки рівних вільних енергій, твердий розчин плавиться бездифузійно незалежно від швидкості нагріву від 50 град/с до 15000 град/с. Для сплаву Bi-Sb отримано перегрів над солідусом на 10...100 градусів.

Неоднорідний твердий розчин (з ліквідацією компонентів) плавиться при температурі нерівноважного солідусу (т.3). причому оплавлення починається на ділянках, збагачених легкоплавким компонентом *A*.

### **3.6. Зв'язок характеристик міжатомної взаємодії з процесом плавлення**

Відповідно до уявлень Френкеля Я.І., перехід речовини з твердого стану в рідкий характеризується нестійкістю кристалічної решітки, пов'язаної зі збільшенням об'єму до значення, порівнянного з межею міцності матеріалу при його всебічному розтягуванні. У роботах Мотта і Маккензі плавлення вважається аналогічним процесу зсуву. Опір розриву або зсуву у матеріалів тим вищий, чим міцніше зв'язані атоми між собою в кристалічній решітці. Роль сил зчеплення є найбільш значною при високих температурах, близьких до температури плавлення (солідусу), тому що при цих умовах дефекти кристалічної структури в істотному ступені втрачають свій вплив на міцність кристала.

Мірою сил зчеплення між атомами в кристалі (сумарних сил взаємодії атома з найближчим оточенням) є такі фізичні властивості, які характеризують міцність міжатомних зв'язків в кристалі.

До них відносяться термодинамічні, пружні і термічні константи: теплота сублімації, температура плавлення, стисливість, модулі пружності і зсуву, дебаєвські характеристичні температури, коефіцієнти термічного розширення, середньоквадратичні динамічні зміщення атомів з положення рівноваги.

По суті процес плавлення призводить до руйнування далекого порядку в кристалі.

При цьому першорядну роль грають сили зчеплення і міцність міжатомних зв'язків в кристалах.

Однією з найважливіших характеристик сил зчеплення є характеристична температура Дебая, пов'язана з температурою плавлення співвідношенням:

$$\sqrt{T_{III}} = A(2n^2 + 1)\Theta_D \quad (3.4)$$

де  $A$  - універсальна стала, пов'язана з квантом плавлення,  $n$  - головне квантове число (номер періоду),  $\Theta_D$  - температура Дебая.

Співвідношення ілюструє, що процес плавлення безпосередньо пов'язаний з одного боку з силами зчеплення в кристалічній решітці, а з іншого – з особливостями електронної будови, що визначаються відповідним положенням в Періодичній системі Менделєєва.

Взаємозв'язок процесу плавлення з характеристиками сил зчеплення підтверджується чіткими кореляційними залежностями між коефіцієнтом термічного розширення, енергією активації самодифузії в металі і температурою плавлення.

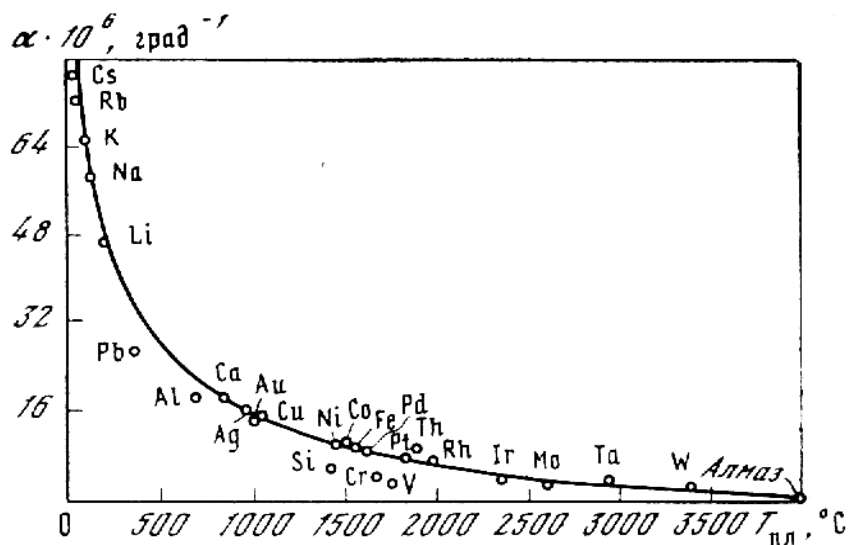


Рис.3.7. Залежність коефіцієнта термічного розширення від температури плавлення металу

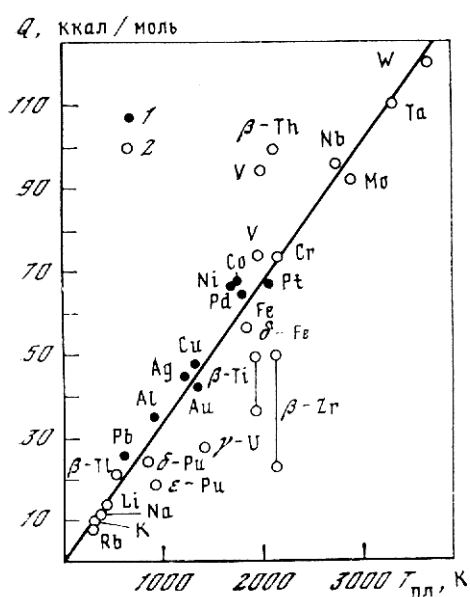


Рис. 3.8. Залежність енергії активації самодифузії в металі від температури плавлення

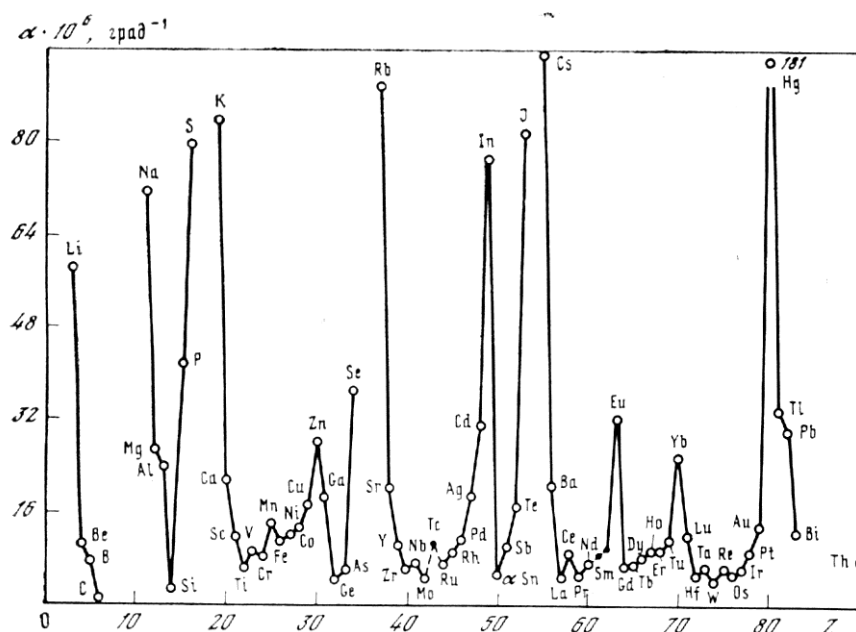


Рис. 3.9. Залежність коефіцієнта термічного розширення від атомного номера

### 3.7. Енергія зв'язку атомів в кристалах простих речовин

Існує чітко виражена періодична залежність характеристик міжатомної взаємодії в кристалах простих речовин від їх положення в періодичній системі. Характеристики міжатомної взаємодії обумовлені особливостями хімічного зв'язку.

Кристали зі слабкими поляризаційними зв'язками мають мінімальні величини сил зчеплення (енергії зв'язку). Низькі значення сил зчеплення характеризують також кристали лужних металів. Максимальні значення енергії зв'язків спостерігаються у речовин IVB підгрупи вуглецю (C, Si, Ge, Pb, Sn), кристали яких відрізняються наявністю жорстких спрямованих зв'язків.

Сили зчеплення між атомами в кристалічних решітках зростають від низьких значень у елементів підгрупи IA до максимальної у елементів підгрупи IVB і потім різко зменшуються при переході до елементів інших підгруп B, досягаючи мінімуму у інертних газів.

Зростання міцності міжатомних зв'язків з наближенням від підгрупи IA до підгрупи IVB пов'язане зі збільшенням вкладу  $p$ -рівнів в  $sp$ -гібридні орбіталі і зміною типу хімічного зв'язку від чисто металевого до чисто ковалентного.



Міцність міжатомного зв'язку зменшується при переході від елементів IVB підгрупи до групи благородних газів. Характер зв'язку змінюється від ковалентно-металевого (у елементів VB підгрупи) до ковалентно-Ван-дер-Ваальсівського (у елементів VIIB підгрупи) і чисто Ван-дер-Ваальсівського (у благородних газів).

Загальна тенденція в зміні сил зчеплення обумовлена послідовними змінами електронних конфігурацій атомів, відповідальних в цілому за характер міжатомної взаємодії.

### 3.8. Ентальпія і характеристики міцності міжатомного зв'язку

Процес накопичення енергії твердими тілами при їх нагріванні характеризується зміною ентальпії, яка відображає зміну в усіх видах енергії даної системи. Оскільки нагрів тіла супроводжується зміною інтенсивності теплового руху атомів (або молекул), акумульована кристалом енергія пов'язана з силами зчеплення між атомами в кристалічній решітці. Існує кореляція між ентальпією і окремими характеристиками міцності міжатомного зв'язку.

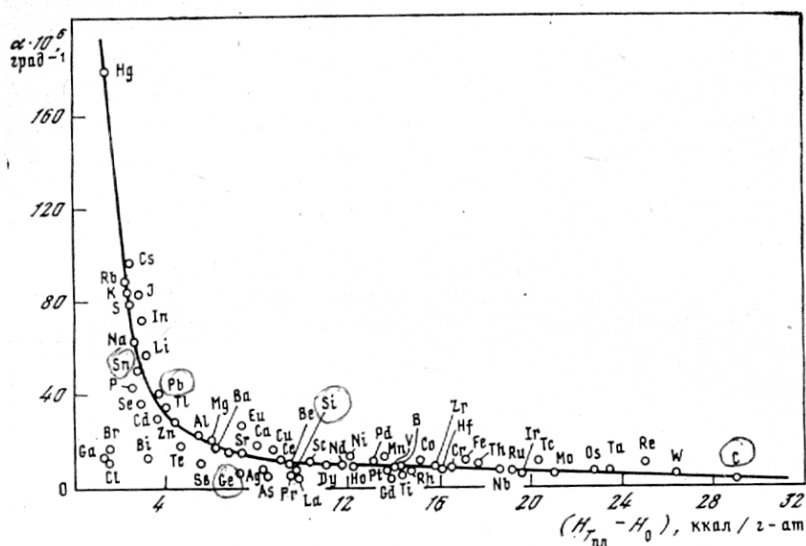


Рис. 3.10. Залежність коефіцієнта термічного розширення від ентальпії при температурі плавлення

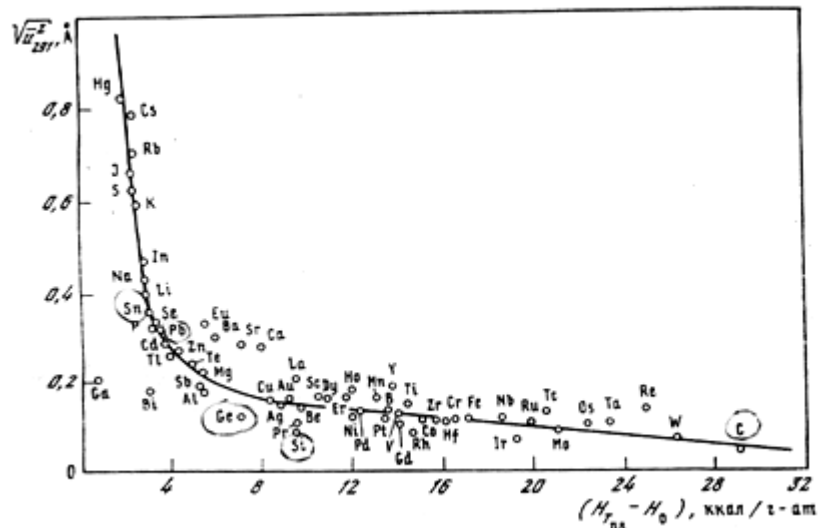


Рис. 3.11. Залежність середньоквадратичних динамічних зміщень атомів від положення рівноваги в кристалічній решітці від ентальпії при температурі плавлення

Залежність характеризується кривою, біля якої групуються практично всі елементи Періодичної системи елементів Менделєєва. На висхідній гілці кривої розташовуються речовини, що відрізняються низькою міцністю міжатомного зв'язку і малими значеннями енергії, що приводить до низької температури плавлення.

Речовини, які характеризуються міцними зв'язками в кристалічній решітці, акумулюють перед плавленням величезну енергію. Отже, характер хімічного зв'язку і величина сил зчеплення в процесі накопичення енергії кристалічної решітки при нагріванні до температури плавлення і в самому процесі плавлення відіграють визначальну роль. У свою чергу, фактором, що визначає величину сил зчеплення атомів і процес енергонакопичення при нагріванні простих тіл є електронні конфігурації атомів.

**Залежність**  $\frac{dT}{dP} = f(Z)$ . Коефіцієнт  $\frac{dT}{dP}$  кривої плавлення, що входить до фундаментального термодинамічного співвідношення Клапейрона – Клаузюса називають баричним коефіцієнтом. Він є однією з найважливіших характеристик процесу плавлення, його величина і знак дають можливість судити про зміни міцності і природи міжатомних зв'язків що відбуваються при цьому. Коефіцієнт  $\frac{dT}{dP}$  в рівній мірі характеризує як кристал, так і розплав,

тобто характеризує зміни в процесі фазового переходу. Рівняння Клапейрона – Клаузіуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_1 - V_2)}$$

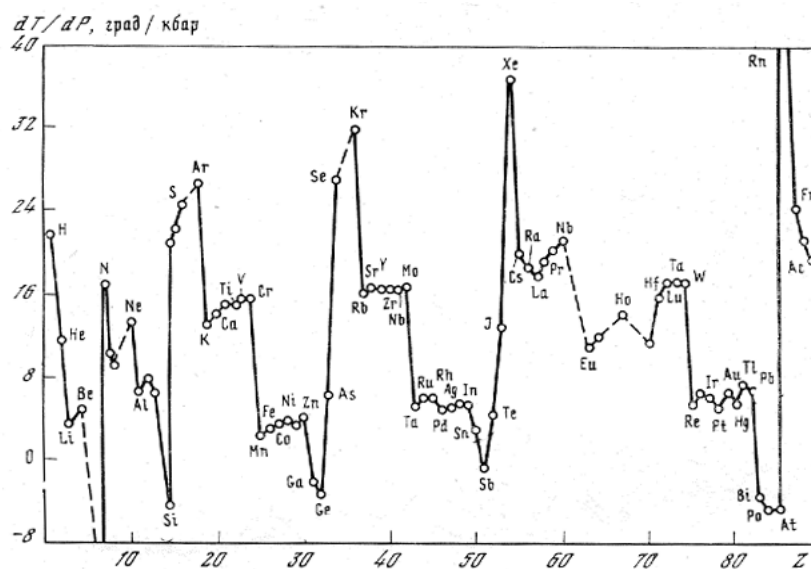


Рис. 3.12. Залежність  $\frac{dT}{dP}$  от Z(порядкового номера в таблиці Менделєєва)

Баричний коефіцієнт  $\frac{dT}{dP} = f(Z)$  визначається характером хімічного зв'язку між атомами в простих тілах. Речовини, що відрізняються нековалентним типом зв'язку в твердому стані і металізуються при переході в рідку фазу, мають від'ємне значення коефіцієнта  $\frac{dT}{dP}$ . Максимально додатне значення  $\frac{dT}{dP}$  спостерігається у інертних газів, кристали яких характеризуються слабкими зв'язками поляризаційного типу.

### 3.9. Залежність теплоти фазового переходу від ентальпії при температурі плавлення простих тіл

Теплота плавлення (випаровування, сублимації) відображає зміну характеру хімічного зв'язку при переході з однієї фази в іншу і характеризує фізико - хімічну природу відповідних фаз.

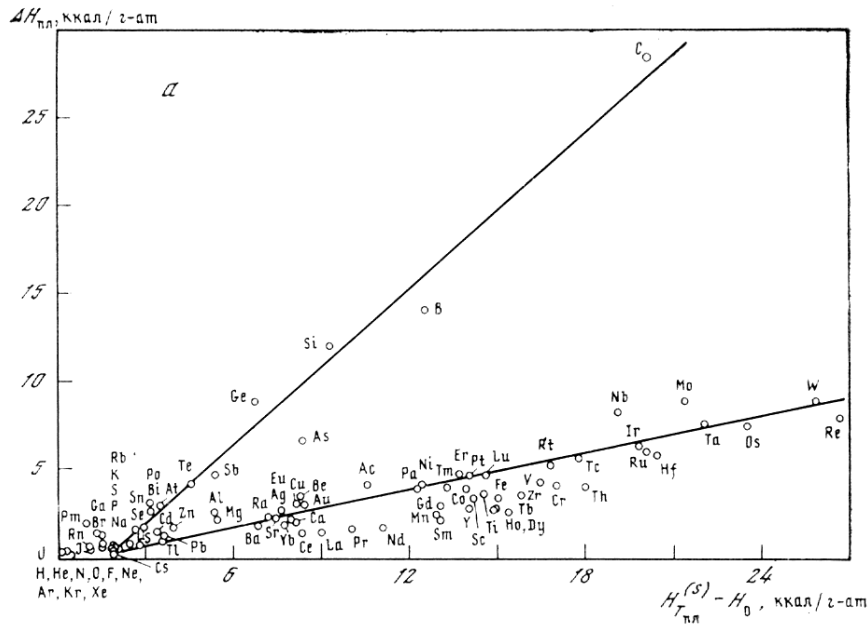


Рис. 3.13. Залежність теплот плавлення від ентальпії кристалів простих тіл при температурі плавлення

Дві гілки залежності  $\Delta H_{\text{пл}} = f(H_{\text{пл}}^{\text{S}} - H_0)$ , на одній розташовуються ковалентні кристали, що металізуються при плавленні, на іншій - метали. Аналіз кривих свідчить, що вирішальну роль при плавленні грають особливості вихідної кристалічної фази.

При плавленні ковалентних або ковалентно-металевих кристалів простих речовин, розташованих на верхній прямій, відбувається руйнування просторової системи ковалентних зв'язків і має місце перехід в металевий стан. При цьому розплави простих тіл за характером хімічного зв'язку в більшості своїй є рідкими металами.

### 3.10. Температура плавлення

Температура плавлення відображає характер зміни сил зчеплення при переході від однієї речовини до іншої. Температура плавлення по суті є мірою міцності міжатомного зв'язку. Висока температура плавлення речовини визначається значними силами зчеплення і високою міцністю міжатомних зв'язків.

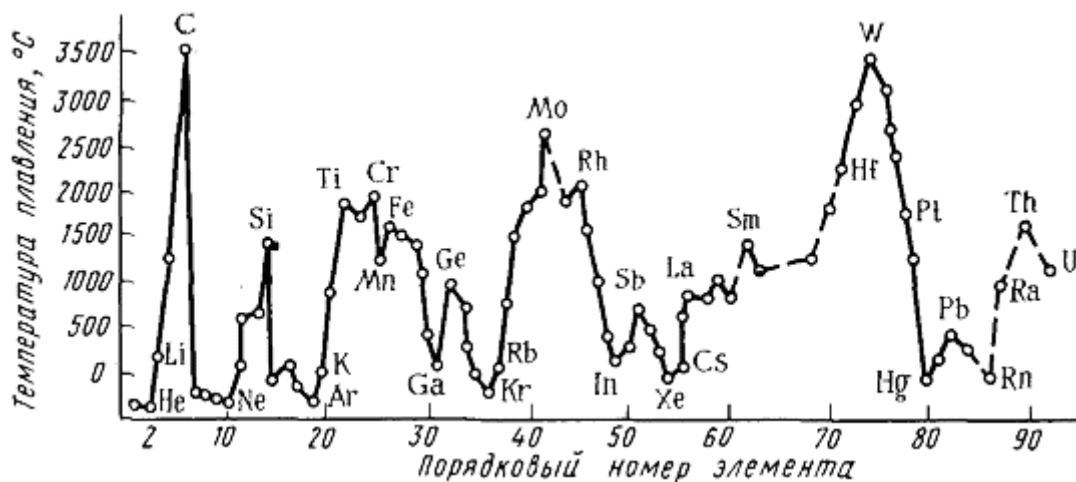


Рис. 3.14. Залежність температури плавлення від порядкового номера елемента

### 3.11. Теплота і ентропія плавлення

C, Si, Ge характеризуються високими значеннями теплот плавлення, що корелює з температурами плавлення. Однак, тугоплавкі метали (W, Mo та ін.) відрізняються набагато меншими значеннями теплоти плавлення. Це пов'язано з тим, що процес руйнування гомеоплярних зв'язків, характерних для речовин IVB підгрупи, пов'язаний з величезними енерговитратами.

$$\Delta H_{пл} = T_{пл} \cdot \Delta S_{пл} \quad (3.5)$$

$\Delta S_{пл}$  – ентропія плавлення, найважливіша термодинамічна характеристика процесу плавлення.  $\Delta S$  – міра неупорядкованості кристала, супроводжуюча плавлення не тільки як зміна конфігурації розташування атомів і коливального спектра, а й змін характеру хімічного зв'язку.

$$\Delta S_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} \quad (3.6)$$

$\Delta S_{пл}$  змінюється періодично по мірі збільшення Z. Ковалентні кристали (C, Si, Ge) відрізняються підвищеними значеннями ентропії плавлення (близько 7 е.о.); напівметали (Ga, Sb, Bi) також мають високі значення ентропії плавлення (близько 5 е.о) і типові метали – близько 2 е.о. Підвищені значення ентропій плавлення вуглецю (алмаза), кремнію і германію обумовлені тим, що

в результаті плавлення відбувається руйнування просторової системи жорстких гомеополярних зв'язків, і речовини переходять в металевий стан. При цьому координаційне число (КЧ) збільшується з 4 приблизно до 6-8, а концентрація вільних електронів зростає майже на чотири порядки.

**Істотний внесок у зміну  $\Delta S_{пл}$  дає колосальна зміна концентрації вільних електронів. Підвищені значення  $\Delta S_{пл}$  миш'яку, сурми, вісмуту також обумовлені зміною концентрації електронів.**

Таким чином, всі речовини, які мають підвищені значення  $\Delta S_{пл}$  змінюють тип хімічного зв'язку при плавленні з ковалентного на металевий.

Всі інші прості речовини мають невисокі значення ентропій плавлення (0,6 ... 3,0 е.о.), що обумовлено відмінностями в спектрах коливань часток у твердій і рідкій фазі, а також пов'язане з концентрацією вакансій.

Незалежно від природи конденсованих речовин в точці фазового переходу при плавленні зникає характерне для кристалічної структури регулярне розташування атомів у всіх трьох вимірах. Спостережуване позиційне розупорядкування описується зміною ентропії плавлення, яка відображає зміну ступеня порядку в системі.

Для різних класів речовин можна виділити коливальну, позиційну і електронну складові ентропії плавлення.

$$\Delta S_{пл} = \Delta S_{ПОЗ} + \Delta S_{КОЛ} + \Delta S_{ЕЛ} \quad (3.7)$$

Залежно від характеру зміни структури ближнього порядку і хімічного зв'язку при плавленні можуть переважати ті чи інші складові. Наприклад, при плавленні С, Si, Ge Ві внесок  $\Delta S_{ЕЛ}$  дуже великий, що і призводить до дуже великих значень  $\Delta S_{пл}$ .

#### 4. СТРУКТУРА РІДИНИ

Газоподібний і твердий кристалічний агрегатні стани речовини мають значні переваги в плані їх опису в порівнянні з рідинами. Для них є наочні моделі будови: ідеальний газ, ідеальний кристал.

В ідеальному газі сили міжмолекулярної взаємодії відсутні, а розташування і рух молекул, суттєво віддалених одна від одної, характеризується повною хаотичністю і неупорядкованістю. В ідеальному кристалі, навпаки, наявність істотних сил тяжіння призводить до їх щільної упаковки і правильному періодичному розташуванню на скільки завгодно великих відстанях.

Дальній порядок - це відмінна риса всіх твердих кристалічних тіл. У будь-якій області даного кристала дальній порядок однаковий. Порушується він лише можливою присутністю в реальних кристалах точкових і протяжних в просторі дефектів.

Для рідин подібна проста картина відсутня. У рідинах енергії взаємодії часток і енергії їх теплового руху близькі за своїми значеннями. При цьому реалізується, з одного боку, досить міцне зчеплення часток, а з іншого - підвищена їх рухливість. Рідини за своїми властивостями займають проміжне положення між газами і твердими тілами.

При температурах, близьких до  $T_{пл}$  ( $T_{кр}$ ), рідини ближче до твердих тіл, ніж до газів. Я.І. Френкель вперше узагальнив експериментальні факти, що стосуються плавлення твердих тіл:

1. При плавленні твердих тіл відносне збільшення об'єму не перевищує 10%. Отже, середні відстані між частками речовини в процесі плавлення практично не змінюються. При випаровуванні вони збільшуються в десятки разів.
2. Прихована теплота плавлення значно менше теплоти випаровування, тобто сили взаємодії між частками відчувають порівняно невелике ослаблення.
3. Теплоємність тіл практично не змінюється при плавленні. Це говорить про збереження характеру теплового руху часток, які здійснюють коливання біля тимчасових положень рівноваги. Отримавши в результаті взаємодії з сусідами додаткову енергію, частка

стрибкоподібно змінює свою позицію. У рідині частота таких стрибків значно вища, ніж в твердому тілі. На відміну від кристалічного тіла положення рівноваги часток рідини, що коливаються, не залишаються строго фіксованими в просторі. Вони здатні здійснювати дрейф разом з оточуючими їх сусідами.

4. При досить малому часі впливу рідина проявляє пружні властивості, виявляючи навіть подобу крихкості. У той же час тверді тіла мають плинність, хоча і дуже малу. Наприклад, пластичне течіння металу при обробці тиском.
5. Рентгеноструктурний аналіз показує, що при температурах, що не перевищують  $T_{пл}$ , розташування часток в рідині не є неупорядкованим, а вельми схоже з існуючим в твердому кристалічному тілі. Рентгенограми рідин схожі з рентгенограмами мікрокристалічних твердих тіл, які складаються з кристаликів з лінійними розмірами  $10^{-7}$  см, різним чином орієнтованих один щодо одного. Миттєве розташування часток в рідині нагадує розташування атомів в подібному твердому тілі. На відміну від кристалічних тіл, які мають дальній порядок, основною характеристикою структури рідини є ближній порядок. Ближній порядок - це дані про відстані між атомами і кількість сусідів, що оточують кожен атом (координаційне число). Періодичність в розташуванні атомів рідини, властива даному типу ближнього порядку, поширюється на обмежене число міжатомних відстаней. По мірі віддалення від будь-якого атома, обраного за початок відліку, відхилення від існуючого поблизу нього ближнього порядку зростають, що призводить до зникнення на великих відстанях періодичності в розташуванні часток.

#### **4.1. Моделі будови рідини**

Першою вдалою спробою наочного фізичного опису структури рідин є сіботаксічна модель, створена в 20 р.р. ХХ ст.



Основні положення сіботаксічної моделі виникли і утвердилися завдяки рентгенівським дослідженням рідини, проведеним Г. Стюартом, В.І. Даниловим і узагальненим Я.І. Френкелем.

Сіботаксісами (от греч. Сіботакс – ковчег) Г. Стюарт назвав області з певним типом просторової впорядкованості часток. Пізніше з'явився аналогічний за змістом термін «кластер» (от англ. Cluster – рій, гроно). Застосовують також терміни «комплекс», «мікроугруповання», «область локального порядку», «квазікристал», «квант структури» і т.д.

Внаслідок інтенсивного теплового руху часток «сіботаксіси» не мають різко виражених меж. Переважна орієнтація молекул (атомів) в їх серцевині безперервно змінюється неупорядкованим розташуванням в сусідньому мікрооб'ємі. Крім того, самі сіботаксічні області нестійкі. Час їх існування залежить від складу і температури. У однокомпонентної простої рідини вони характеризуються високою динамічністю, руйнуючись в одному і виникаючи в іншому місці.

Ця картина добре узгоджується з уявленнями Я.І. Френкеля про дірковому будові рідини. За думки Френкеля дірка – це розширений проміжок, який не має ні певних розмірів, ні форми, і здатний спонтанно виникати, розширюватися, стискатися і знову зникати, а також переміщатися шляхом закриття в одному місці і виникнення в сусідньому.

Термін «сіботаксіс» і йому подібні іноді ототожнюються з поняттям флуктуацій – випадкових відхилень статистичних величин (густини, концентрації) від їх середніх значень. У багатоконпонентної рідини сіботаксіс - це відносно стійке утворення з більш сильними внутрішніми зв'язками в порівнянні з зовнішніми. Час існування ( $\tau$ ) атомного угруповання залежить перш за все від енергії міжатомних зв'язків в ньому. Якісне порівняння величин  $\tau$  угруповань різного складу може бути виконано за допомогою класичного співвідношення Я.І. Френкеля для часу життя атома в даному оточенні:

$$\tau = \tau_0 \exp(\varepsilon/kT), \quad \tau = 10^{-11} \text{ c}, \quad (4.1)$$

де  $\tau_0$  – період коливань атома,  $\tau_0 = 10^{-12} \dots 10^{-13} \text{ c}$ .

$\varepsilon$  – енергія міжатомного зв'язку.

Сіботаксіс, навіть вельми стійкий в часі, характеризує структуру самої рідини і не може бути кваліфікований як інша фаза. У цьому його суттєва відмінність від мікрокристаліту. Сіботаксіс не має фізичної поверхні розділу, при переході через яку параметри стану і властивості змінювалися б стрибкоподібно. Можливий перехід однієї координації атомів в іншу (розпад сіботаксіса) не пов'язаний зі строго визначеними параметрами стану, носить безперервний характер, чим і відрізняється від класичного фазового переходу. Таким чином, рідина, що складається з сіботаксісів, є гомогенною однофазною системою. Сіботаксічна модель – модель мікронеоднорідної будови розплаву.

Кількісною характеристикою впорядкованості структури є парна функція розподілу атомів  $g(r)$ :

$$U \approx r^2 \cdot g(r) \quad (4.2)$$

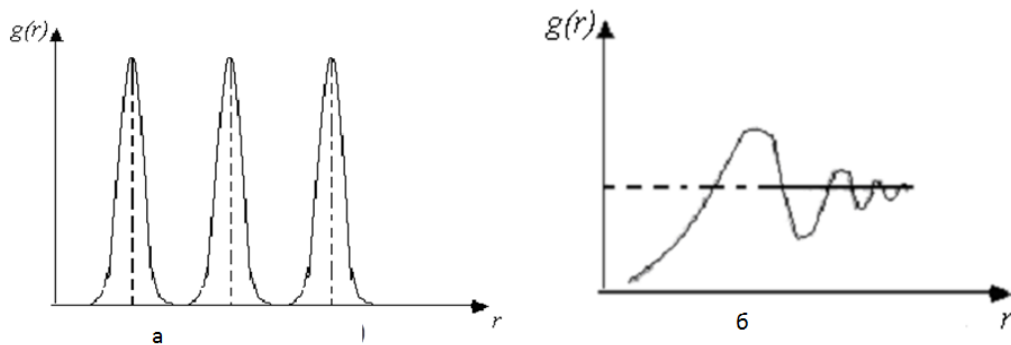


Рис. 4.1. Парна функція розподілу атомів  
а – для кристала, б – для рідини

На рисунку 4.1,а піки відповідають вузлам решітки, а форма кривих поблизу піків є гауссівською, тобто атом не покоїться точно в вузлі решітки, а рухається навкруги цього вузла. Для кристала  $g(r)$  залежить не тільки від абсолютного значення вектора  $(r)$ , а й від його напрямку.

У рідини парна функція розподілу ізотропна (але залежить від відстані). Щільність розподілу атомів  $g(r)$  коливається навколо середньої щільності і на досить великих відстанях стає рівною середньому значенню щільності. За допомогою парної функції розподілу можна розрахувати потенційну енергію взаємодії молекул.

## 4.2. Класифікація рідин

Рідини так само, як і тверді тіла, можуть бути розділені на класи, приналежність до яких визначається переважанням того чи іншого типу хімічного зв'язку. Існує чотири класи рідини:

1. Рідкі метали.
2. Рідкі напівпровідники.
3. Іонні рідини.
4. Рідкі діелектрики.

## 4.3. Рідкі кристали

У ряді випадків в рідині спостерігається дальній порядок. Це так званий рідкокристалічний або мезоморфний стан. Структурні властивості рідких кристалів є проміжними між властивостями твердого кристала і рідини («мезофаза» – проміжна фаза). У твердих кристалах спостерігається дальній порядок за всіма трьома напрямками, в звичайних (аморфних) рідинах дальній порядок відсутній, а в рідких кристалах має місце одноосний дальній порядок. Впорядковане розташування молекул в рідких кристалах спостерігається лише за одним напрямком, а по двом іншим перпендикулярним напрямкам далекого порядку немає.

Структура, відповідна рідким кристалам, виникає в органічних речовинах, молекули яких мають ниткоподібну витягнуту форму (без розгалужень) або ж форму плоских пластин.

У таких рідинах спостерігаються як області аморфної рідини, де виявляється лише ближній порядок в орієнтації ниткоподібних молекул, так і області рідких кристалів, де має місце одноосний дальній порядок. Дослідження показали, що кожна двохста складна органічна речовина утворює рідкі кристали. В даний час вивчено більше 3000 речовин, що утворюють рідкі кристали.

Розрізняють два основних типи рідких кристалів: «нематички» і «смектики». Нематички, або нематичні кристали (від грец. «нема» – нитка). Під мікроскопом в препаратах речовин в нематичному стані видно тонкі рухливі

нитки. У нематичних рідких кристалах впорядкованість орієнтації полягає в тому, що в певному обсязі, відповідному одному «кристалічному зерну», поздовжні осі всіх молекул паралельні.



Рис. 4.2. Схема розташування молекул в нематичних кристалах

Поздовжні осі всіх молекул розташовані вертикально, будь-який інший дальній порядок відсутній.

Структура смектичних рідких кристалів, виявлених у милоподібних речовин, ще більш своєрідна. «Смектичний» від слова «смегма» – мило. Молекули розташовані шарами.

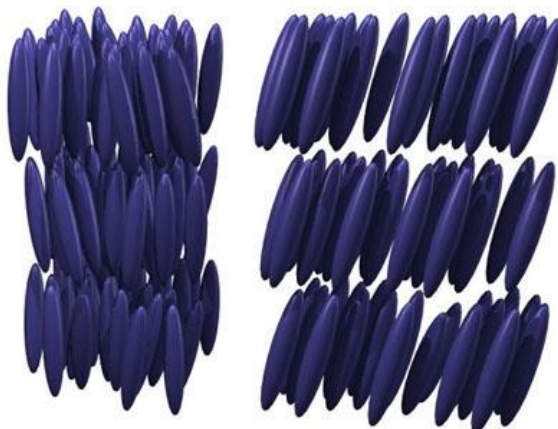


Рис. 4.3. Схематичне зображення рідкого кристала в смектичній фазі

Розчинене у воді мило утворює смектичні рідкі кристали. Молекула мила має форму палички (довжина  $30...40 \cdot 10^{-10}$  м, діаметр  $4 \cdot 10^{-10}$  м) і має властивості електричного диполя. Та частина молекули, де проявляється негативний заряд, тяжіє до молекул води. Це і є причиною впорядкованої орієнтації молекул мила

по відношенню до води. Мильний розчин складається з великого числа подвійних шарів молекул мила, розділених шаром води.

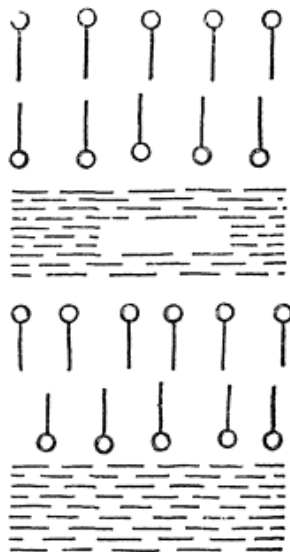


Рис. 4.4. Схема мильного розчину

Нематичний і смектичний типи рідких кристалів розрізняються не тільки за даними рентгеноструктурного аналізу, але і при спостереженні в поляризаційний мікроскоп.

Рідкі кристали існують в певному інтервалі температур, різному для різних речовин. Для деяких речовин цей інтервал становить 30, для інших – 100...120<sup>0</sup>С.

Деякі речовини мають декілька рідкокристалічних фаз. При нагріванні вони перетворюються в звичайну рідину, при охолодженні – в тверді кристали.

Перехід з рідкокристалічного стану в стан звичайної (аморфної) рідини супроводжується тепловим ефектом і зміною питомого об'єму, тобто є фазовим переходом.

Рідкі кристали, які отримують шляхом нагрівання твердої речовини або в процесі охолодження ізотропної рідини називають термотропними рідкими кристалами. Рідкі кристали, одержувані розчиненням твердих кристалів в певних розчинниках, називають ліотропними.

Рідкі кристали, маючи впорядковану орієнтацію молекул, характеризуються анізотропією фізичних властивостей: в'язкості, поверхневого натягу, електропровідності, магнітних і діелектричних властивостей, швидкості росту, показника заломлення.

Межа розділу двох фаз (аморфної і кристалічної) не є строго стабільною, а досить легко переміщується.

Багато речовин в рідкокристалічному стані знаходять широке застосування: перетворювачі інфрачервоного зображення у видиме на основі рідких кристалів, поляроїди і т.д.

Рідкі кристали широко використовують в медицині, біології (вони грають важливу роль в процесах обміну живого організму, речовина, що несе код спадкової інформації – ДНК – має рідкокристалічну структуру, мозок являє собою складну рідкокристалічну структуру).

#### 4.4. Прості рідини

Сучасні строгі теорії будови рідин розроблені для простих рідин. До простих рідин відносять зріджені благородні гази з ненаправленими і ненасиченими Ван-дер-Ваальсівськими силами взаємодії та чисті розплавлені метали. Міжчастковий зв'язок в рідких металах здійснюється колективізованими валентними електронами металевих атомів. Металевий зв'язок, як і Ван-дер-Ваальсівський, ненасичений і ненаправлений.

#### 4.5. Метод корелятивних функцій (метод молекулярних функцій розподілу)

Імовірність знаходження частки в будь-якій точці займаного рідкого обсягу в даний момент часу залежить від положення всіх інших часток. Ця імовірнісна залежність між взаємним розташуванням молекул, тобто кореляція в їх взаємному розташуванні, кількісно характеризується корелятивними функціями розподілу.

Якщо розглядати при постійній температурі рівноважну систему з  $N$  часток і вибрати всередині неї довільну групу з  $S$  часток ( $S = 1, 2, 3 \dots$ ), то ймовірність  $dW(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S)$  виявити частки цієї групи відповідно в малих об'ємах  $(d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_S)$  поблизу точок  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S$  ( $\vec{r}_R, \vec{r}_R^1, \vec{r}_R^2, \vec{r}_R^3$  – сукупність декартових

координат R-ої частки) при довільних положеннях всіх інших часток системи дорівнює

$$dW(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S) = F_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S) \frac{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_S}{V_S},$$

де  $V$  – об'єм, займаний групою з  $S$  часток;

$dW(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S)$  – ймовірність;

$F_S$  – щільність ймовірностей;

$S=1, 2, 3 \dots$

$d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_S$  – малі об'єми поблизу точок  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S$ .

Молекулярними функціями розподілу називають відповідні цієї ймовірності  $dW(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S)$  щільності ймовірностей  $F_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S)$ .

Для системи незалежних одна від одної часток, що не взаємодіють:

$$F_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S) = F_1 r_i \quad (1 \leq i \leq S). \quad (4.4)$$

Різниця  $F_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S) - F_1 r_i \quad (1 \leq i \leq S)$  при  $S=2, 3 \dots$  характеризують кореляцію в положенні часток усередині системи і служать мірою впорядкованості в розподілі часток по положенням.

При збільшенні відстані між частками для газу або рідин (з хаотичним розподілом часток) величина цих різниць прямує до нуля.

#### 4.6. Функція радіального розподілу

У разі однорідної ізотропної одноатомної рідини, що знаходиться в стані спокою,  $F_1(\vec{r}) = 1$ , оскільки в цьому випадку всі положення частки рівноймовірні. У такій рідині розподіл часток в околиці будь-якої довільно обраної частки буде сферично симетричним. Тому бінарна корелятивна функція в цьому випадку буде залежати тільки від одного параметра – відстані між частками:

$$F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(r). \quad (4.5)$$

Функція  $g(r)$  називається радіальною функцією атомного розподілу і може бути знайдена експериментально методами рентгено- та нейтронографії. Вона визначає ймовірність  $dW(r)$  виявлення будь-якої частки в сферичному шарі товщиною  $dr$  на відстані  $r$  від деякої іншої фіксованої частки, центр якої обраний за початок координат:

$$dW(r) = g(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V}, \quad (4.6)$$

де  $V$  – об’єм системи.

Нижче наведено характеристику  $\rho(r)$  радіальної щільності  $\rho_r$  в кристалі золота при температурі вище  $0K$ .

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0, \quad (4.7)$$

де  $\rho_0$  – середнє число часток в одиниці об’єму.

Відстань від початку координат до вершин трикутників відповідає радіусам координаційних сфер.

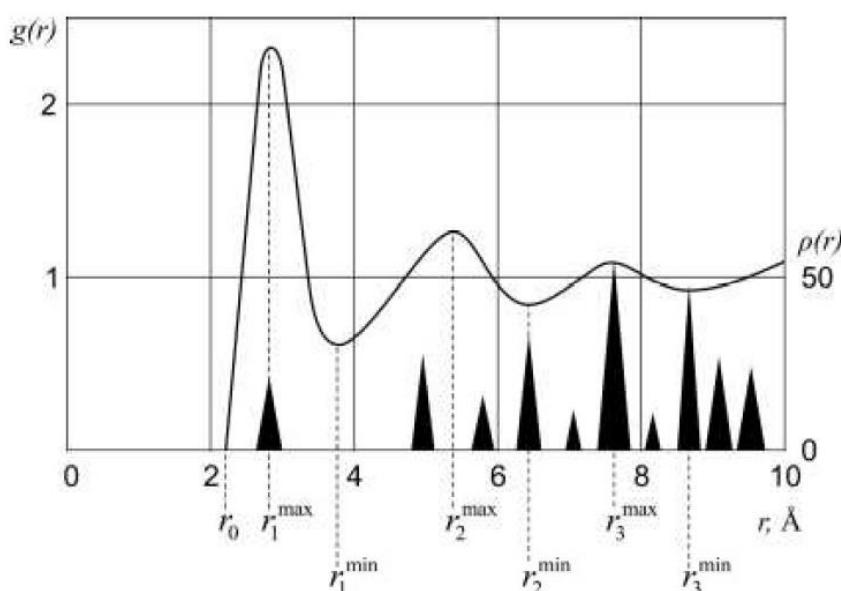


Рис.4.5. Функція радіального розподілу часток в рідкому золоті при  $1100^{\circ}C$  і функція розподілу щільності  $\rho(r)$  золота в твердому стані



На відстанях, більших за  $10^{-10}$  ймовірність зустріти частку однакова і дорівнює одиниці. В області  $0 \dots 10^{-10}$ м  $g(r)$  осцилює біля значення  $g(r) = 1$  і має кілька (не більш 4) мінімумів і максимумів.

Найбільш часто виділяється перший максимум функції  $g(r)$ , другий і третій максимуми виражені слабше. Ймовірність виявити частку на відстанях, близьких до  $r_1^{\max}, r_2^{\max}, r_3^{\max}$  більша, ніж на відстанях  $r_1^{\min}, r_2^{\min}, r_3^{\min}$ .

Той факт, що деякі міжатомні відстані поблизу центральної частки реалізуються більш часто, а інші рідше, говорить про існування деякої впорядкованості в розташуванні атомів рідини. Це характерне для розташування часток в рідинах явище і отримало назву «ближнього порядку».

Золото в кристалічному стані має ГЦК решітку, в рідкому золоті положення центрів атомів знаходяться не на фіксованій відстані від початку координат, а розкидані в просторі. Число найближчих сусідів по відношенню до центрального називають координаційним числом, а сферу, проведену через центри найближчих сусідів – першою координаційною сферою.

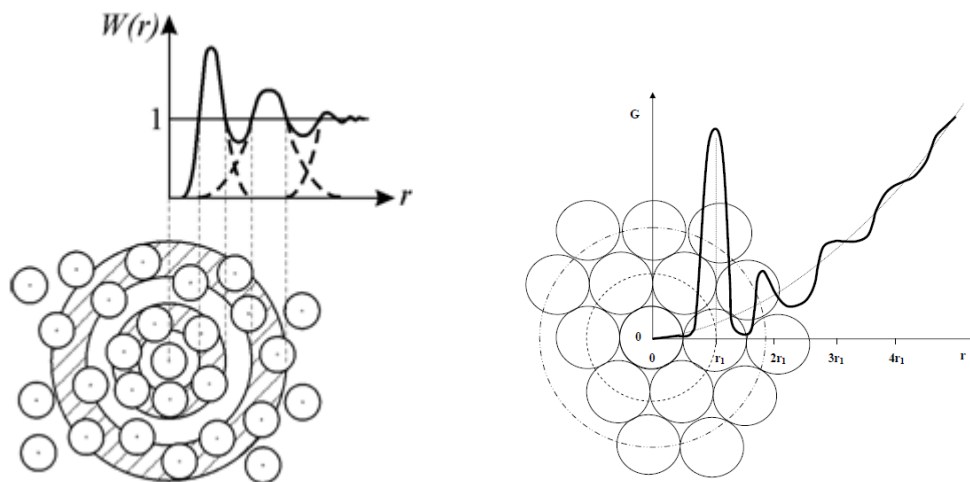


Рис. 4.6. Функція радіального розподілу і характер розташування атомів в рідині

Атоми рідини не утворюють строго періодичної структури, і характер функції  $g(r)$  говорить лише про те, що більшу частину часу перебувають поблизу відстаней  $r_1^{\max}, r_2^{\max}, r_3^{\max}$ , а в даний момент часу розкидані поблизу цих відстаней.

Порівняння функцій розподілу рідкого і кристалічного стану показує, що функції мають деяку схожість і відмінності принципового характеру.

Подібності:

1. Обидві функції мають екстремуми.
2. Для речовин, що мають в твердому стані щільноупаковану структуру, відстань до  $r_1^{\max}$  приблизно збігається з радіусом першої координаційної сфери кристала. Це говорить про те, що в рідині найбільш часто реалізується відстань між атомами приблизно рівна відстані між найближчими сусідами в кристалі.

Відмінності:

1. У кристалі всі максимуми функції радіального розподілу  $g(r)$  чітко виділяються і відокремлені один від одного проміжками, де  $g(r) = 0$ .
2. У рідинах жоден з мінімумів функції  $g(r)$  не доходить до нуля, тобто для часток рідини існує певна відмінна від нуля ймовірність опинитися на будь-якій більшій  $r_0$  відстані від обраної центральної частки.

Перший максимум функції радіального розподілу рідини асиметричний і його права частина більш полого, ніж ліва.

Особливості функції  $g(r)$  свідчать про інтенсивне теплове переміщення атомів, безперервну зміну сусідів центрального атома і переходи (трансляції) атомів з одного координаційного шару в сусідній.

Вони говорять також про відсутність дальнього порядку в рідинах.

## 5. СТРУКТУРА РІДКИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

У рідких металах і їх сплавах формується мікронеоднорідна структура у вигляді мікрообластей з неоднаковим ближнім порядком. В чистих металах однією з упаковок, як правило, є пакування типу вихідної кристалічної решітки. Частка областей з тією чи іншою конфігурацією атомів визначається індивідуальними особливостями металу і його температурою.

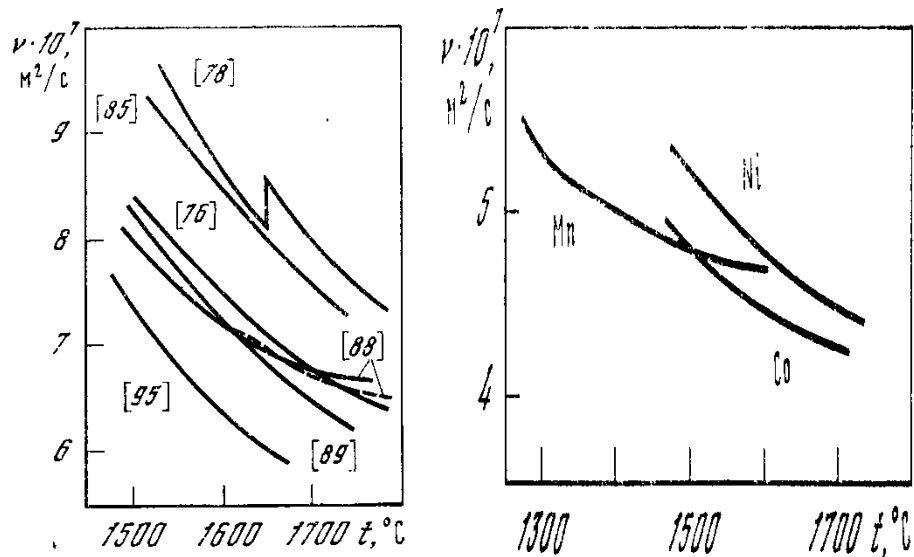
У разі двокомпонентних сплавів з евтектичною рівновагою, реалізується квазіевтектична структура, яка може зберігатися при перегрівках на 200...300°C.

В розплавлених інтерметалевих сполуках поблизу температури плавлення зазвичай спостерігається часткове збереження упаковки типу кристалічної решітки. Рідкі сплави складу, що відповідає твердим розчинам, також можуть мати складну мікронеоднорідну структуру: спостерігаються мікрообласті з координацією атомів, подібною вихідній кристалічній упаковці.

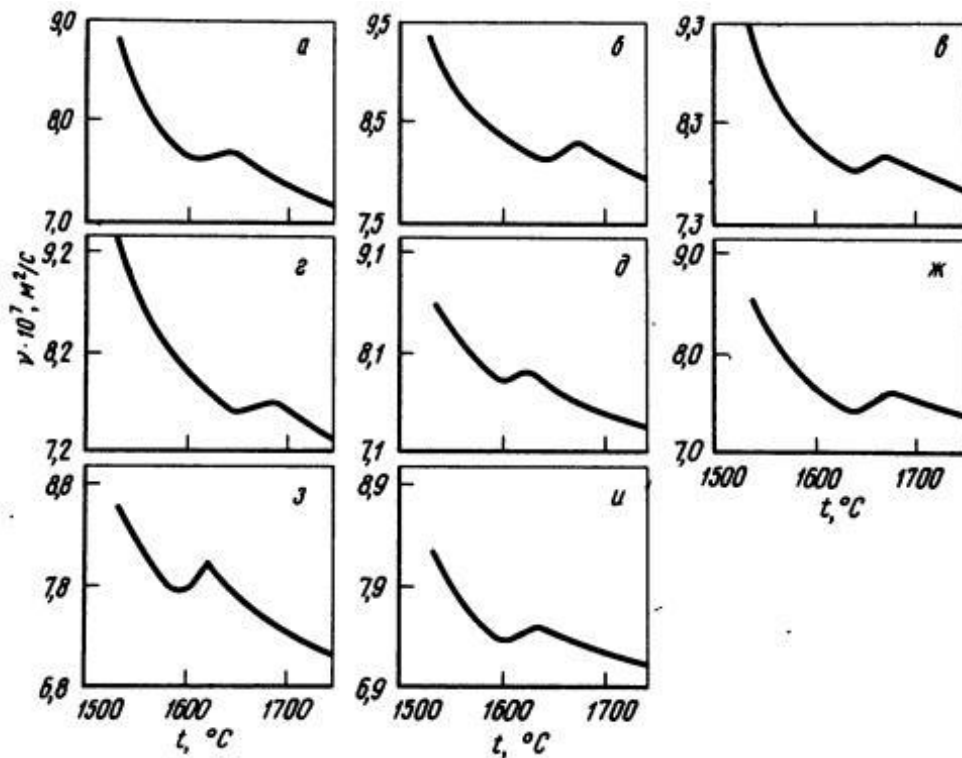
З приводу структури рідкого заліза, основного компонента сталей, відомо, що в розплавах заліза одночасно існують угруповання атомів з різним типом упаковки, подібним ОЦК і більш щільноупакованим структурам. Радіус упорядкованих областей становить 20...21Å. Структура рідкого заліза залежить як від температури, так і від часу перебування зразка в рідкому стані при цій температурі. В інтервалі 1600...1650°C його структура істотно змінюється. Структурний стан розплаву Fe є порівняно стабільним лише при 1750°C. При менших температурах (особливо близько 1650°C) спостерігається зміна атомного розподілу з часом витримки зразка при даній температурі. Причому витримки, протягом яких спостерігалися ці зміни, доходили до 10...20 годин.

### 5.1. Властивості рідких металів і структурні перетворення в розплавах

Найбільш цікавою властивістю рідких металів і сплавів є в'язкість. В'язкість рідкого Fe і інших металів з підвищенням температури знижується.



1



2

Рис. 5.1. Політерми в'язкості: 1 – рідких заліза, нікелю, кобальту, марганцю; 2 – вплив легуючих елементів у кількості 1%ат.: а – Fe, б–Fe-W, в– Fe-Mo, г– Fe-Cr, д–Fe-Nb, ж–Fe-V, з– Fe-Ni, и–Fe-Co

На політермі в'язкості Fe виявлено перегин або відхилення від звичайної експоненційної залежності в інтервалі температур 1580...1640°C:

$$V = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (5.1)$$

де  $A$  – стала;

$E$  – енергія активації в'язкого течіння;  $E \approx 40 \cdot 10^6 \dots 60 \cdot 10^6$  Дж/(кг\*ат)

$R$  – стала Больцмана;

$T$  – температура.

Перегин на кривих в'язкості названий аномалією.

Температура проявлення аномалії залежить від концентрації кисню.

При підвищенні концентрації кисню від 0,0008 до 0,006 мас.% ця температура зменшується з  $1630^\circ\text{C}$  до  $1600^\circ\text{C}$ . Додаток 1% Mn або Ni знижує температуру прояви аномалії на  $65 \dots 70^\circ$ , а 1ат% C – на  $35^\circ$ .

Щільність  $d$  рідких металів (Fe, Co, Ni, Mn) з підвищенням температури знижується за лінійним законом.

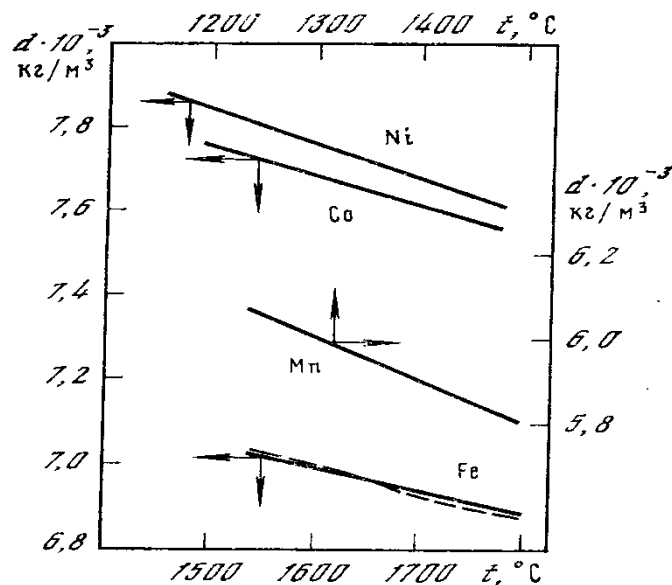


Рис. 5.2. Політерми щільності рідких металів (Fe, Co, Ni, Mn) в залежності від температури

Питомий електроопір  $\rho$  як твердих, так і рідких Fe, Co, Ni, Mn з підвищенням температури зростає. При плавленні відбувається стрибкоподібне зростання  $\rho$ . На залежності  $\rho(t)$  заліза виявлений перегин при  $1650^\circ\text{C}$ .

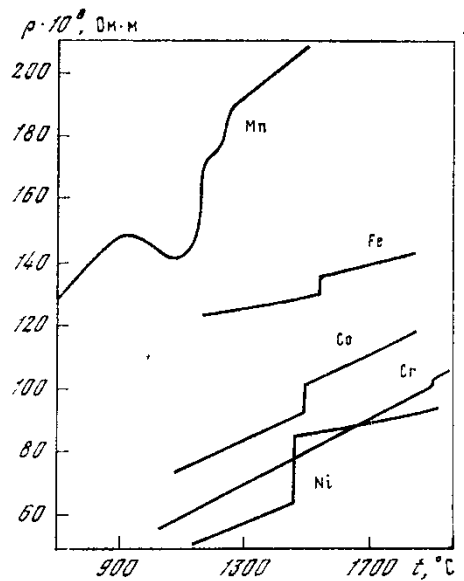


Рис. 5.3. Залежність питомого електроопору перехідних металів від температури

У розплаві Fe при температурах 1630...1650°C реалізується структурне перетворення, яке полягає в спонтанному стрибкоподібному збільшенні міжатомних відстаней на 1,5...2,0%. Деякі дослідники припускають наявність змін в координації атомів, наприклад, по типу ОЦК-ГЦК.

Рідкі Fe, Co, Ni поблизу температур кристалізації мають ближній порядок, що за формальними ознаками найкраще відповідає ОЦК упаковці. При цьому допускається формування в розплаві мікрогруповань типу ГЦК, ГЦУ. Впорядковані області за розрахунками дорівнюють 10 і більше координаційним сферам і досягають розмірів близько 20Å.

При дослідженні технічного заліза, сталей і сплавів на основі Ni, Al, Ti також виявлені різноманітні аномалії на політермах властивостей розплавів. Сильний вплив на положення і величину аномалій надає спосіб виплавки і вся передісторія зразка.

**Таким чином, в реальних розплавах чистих зразків заліза має місце стрибкоподібна зміна структури і властивостей.**

При нагріванні від кімнатної температури до температури плавлення у Al спостерігається монотонна зміна властивостей. Перехід з твердого стану в рідкий супроводжується типовою для металів стрибкоподібною зміною фізичних характеристик. При плавленні структура ближнього порядку

алюмінію зберігається, незначно розпушуючись; координаційне число за даними В.І. Данилова становить 11.

Ряд авторів (Кисунько В.З., Баум Б.А.) фіксують відхилення від монотонності температурної залежності структурно-чутливих характеристик розплаву алюмінію: в'язкості, швидкості окислення, електроопору і т.д. Стрибкоподібна зміна властивостей пов'язана, ймовірно, з перебудовою атомної структури розплаву. На підставі даних рентгенографічних досліджень висловлено припущення, що в інтервалі 800 ... 880°C в розплаві алюмінію присутні угруповання з ОЦК структурою, при температурах, близьких до  $T_{пл}$  680°C – з ГЦК.

Трансформація ОЦК ↔ ГЦК структур відбувається при 800°C. Ці результати трактуються з позицій поліморфізму алюмінію в рідкому стані і структурних переходів в розплаві при температурі приблизно на 150°C вище  $T_{пл}$ .

Газоподібні домішки, кисень і водень, істотно впливають на перетворення в рідкому стані.

## 5.2. Нерівноважний стан розплавів

Властивості розплавів є відображенням їх будови. Оскільки нестабільні значення властивостей при відсутності сильних впливів на розплав (теплових, механічних і т.п.) зберігаються досить тривалий час, то нерівноважна структура ближнього порядку, що визначає їх, існує цей же самий час.

В стадії приготування будь-якого рідкого сплаву навіть після розплавлення всіх компонентів і виникнення однофазної, макроскопічно однорідної рідини, в ній продовжує здійснюватися перехід від різних типів ближнього порядку компонентів шихти до іншої, більш однорідної для сплаву, що формується, атомної структури. При цьому змінюється як характер міжчасткових взаємодій, так і «атомної сегрегації». Будь-яка зміна зовнішніх умов (наприклад, температури) супроводжується зміною структури ближнього порядку (міжатомних відстаней, координаційних чисел, геометрії розташування атомів, розмірів впорядкованих комплексів).

Мікроскопічні характеристики стану системи змінюються значно повільніше, ніж зовнішні умови. Нестабільні нерівноважні стани металевих розплавів виявляються досить стійкими.

Таким чином, розплави крім мікронеоднорідності тривалий час зберігають нерівноважні стани структури, що в свою чергу призводить до нестабільності властивостей. Іншими словами, в рідких сплавах однакового складу при одних і тих же умовах параметри ближнього порядку можуть бути істотно різними.

### 5.3. Зв'язок між властивостями рідких і твердих сплавів

Між властивостями рідких сплавів і механічними характеристиками твердого металу (сплаву), що утворюється, існує зв'язок.

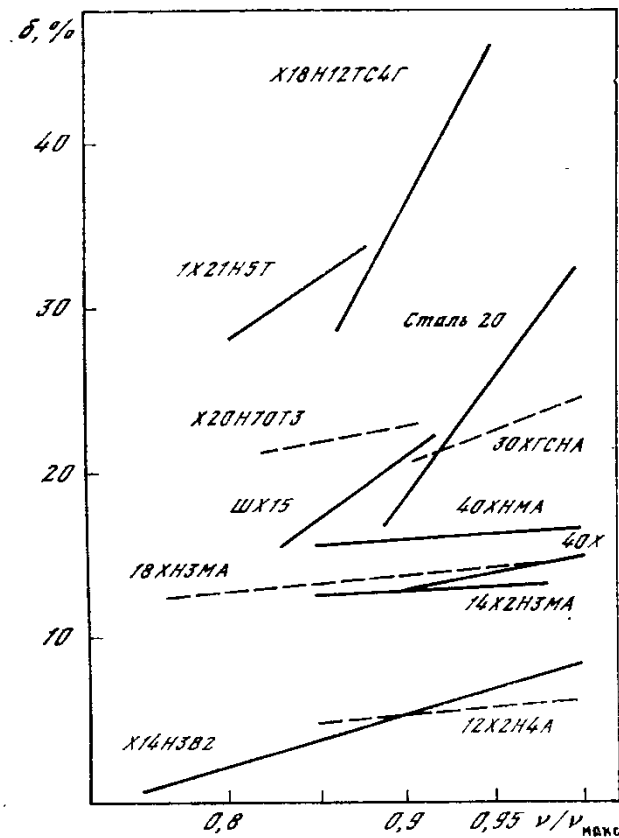


Рис. 5.4. Залежність відносного подовження твердих зразків  $\delta$  від величини відносної в'язкості



Зразки, що мають в розплавленому стані більшу в'язкість, мають кращі пластичні властивості. Відомо, що для сталей при нагріванні і охолодженні спостерігається гістерезис в'язкості розплаву.

Максимальне підвищення властивостей, особливо відносного подовження  $\delta$  і відносного звуження  $\psi$ , спостерігається в тих випадках, коли в результаті високотемпературної обробки сталей в рідкому стані усувається гістерезис в'язкості розплавів. У разі, коли обрані виробничі режими обробки розплаву можуть призвести не до повного усунення гістерезису в'язкості, а лише до його зменшення, підвищення властивостей ( $\sigma_{0.2}$ , тривалої міцності при  $750^\circ\text{C}$ ) виявляється меншим і в значній мірі залежить від величини гістерезису. Одним з простих і досить ефективних способів впливу на рідкий метал є витримка при високій температурі. Вона призводить до стабілізації властивостей розплаву (в'язкість зростає) і механічних характеристик твердого металу.  $\sigma_{0.2}, \delta, \psi$  та ін. підвищуються. Зв'язок властивостей рідкого і твердого сплавів обумовлений нерівноважністю розплаву перед кристалізацією.

Зміна в часі структури розплаву впливає на окремі його властивості. Кристалізація з різних станів нерівноважного розплаву призводить до формування різних властивостей твердого металу.

#### **5.4. Вплив будови розплаву на процес кристалізації**

У процесі кристалізації злитка формується два типи дефектів:

1. Макродефекти, вони не пов'язані зі структурою розплаву. До них відносяться зональна ізоляція, виділення надлишкових фаз по межах зерен, неметалеві включення, тріщини, завороти, корки, плівки, «світлі плями». Утворення макродефектів викликане умовами тепловідведення.

2. Мікродефекти, або дефекти кристалічної будови: точкові дефекти (вакансії, домішкові, дислоковані атоми), лінійні (дислокації, розорієнтування блоків). Мікродефекти визначаються будовою розплаву.

Дефектність твердого металу є лінійною функцією швидкості кристалізації і ентропії, значення якої визначається структурою розплаву. Зміна ентропії при постійній швидкості кристалізації викликає зміну дефектності кристала, тобто структура розплаву, впливаючи на механізм кристалізації,

визначає і дефектність кристалу. Більш мікронеоднорідний нерівноважний розплав породжує і найбільш дефектні кристали.

### **5.5. Нові промислові процеси і неоднорідність литого металу**

У зв'язку з необхідністю отримання сталі підвищеної якості широкий розвиток отримали процеси переплаву: ШП, ВДП, ПФП – ЛП, ПДП переплави, а також процеси позапічної обробки рідкої сталі синтетичним шлаком, вакуумуванням, продувкою інертними газами, вібраційними методами.

В результаті додаткових впливів на готову рідку сталь (теплових, механічних, хімічних) змінюються її властивості. Підвищується кінематична в'язкість, щільність, поверхневий натяг, технологічна рідинотекучість. Відповідно, поліпшуються пластичні та інші службові характеристики твердого металу.

У процесах переплаву і позаагрегатної обробки істотну роль відіграють перегрів металу і його перемішування. Метал після переплавки (як в осях дендритів, так і в міжосних ділянках) характеризується підвищеною щільністю, більш рівномірним розподілом і меншою щільністю точкових і лінійних дефектів, більш високими значеннями модуля пружності. Дендритна ліквідація в такому металі виражена слабше, інтервал затвердіння (ліквідус-солідус) звужується. Отриманий ефект пов'язаний із впливом на структуру розплаву.

### **5.6. Механічні та інші службові властивості металів і сплавів**

Механічні характеристики реальних кристалічних матеріалів визначаються наявністю в них дефектів решітки. Ці дефекти впливають не тільки на механічні, але і на оптичні, електричні, магнітні та інші властивості.

Формування структури литого металу певним чином залежить від взаємного розташування атомів в розплаві. Будова розплаву впливає головним чином на субструктуру твердого зразка, тобто на характер недосконалостей кристалічної будови (точкові дефекти, дислокації, розорієнтацію блоків) і, відповідно, на службові характеристики, які залежать від субструктури, зокрема, пластичні. Властивості промислового металу є різними не тільки для різних злитків, а й в різних макроструктурних зонах злитка. Для підвищення

однорідності структури злитків і виливків необхідно певним чином впливати на підготовку розплаву, його будову, властивості.

### 5.7. Металургійна спадковість

Не тільки будова розплаву впливає на структуру і властивості твердого металу, але є і зворотний вплив. Якщо зразок, що отримали з мікронеоднорідної нерівноважної рідини, містить велику кількість структурних і концентраційних недосконалостей, розплавити, то його дефектність змінить структуру розплаву. Останній знову виявиться мікронеоднорідним і нерівноважним. Таким чином, стан розплаву залежить від його передісторії, тобто має місце ефект пам'яті, або спадковості в процесі фазового переходу рідке-тверде.

Неоднорідність розподілу домішок і дефектів, зберігаючись в твердому зразку при різних обробках (наприклад, термообробці, деформації тощо) в ході подальшого плавлення в якійсь мірі передається розплаву, змінюючи його будову. Впливаючи на розплав і керуючи процесом кристалізації, можна істотно зменшити або виключити цей вплив.

Розрізняють деформаційну, фазову, граничну і структурну спадковість. Для процесів виплавки сутність явища краще відображає термін «пам'ять». В результаті складних процесів підготовки шихти, переплаву, розкислення, легування, розливання, кристалізації спадкові ознаки рідко передаються в незмінному вигляді. Таке спостерігається тільки в чавунах, коли включення графіту в розплав повністю не розчиняються. В результаті цього в ході кристалізації форма графіту і залежні від неї властивості чавуну відновлюються. У ряді випадків відзначається перехід неметалевих включень шихти в готовий метал. Найчастіше в сталях і безвуглецевих сплавах розглянуте явище пов'язане з нерівноважністю структури розплаву.

Вплив шихти на розплав і потім на готову металопродукцію, пов'язаний зі збереженням і дією неметалевих включень, газів і елементів структури ближнього порядку вихідних матеріалів, залежить від умов виплавки і позапічної обробки розплаву: температурного і шлакового режимів, числа переплавів, методу вакуумування і т.д. Чим однорідніші за складом і структурою вихідні матеріали, тим вища ймовірність отримання з них якісної

продукції .. При належній технології виплавки вплив шихтових матеріалів на кінцевий продукт може бути повністю усунуто.

## **5.8. Удосконалення температурних режимів виплавки сталей**

Рідкі сталі перед випуском з плавильного агрегату дуже далекі від стану рівноваги. Чим вище ступінь рівноважності розплаву, тим кращі показники якості має твердий метал. Найбільш простий спосіб переводу розплаву в рівноважний стан - нагрівання. Однак, з підвищенням температури швидкість наближення розплаву до рівноваги зростає немонокотнно. Часто після досягнення певної температури, яка залежить від вихідних матеріалів, хімічного складу і умов виробництва, спостерігається різка зміна властивостей розплаву, пов'язана з інтенсивними перебудовами структури ближнього порядку.

Отже, доцільно уточнення температурних режимів і пов'язаних з ними різних технологічних операцій процесів виплавки. Уточнення температурних режимів плавки проводять на підставі вивчення температурних залежностей в'язкості, щільності, поверхневого натягу та інших властивостей зразків цих сталей, отриманих на даному підприємстві. Якщо буде виявлено гістерезис або аномальна зміна властивостей, що свідчить про підвищену інтенсивність структурних перебудов в установленому температурному інтервалі, то в виробничих умовах для максимального наближення до стану рівноваги слід проводити нагрів саме до таких температур.

Інтенсивність і ступінь завершеності структурних змін в розплаві не залежать тільки від температури нагріву, але і від тривалості витримки при цій температурі.

Для повного протікання всіх процесів в розплаві потрібне певне поєднання температури нагріву і тривалості витримки. Зазвичай, чим нижча температура, тим довша витримка. Уточнений температурно-часовий режим виплавки отримав назву програмної термо-часової обробки (ПТЧО).

Режим ПТЧО представляє комплекс заходів, заснованих на детальному аналізі температурних залежностей структурно-чутливих властивостей

розплавленої сталі і виявленні характерних температур, якщо вони існують для даного розплаву:

- $t_2$  – температури початку гістерезису;
- $t_{ан}$  – температури аномальної зміни властивостей;
- $t_к$  – критичної температури, нагрів вище за яку приводить до появи гістерезису в'язкості.

гістерезису в'язкості.

ПТЧО передбачає також коригування тривалості ізотермічної витримки.

У комплекс ПТЧО входять нові положення не тільки по температурно-часовим режимам, але і по введенню шлакоутворюючих матеріалів, внесенню легуючих добавок і розкислювачів.

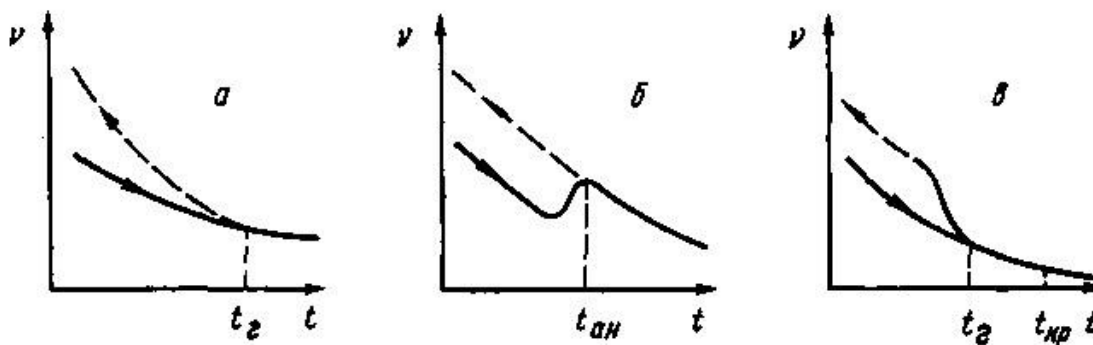


Рис. 5.5. Форми гістерезису в'язкості сталей

ПТЧО сприяє отриманню рівноважного або близького до рівноважного стану готової рідкої сталі і покращує характеристики одержуваної металопродукції.

## **6. АМОΡФНІ МЕТАЛИ І СПЛАВИ**

Аморфні метали і сплави – великий клас матеріалів, основною ознакою якого є відсутність дальнього порядку в розташуванні атомів в структурі. По суті, аморфні фази є більш загальним і універсальним способом існування багатокomпонентного сплаву, ніж кристалічні структури.

Аморфний сплав можна розглядати як дво- або багатокomпонентний твердий розчин, в якого така сама будова, як і у рідкого розчину, але який має властивості твердого тіла. Аморфний стан в металевих сплавах може бути отриманий практично в будь-яких багатокomпонентних системах.

Металеві стекла в силу їх особливого ближнього порядку мають ряд виняткових властивостей: високу міцність, корозійну стійкість, високу швидкість намагнічування, такі специфічні властивості, як склування і термостабільність. Деякі з стекел мають опірність пластичній деформації і ударну в'язкість, які значно перевищують кращі марки сталей. За своїми властивостями стекла нагадують добре деформаційно-зміцнені метали в кристалічному стані.

### **6.1. Класифікація аморфних матеріалів**

Металеві стекла входять в більш загальний клас аморфних твердих тіл і можуть бути названі аморфними металами. До аморфних тіл можуть бути віднесені будь-які матеріали, що не мають кристалічної впорядкованості, внутрішні конфігурації яких не обов'язково збігаються з конфігураціями будь-якої переохолодженої рідини.

Наприклад, аморфні сплави, отримані радіаційним опроміненням кристалів або металевих стекел, сформованих швидким охолодженням. Ці матеріали відрізняє від металевих стекел відсутність високого ступеня ближнього впорядкування. Такі аморфні метали не можуть бути названі металевими стеклами.

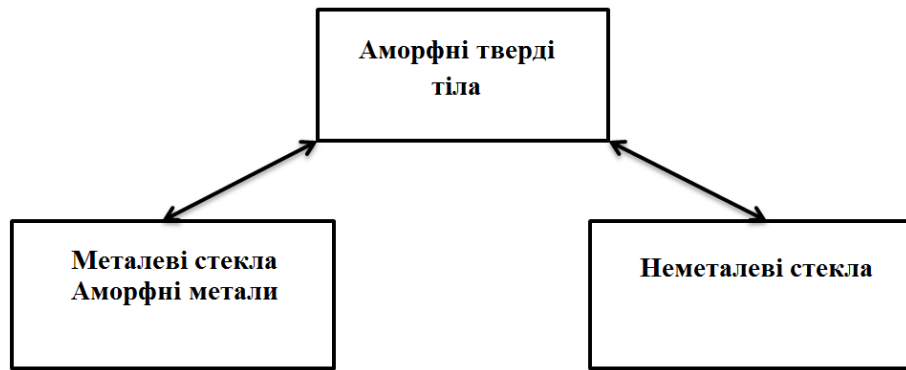


Рис. 6.1. Класифікація твердих аморфних тіл

Таким чином, сутність отримання аморфного стану полягає в гальмуванні (виключенні) процесу кристалізації (наприклад, швидким охолодженням рідини або осадженням атомів), або в руйнуванні кристалічного порядку опроміненням частками.

Способи отримання аморфних металів можуть бути умовно поділені на три класи:

а) атом-атомне осадження, або осадження з готової фази; методи електролітичного осадження аморфних плівок з розчинів електролітів головним чином водних розчинів;

б) швидке переохолодження рідини або затвердіння металу;

в) радіаційне опромінення або бомбардування частками (введення дефектів в металевий кристал).

Спосіб (б) може бути проміжним для (в).

Для кожного із зазначених способів може бути проведена ще більш детальна класифікація в залежності від закладеної в них технології:

Найбільш продуктивний спосіб отримання аморфних металів — атомне осадження. Осадженням парів і напиленням отримані аморфні стани сплавів, склади яких відповідають легкоплавким інтерметалідам. Ніякими іншими способами аморфний стан цих матеріалів отримати не вдалося. Напиленням можуть бути отримані зразки товщиною, що допускає дослідження об'ємних процесів. Однак, ці способи дорогі, і отримані з їх допомогою матеріали не допускають пластичної обробки.

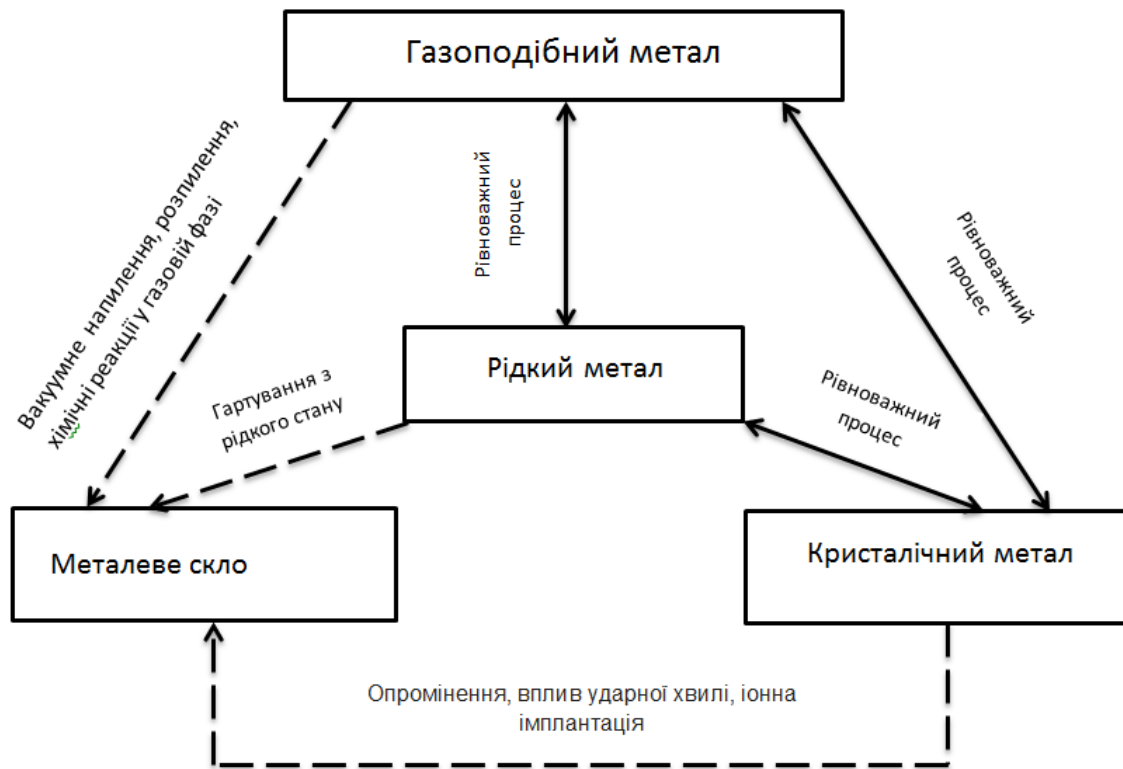


Рис. 6.2. Схема отримання металевих стекол

Способи швидкого охолодження рідкого металу в даний час реалізовані технологічно і забезпечують відносно дешеве виробництво промислово важливих металевих стекол в великих кількостях. Отримані у такий спосіб тонкі листи застосовують в якості трансформаторних пластин і при пайці холодним припоєм. Процес швидкого охолодження є, по суті, єдиною технологічною операцією отримання стекол.

## 6.2. Умови утворення аморфної структури

Отримання аморфного стану є можливим при переході з трьох вихідних станів: газоподібного, рідкого, кристалічного. Механізми і умови аморфізації в усіх цих випадках різні.

До теперішнього часу більш-менш надійно встановлені умови аморфізації при різних методах загартування з рідкого стану.



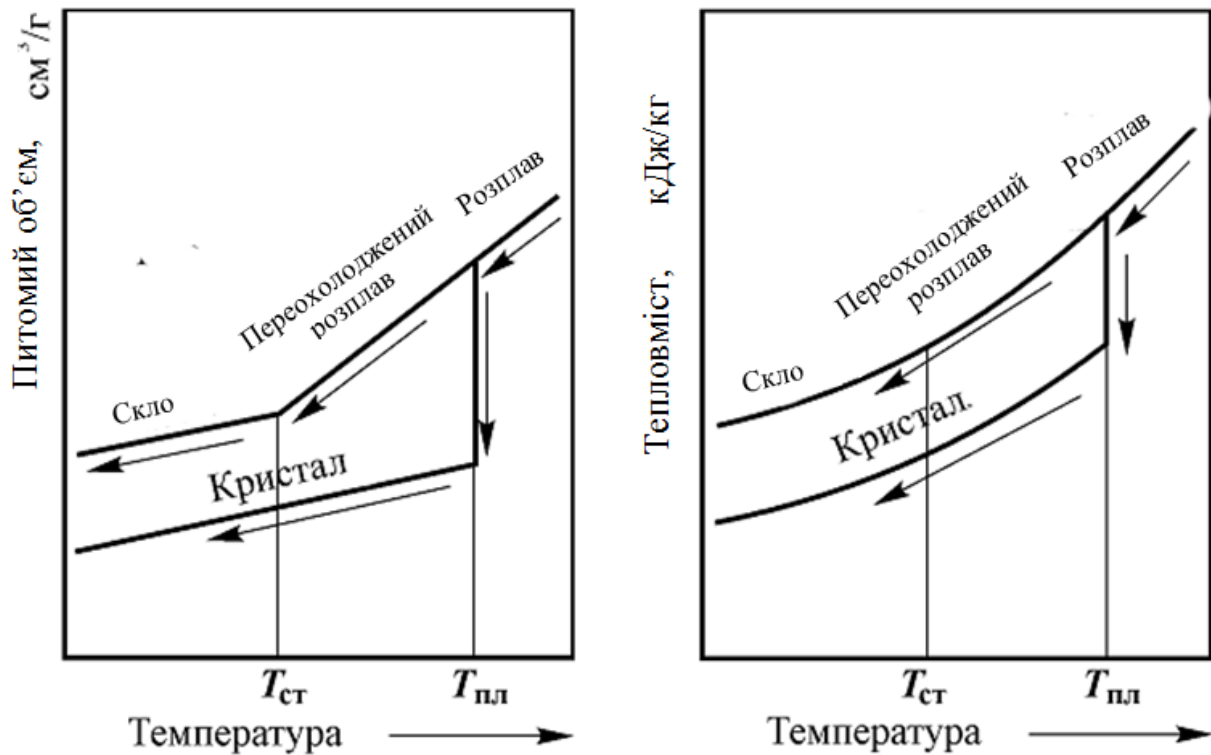


Рис. 6.3. Схема процесів охолодження рідини:  $T_{ст}$  – температура склування,  $T_{пл}$  – температура плавлення

Характер зміни питомого об'єму і ентальпії при кристалізації і аморфізації розплаву

При охолодженні протягом досить тривалого проміжку часу, коли стає можливим термодинамічно рівноважний стан рідина/кристал, розплав кристалізується при деякому переохолодженні  $\Delta T$  нижче температури рівноваги ( $T_p$ ).

Позначимо температуру кристалізації  $T_{кр} = T_p - \Delta T$ . Проте, при великій швидкості охолодження рідина не кристалізується навіть при переохолодженні нижче  $T_{кр}$ . Рідина в такому стані називається переохолодженою. Якщо швидкість охолодження підтримується досить великою, то рідина не перетворюється на кристал, структура рідини зберігається до досить низьких температур, але в кінці кінців рідина все ж твердне. В цьому випадку плинність речовини (величина, зворотна кінематичній в'язкості  $\lambda$ ) безперервно знижується зі зниженням температури, і затвердіння відбувається при  $\Phi = 10^{-12}$  ( $\lambda = 10^{12} \text{Па} \cdot \text{с}$ ).

Такий стан відповідає склоподібному або аморфному, який є структурно метастабільним і термодинамічно нерівноважним. Переохолоджена рідина твердне при температурі, що зветься температурою склування  $T_{ст}$ . Зміна стану речовини супроводжується зміною фізичних властивостей.

На рисунку 6.3 показана зміна питомого об'єму.

Внаслідок теплового руху атомів рідина має досить великий об'єм, який при зниженні температури зменшується. Об'єм переохолодженої рідини безперервно зменшується до температури  $T_{ст}$ , а об'єм затверділої рідини (аморфної речовини) дещо більше, ніж об'єм кристала.

В принципі, всі речовини можна перевести в аморфний стан шляхом переохолодження рідини, але в багатьох випадках зробити це досить важко. Якщо температурний інтервал  $T_{пл}-T_{ст}$  малий, то така речовина легко аморфізується. Якщо в'язкість переохолодженої рідини сильно залежить від температури, то зі зниженням останньої в'язкість може різко зрости. У цьому випадку також легко отримати аморфний стан. Ті ж метали, в'язкість розплаву яких невелика і малий її температурний коефіцієнт, аморфізуються утруднено.

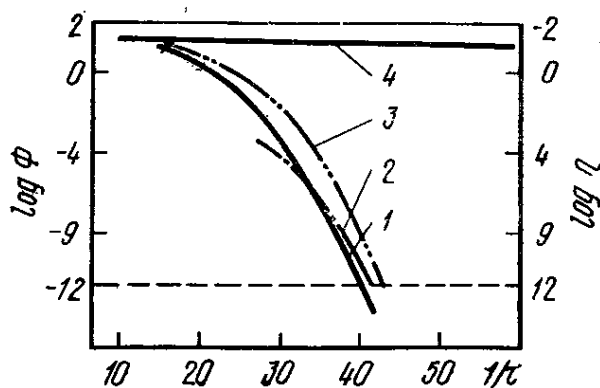


Рис. 6.4. Температурні залежності плинності і в'язкості речовин та металів, що легко аморфізуються: 1 – силікатне скло; 2, 3 – полімери; 4 – метал

$\tau$  – наведена температура, що дозволяє порівнювати поведінку різних речовин:

$$\tau = \frac{RT}{h\nu}, \quad (6.1)$$

де  $R$  – стала Больцмана;

$T$  – абсолютна температура;

$h\nu$  – молекулярна теплота випарювання.

Для полімерів, що легко аморфізуються, і рідкого силікату характерна сильна залежність в'язкості від температури.

У разі металів, навпаки, ця залежність надзвичайно слабка.

**Така відмінність у температурних залежностях пов'язана з дифузійною рухливістю атомів або молекул даної речовини.**

В'язкість  $\lambda$  та коефіцієнт дифузії  $D$  пов'язані між собою співвідношенням:

$$\lambda = \frac{3\pi a D}{RT}, \quad (6.2)$$

де:  $a$  – діаметр атомів, що дифундують.

Таким чином, в'язкість обернено пропорційна абсолютній температурі і прямо пропорційна коефіцієнту дифузії  $D$ . Коефіцієнт  $D$  різний для різних речовин і виражає рухливість атомів.

Якщо зв'язок між атомами слабкий, наприклад, у металів, то коефіцієнт дифузії  $D$  великий, і навпаки, у тих речовин, для яких характерний сильний зв'язок між атомами, коефіцієнт  $D$  малий. У речовинах з ковалентним зв'язком при зниженні температури в рідкому стані міжатомні взаємодії стають дуже сильними. Оскільки в рідких металах атоми можуть порівняно вільно переміщатися, то міжатомні взаємодії зі зниженням температури залишаються слабкими. У речовинах з ковалентним зв'язком при переохолодженні рідини рух атомів різко ускладнений, в'язкість круто зростає, а в металах, навпаки, в'язкість з температурою змінюється мало.

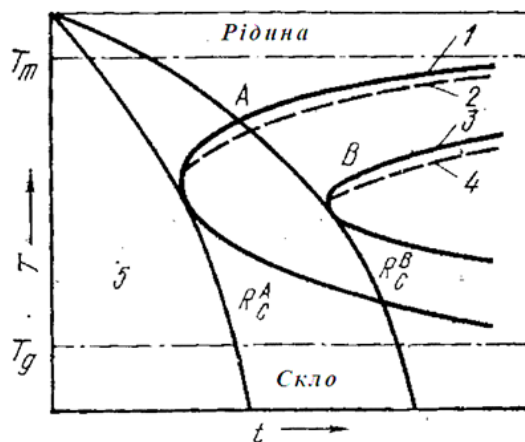


Рис. 6.5. Кристалізація рідини: 1,3 – ТТТ-діаграми початку кристалізації; 2, 4 – ССТ-діаграми; 5 – переохолоджена рідина

При охолодженні переохолодженої рідини в ній протікають процеси утворення і зростання зародків кристалізації. Зі зниженням температури частота появи зародків кристалізації зменшується, а швидкість їх росту зростає. Ця діаграма називається ТТТ-діаграмою (time-temperature-transformation). Штрихові лінії на рисунку представляють собою аналогічну діаграму при безперервному охолодженні (ССТ-діаграма). ТТТ-діаграми отримують в ізотермічних умовах, а ССТ-діаграми – в умовах безперервного охолодження.

**Для аморфізації А і В речовин потрібні мінімальні швидкості охолодження, що визначаються за лініями, що дотичні до виступів діаграм. При цих та більших швидкостях охолодження кристали не зароджуються, і переохолоджена рідина зберігається аж до температури  $T_{ст}$ , при якій вона перетворюється в скло.**

Мінімальну, необхідну для аморфізації швидкість охолодження (критична швидкість охолодження  $R_c$ ) можна оцінити за ТТТ-діаграмою.

На рисунку 6.5  $R_c^A > R_c^B$ , та речовина А характеризується меншою здатністю до аморфізації, ніж речовина В.

Здатність металів і сплавів до аморфізації залежить від їх хімічного складу, але в будь-якому випадку  $R_c$  повинна бути вище  $10^2 \dots 10^{30} \text{C/c}$ .

Для силікатного скла критична швидкість охолодження складає  $10^2 \dots 10^{10} \text{C/c}$ . Звідси зрозуміло, що для аморфізації металів і сплавів необхідно здійснювати їх швидке охолодження. Для чистих металів  $R_c$  вкрай велика ( $10^{10} \dots 10^{12} \text{C/c}$ ), тому їх аморфізація сильно утруднена.

### **6.3. Класифікація аморфних сплавів**

Аморфні сплави підрозділяють на метал-металоїд і метал-метал.

Сплави типу метал-металоїд майже без винятку аморфізуються при сумарному вмісті металоїдів (В, Si, С, Ge, Al) 15...30%. Сплави типу метал-метал, мають в якості компонентів перехідні метали IIIA, IVA, VA, VB, IB груп, аморфізуються в широкій області. Відомі сплави типу Юм-Розері: Mg-Zn, Ca-Mg, Ca-Zn, а також сплави, що містять РЗМ: Gd-Co, Gd-Fe, La-Ga. Існує емпіричне правило, згідно з яким для оксидів і органічних сполук  $T_{ст}/T_{пл} \approx 2/3$ , а в разі аморфних металевих сплавів, для склування яких потрібна порівняно велика критична швидкість охолодження, величина  $T_{ст}/T_{пл} \leq 2/3$ .

## 7. СТРУКТУРА І АТОМНІ ЗМІЩЕННЯ

### 7.1. Перетворення при склуванні

Рідина, яку досить повільно охолоджують до температури затвердіння  $T_{кр}$ , перетворюється в кристал. При швидкому охолодженні зародження і зростання кристалів пригнічується і навіть нижче  $T_{кр}$  не відбувається: утворюється метастабільна переохолоджена рідина. Крім того, при зниженні температури ступінь переохолодження значно збільшується, швидкість руху атомів в рідині значно знижується (відповідно збільшується в'язкість і зменшується коефіцієнт дифузії), врешті-решт рух атомів припиняється.

В цьому випадку протікання кристалізації і утворення періодичних атомних конфігурацій неможливе – виникає тверде тіло з таким же розташуванням атомів, як і в переохолодженій рідині. Такий нерівноважний твердий стан називають станом скла, а температуру, при якій відбувається затвердіння, температурою склування.

Температуру склування часто визначають як температуру, при якій в'язкість переохолодженої рідини досягає значень  $\lambda = 10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

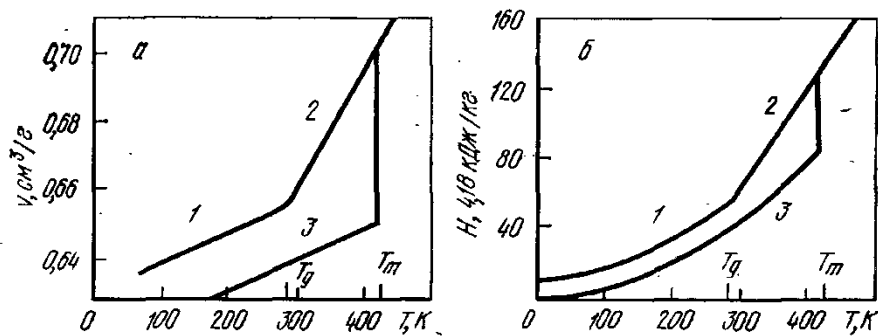


Рис. 7.1. Стрибкоподібні зміни питомого об'єму і ентальпії в околиці температур перетворень: 1 – склоподібний стан, 2 – переохолоджена рідина, 3 – кристалічний стан

Температурні залежності в точці  $T_m$  ( $T_{пл}$ ) змінюються стрибкоподібно, тоді як в точці  $T_g$  ( $T_{ст}$ ) має місце тільки перегин. Однак, температурний коефіцієнт лінійного розширення і питома теплоємність, які є похідними по температурі відповідно від об'єму і ентальпії, мають стрибок в точці  $T_g$  ( $T_{ст}$ ), а

їх значення для аморфного стану майже не відрізняються від таких для кристалічного стану.

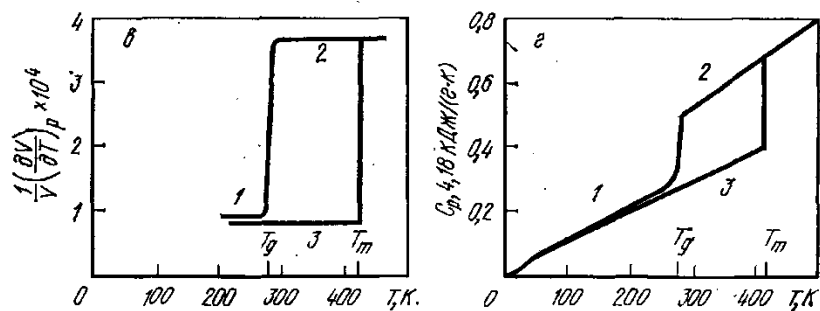


Рис. 7.2. Стрибкоподібні зміни температурного коефіцієнта лінійного розширення і питомої теплоємності в околиці температур перетворень: 1 – склоподібний стан, 2 – переохолоджена рідина, 3 – кристалічний стан

Ці особливості могли б дозволити розглядати перехід в аморфний стан як базове перетворення другого роду. Однак, температура  $T_g$  ( $T_{ст}$ ) не є постійною, а залежить від швидкості охолодження. І, хоча інтервал її зміни вузький, перехід в аморфний стан не можна розглядати як фазове перетворення типу термодинамічного порядок-невпорядкованість.

## 7.2. Термічна стабільність

При кімнатній температурі в залежності від швидкості охолодження загартовані фази в аморфній речовині (склі) знаходяться в трьох різних структурних станах, тобто мають різну структуру: фази мають різні температури склування і об'єм. При нагріванні відбувається перехід метастабільної фази в стабільний стан. Це явище носить назву структурної релаксації.

Структурні зміни, що відбуваються в ході структурної релаксації, полягають в наступному: нестабільні атомні конфігурації, що виникають в момент аморфізації при загартуванні, переходять в стабільні конфігурації за рахунок невеликих атомних зсувів, в результаті чого зменшується вільний об'єм, і, як наслідок, зменшується і загальний об'єм. Структурна релаксація

необоротна. Зміщення атомів в процесі структурної релаксації менше міжатомних відстаней і відбуваються вони в локальних областях.

При досить високому нагріванні з'являється можливість для переміщення атомів на великі відстані (дифузія) і починається процес кристалізації, що супроводжується різким зменшенням об'єму.

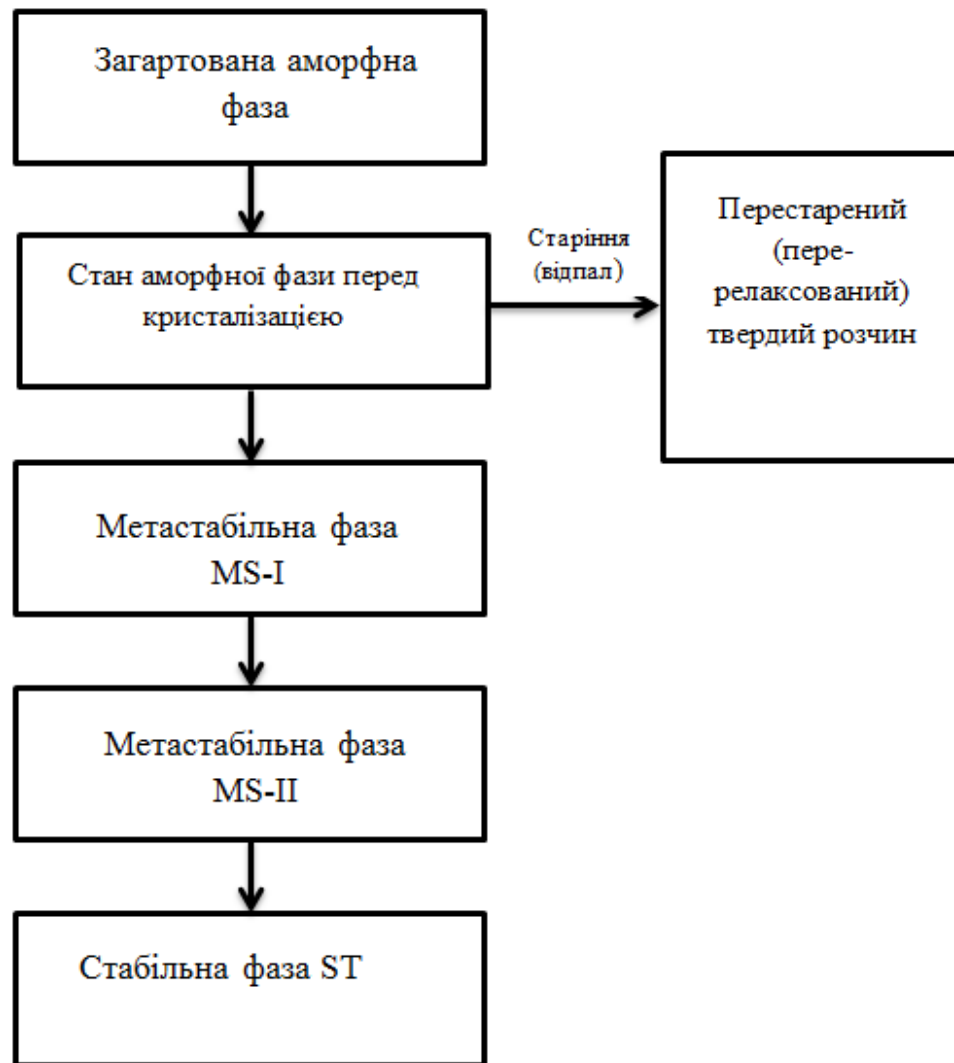


Рис. 7.3. Схема процесу кристалізації аморфного сплаву

При нагріванні аморфних сплавів спостерігається зміна структурного параметру, що відображає регулярність ближнього порядку.

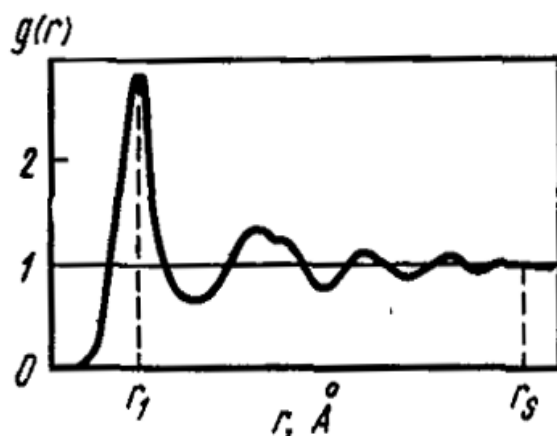


Рис. 7.4. Схема, що пояснює визначення параметра ближнього порядку

$$\zeta = \frac{r_S}{r_1}. \quad (7.1)$$

Для кристалічного стану  $\zeta \rightarrow \infty$ , для газоподібного –  $\zeta = 1$ .

Для сплавів у рідкому та аморфному станах  $\zeta$  приймає проміжні значення: для рідини  $\zeta = 4.1$ , для аморфних сплавів  $\zeta = 5.5 \pm 0.3$ , що у 1,3 рази більше, ніж у рідині.



## 8. ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МАТЕРІАЛІВ

### 8.1. Механічні властивості. Пружність

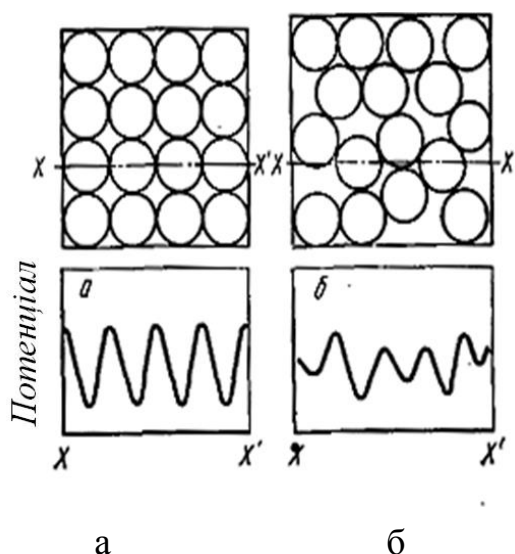


Рис. 8.1. Структури та зміна потенціалу кристалів (а) та аморфних твердих тіл (б)

Оскільки в кристалах атоми розташовуються закономірно (строго періодично) потенціал міжатомної взаємодії також змінюється періодично. Якщо ту ж кількість атомів розташувати хаотично, то площа, яку займають атоми в такій же двовимірній моделі, зростає, і проміжки між атомами (вільний об'єм) стануть більшими. В цьому випадку потенціальне поле вздовж осі  $x-x'$  також перестане бути періодичним, і висота кожного піку потенціалу стане різною.

Оскільки в аморфних структурах координаційне число і міжатомні відстані різні для різних атомів, потенційна енергія по відношенню до оточення також різна для кожного конкретного атома. Отже, здатність до переміщення також не є однаковою для всіх атомів. Однак, в цілому, за рахунок різних врівноважуючих процесів макроскопічні властивості виходять ізотропними. Таким чином, властивості, що відображають макроскопічну будову аморфної речовини, є ізотропними.

Порівняння пружних властивостей кристалічних і аморфних матеріалів показує, що модуль зсуву  $G$  аморфного сплаву менше на 30% і більше, ніж модуль зсуву того ж кристалічного металу, який є основою сплаву. Модуль

Юнга  $E$ , модуль зсуву  $G$ , модуль об'ємної пружності  $B$  аморфних сплавів на 30...50% менше, ніж аналогічні величини для кристалічних металів, що входять до відповідного сплаву в якості його основи. Навпаки, непружність аморфних металів досить велика. Непружність аморфних сплавів пов'язана з вільним об'ємом в їх структурі: якщо вільний об'єм малий, то мала і непружна деформація.

## 8.2. Твердість та міцність

Важливими особливостями аморфних металів є їх високі твердість і міцність. Причому, і твердість, і міцність сильно залежать від хімічного складу сплаву. У сплавах на основі елементів підгрупи Fe (Fe, Co, Ni) твердість HV може досягати значень  $> 1000$ , а міцність – вище  $4,0 \text{ ГН/м}^2$ . Ці значення більші, ніж максимальні значення міцності і твердості використовуваних в даний час металевих матеріалів. Значення  $\sigma/E$  для аморфних сплавів дорівнюють  $0,02 \dots 0,03$ , що складає майже половину від значення  $\sigma/E = 0,05$ , що відповідає теоретичній міцності. Це істотно вище, ніж для найміцніших з застосовуваних нині металевих матеріалів, для яких  $\sigma/E$  складає  $10^{-5} \dots 10^{-2}$ . Відношення твердості до міцності  $HV/\sigma$  складає  $2,5 \dots 3,0$ , що близько до теоретичної величини 2,9 для ідеально пластичних тіл. Таким чином, аморфні метали є високоміцними матеріалами.

Характеристики міцності аморфних сплавів залежать від хімічного складу. У сплавах з однаковими основними металевими елементами властивості міцності змінюються в залежності від сорту і кількості атомів металоїдів, що полегшують аморфізацію.

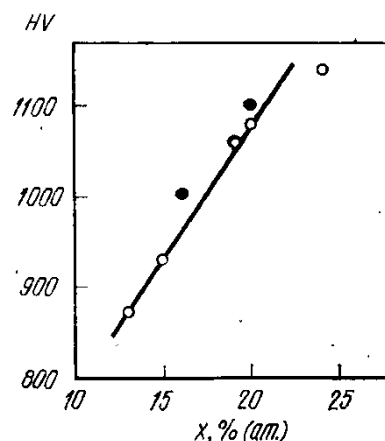


Рис. 8.2. Твердість аморфних сплавів  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$

Таблиця 8.1

## Твердість та міцність деяких аморфних сплавів

Сплав	<i>HV</i>	$\sigma$ , ГН/м <sup>2</sup>	<i>E</i> , ГН/м <sup>2</sup>	$\sigma/E$	<i>HV</i> / $\sigma$
Fe <sub>80</sub> P <sub>20</sub>	700	-	-	-	-
Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	1080	3,5	170	0,020	3,1
Fe <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	640	2,2	-	-	2,9
Fe <sub>80</sub> F <sub>13</sub> C <sub>7</sub>	760	3,1	124	0,025	2,5
Fe <sub>78</sub> B <sub>10</sub> Si <sub>12</sub>	910	3,4	120	0,028	2,7
Fe <sub>62</sub> Mo <sub>20</sub> C <sub>18</sub>	970	3,9	-	-	2,9
Fe <sub>62</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>8</sub> C <sub>18</sub>	900	3,3	-	-	2,7
Fe <sub>46</sub> Cr <sub>16</sub> Mo <sub>20</sub> C <sub>18</sub>	1130	4,0	-	-	2,8
Co <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	600	1,9	-	-	3,2
Co <sub>78</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>12</sub>	910	3,1	90	0,034	3,0
Co <sub>56</sub> Cr <sub>26</sub> C <sub>18</sub>	890	3,3	-	-	2,7
Co <sub>44</sub> Mo <sub>36</sub> C <sub>20</sub>	1190	3,9	-	-	3,1
Co <sub>34</sub> Cr <sub>28</sub> Mo <sub>20</sub> C <sub>18</sub>	1400	4,1	-	-	3,4
Ni <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	550	1,8	-	-	3,1
Ni <sub>78</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>12</sub>	860	2,5	80	0,034	3,4
Ni <sub>34</sub> Cr <sub>24</sub> Mo <sub>24</sub> C <sub>18</sub>	1060	3,5	-	-	3,0
Pd <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	325	1,4	68	0,020	2,4
Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	410	1,9	-	-	2,7
Nb <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	893	-	132	-	-
Ti <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	610	-	100	-	-

### 8.3. Деформація і руйнування при кімнатних температурах

При одноосьовому розтягуванні аморфні метали проявляють всі ознаки крихкого руйнування: з ростом напруження зразок майже не подовжується пластично, а при досягненні певного навантаження він раптово руйнується. Пружна деформація тонких стрічок з аморфного сплаву становить 2%, а пластична всього 0,1%. Проте, аморфні метали не можна вважати крихкими матеріалами, тому що вони добре піддаються такій обробці, як прокатка.

У кристалі при прикладанні дотичного напруження деформація відбувається внаслідок того, що при своєму русі зміщує одну частину кристала щодо іншої. Тому міцність кристала визначається рухливістю дислокацій.

У аморфному твердому тілі не існує кристалічних площин, при прикладанні дотичного напруження до групи атомів, що знаходиться в аморфному стані, ковзання не відбувається. У цьому випадку на різні атоми діють різні за напрямком і величиною сили, і тому аморфне тверде тіло повинно деформуватися шляхом переміщення груп атомів. При цьому, якщо немає опору руху груп атомів, то деформація повинна відбуватися безперервно.

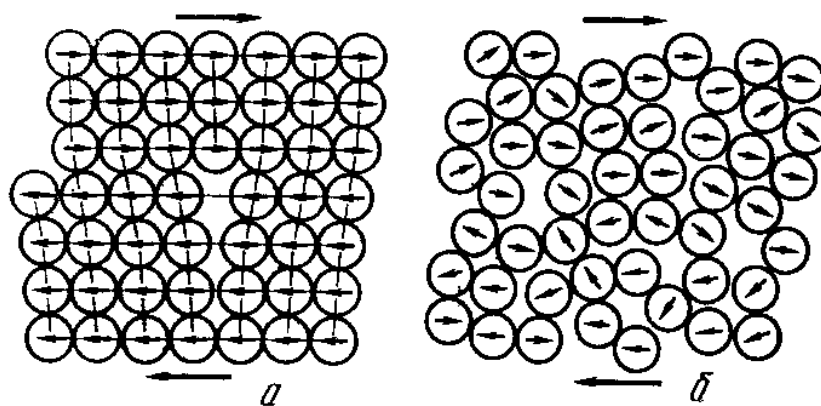


Рис. 8.3. Схема деформації кристалічних (а) та аморфних (б) металів

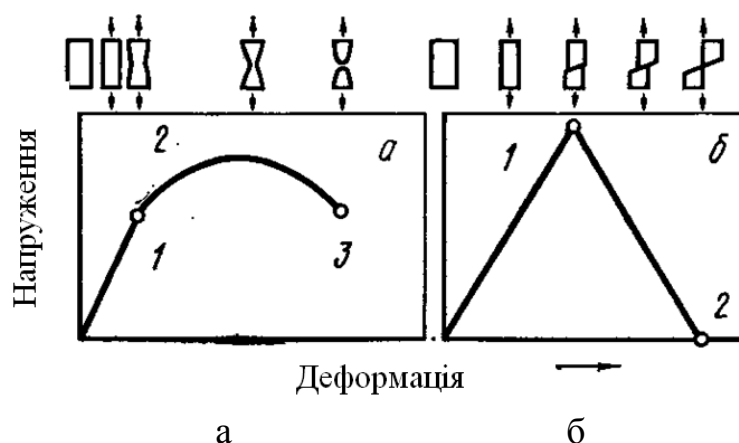


Рис. 8.4. Вигляд діаграми деформації кристалічних (а) та аморфних (б) металів та зміни форми зразка при розтягненні аж до руйнування: 1 – межа плинності, 2 – руйнування, 3 – область деформаційного зміцнення

При напруженнях, що перевищують межу плинності, пластична деформація кристала і необхідне для її протікання напруження істотно зростають – відбувається зміцнення. Після досягнення максимуму напруження в зразку відбуваються явища, що викликають локальне звуження (утворення шийки) і зменшення напруження аж до руйнування. У разі ж аморфних металів, максимальне напруження, що досягається зі зростанням деформації, дорівнює межі плинності, після чого відбувається ковзання шляхом переміщення груп атомів у напрямку максимального дотичного напруження.

Оскільки при ковзанні деформаційне зміцнення відсутнє, деформація починається і розвивається в одній і тій же частині зразка, а саме в площині максимального дотичного напруження. У цій же площині відбувається і руйнування.

#### **8.4. Механізми деформації аморфних металів**

В даний час не існує загальноприйнятої теорії деформації аморфних металів, але запропонована велика кількість різних механізмів деформації:

А. Моделі в'язкого течіння:

1. Модель вільного об'єму (Тернбалла і ін.).
2. Модель адіабатичної деформації (Чен та ін.).

Б. Дислокаційні механізми деформації:

1. Дислокаційна модель (Гілман).
2. Модель дислокаційної решітки (Лі).
3. Модель диз'юнкції (Ешбі).

Аморфні і кристалічні метали мають різні механічні властивості. Ці відмінності виникають тому, що аморфний стан являє собою абсолютно особливий стан речовини. Аморфні метали є ідеально ізотропними і абсолютно в'язкими тілами.

## ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Перелічіть агрегатні стани речовини.
2. Накресліть діаграму фазового стану чистої речовини в координатах  $P, T$ .
3. Сформулюйте поняття конденсованого стану.
4. Запишіть умову подібності типів зв'язку і будови кристалів і рідини:  
$$\gamma_{p/кр}^2 - \gamma_{p/г}^1.$$
5. Вкажіть, у скільки разів теплота випаровування металу більше теплоти плавлення.
6. Накресліть залежність термодинамічного потенціалу речовини ( $W, Z, M$ ) в твердому, рідкому і газоподібному станах від температури.
7. Сформулюйте поняття поляризаційні сили або сили Ван-дер-Ваальса.
8. Вкажіть природу сил Ван-дер-Ваальса та відстані, на яких вони діють.
9. Вкажіть суму, яких часток представляє молекула  $H_2$  або  $Li_2$ . Нарисуйте модель молекули  $H_2$  або  $Li_2$ .
10. Нарисуйте і поясніть залежність потенційної енергії  $U$  взаємодії молекул (атомів) від відстані між ними.
11. Опишіть процес конденсації  $П \rightarrow Р, П \rightarrow Тв$ . Сформулюйте поняття  $T_{критич}$ , газ/рідина.
12. Сформулюйте поняття «насичена» пара.
13. Сформулюйте та перелічіть поняття фазові переходи I роду.
14. Опишіть процес конденсації металеві пари і порівняйте його з процесом конденсації інертного газу.
15. Опишіть процес конденсації пересиченої пари при відсутності рідкої фази:
  - 1) Утворення зародків;
  - 2) Зростання зародків.
16. Запишіть формулу швидкості конденсації пересиченої пари.
17. Опишіть процес конденсації сплавів.
18. Сформулюйте поняття «випаровування» рідких і твердих тіл та коефіцієнту випаровування.
19. Опишіть процес випаровування твердого металу – «сублімацію».

20. Опишіть процес кипіння рідкого металу.
21. Сформулюйте поняття конденсація твердих металів (кристалізація з пари).
22. Опишіть процес отримання металевих вусів.
23. Дайте визначення аномальних речовин. Наведіть приклад аномальних речовин.
24. Сформулюйте поняття прихованої теплоти плавлення і кристалізації.
25. Вкажіть, до якого типу фазових переходів відносяться кристалізація і плавлення.
26. Запишіть формулу Клапейрона-Клаузіуса та розшифруйте її складові.
27. Нарисуйте діаграму нормальної речовини та обґрунтуйте співвідношення  $V_1/V_2$  та  $dP/dT$  при зміні  $P$ ,  $T$ .
28. Нарисуйте діаграму аномальної речовини та обґрунтуйте співвідношення  $V_1/V_2$  та  $dP/dT$  при зміні  $P$ ,  $T$ .
29. Опишіть фазові перетворення для нормальних та аномальних речовин при зміні  $P$ ,  $T$ .
30. Запишіть и поясніть емпіричне правило Річардса.
31. Опишіть механізм плавлення однокомпонентних систем.
32. Нарисуйте та поясніть зміни вільної енергії рідкої та твердої фаз зі зміною температури.
33. Перелічіть речовини, для яких сумарна зміна об'єму при плавленні  $\Delta V > 0$ .
34. Перелічіть речовини, для яких сумарна зміна об'єму при плавленні  $\Delta V < 0$ .
35. Накресліть діаграму стану безперервного ряду твердих розчинів і опишіть процес плавлення твердого розчину певного складу.
36. Опишіть бездифузійне плавлення твердих розчинів.
37. Перерахуйте фізичні властивості, які характеризують міцність міжатомних зв'язків в кристалі.
38. Запишіть і поясніть співвідношення характеристичної температури Дебая з температурою плавлення.
39. Опишіть процес передплавлення кристала.
40. Моделі плавлення.
41. Опишіть залежність характеристик міжатомної взаємодії в кристалах простих речовин від їх положення в періодичній системі Менделєєва.

42. Поясніть залежність баричного коефіцієнта  $dP/dT$  від  $Z$  (порядкового номера в таблиці Менделєєва).
43. Опишіть залежність теплоти плавлення від ентальпії кристалів простих тіл при температурі плавлення  $\Delta H_{пл} = f(H_{пл}^s - H_0)$ .
44. Дайте визначення температури плавлення і поясніть залежність її від порядкового номера елемента.
45. Опишіть взаємозв'язок теплоти ( $\Delta H_{пл}$ ) і ентропії плавлення ( $\Delta S_{пл}$ ).
46. Дайте визначення ентропії плавлення ( $\Delta S_{пл}$ ) і опишіть зміни  $\Delta S_{пл}$  від порядку номера речовини  $Z$ .
47. Обґрунтуйте і поясніть значення  $\Delta S_{пл}$  для ковалентних кристалів, напівметалів (Ga, Sb), типових металів.
48. Опишіть структуру рідин. Обґрунтуйте дальній порядок в твердих кристалічних тілах і ближній порядок в рідинах.
49. Моделі будови рідин.
50. Запишіть і обґрунтуйте співвідношення Я.І. Френкеля для часу життя ( $\tau$ ) атомного угруповання.
51. Дайте визначення парної функції розподілу атомів  $g(r)$  і опишіть  $g(r)$  для кристала і рідини.
52. Класифікація рідин.
53. Опишіть рідкі кристали: нематерики та смектики.
54. Опишіть області застосування рідких кристалів.
55. Опишіть подібність (схожість) функцій радіального розподілу рідкого і кристалічного стану.
56. Опишіть відмінності функцій радіального розподілу рідкого і кристалічного стану.
57. Опишіть структуру рідкого заліза. Обґрунтуйте температури і витримки, при яких спостерігаються фазові переходи в рідкому Fe.
58. Опишіть температурну залежність в'язкості рідкого Fe і вплив легуючих елементів на політерми в'язкості Fe-л.е.
59. Обґрунтуйте необхідні умови підвищення властивостей сталей ( $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_B$ ,  $\psi$ ) в твердому стані за рахунок високотемпературної обробки розплаву.
60. Опишіть і обґрунтуйте утворення макро- і мікродефектів зливків.
61. Перелічіть і обґрунтуйте застосування нових промислових процесів для отримання сталі підвищеної якості.



62. Опишіть і обґрунтуйте перебудову атомної структури розплаву алюмінію. Вкажіть температури фазових переходів і атомні упаковки, що реалізуються в угрупованнях атомів алюмінію в розплаві.
63. Обґрунтуйте нерівноважний стан розплавів і його вплив на властивості в твердому стані.
64. Опишіть і обґрунтуйте зв'язок між властивостями рідких і твердих сплавів.
65. Опишіть і обґрунтуйте взаємозв'язок структури і властивостей металів і сплавів в рідкому і твердому стані.
66. Поясніть поняття «металургійна» спадковість.
67. Обґрунтуйте і опишіть режими програмної термочасової обробки (ПТЧО) сталей і сплавів.
68. Сформулюйте поняття «аморфні» метали і сплави.
69. Класифікація аморфних матеріалів.
70. Сформулюйте сутність отримання аморфного стану.
71. Опишіть способи отримання аморфних металів.
72. Опишіть найбільш продуктивний спосіб отримання аморфних металів - атомне осадження.
73. Наведіть схему одержання аморфних металів методом вакуумного напилення або розпилення.
74. Сформулюйте умови утворення аморфної структури.
75. Обґрунтуйте і опишіть умови аморфізації при загартуванні з рідкого стану.
76. Наведіть ТТТ- і ССТ-діаграми кристалізації рідини і обґрунтуйте аморфізацію компонентів системи.
77. Сформулюйте поняття критична швидкість охолодження  $R_c$  і вкажіть інтервал  $R_c$  для аморфізації.
78. Наведіть класифікацію аморфних сплавів.
79. Наведіть емпіричне правило аморфізації металевих сплавів.
80. Поясніть поняття «температура склування». Назвіть значення в'язкості переохолодженої рідини при температурі склування.
81. Поясніть явище структурної релаксації.
82. Наведіть схему процесу кристалізації аморфного сплаву при нагріванні.

83. Обґрунтуйте високу твердість і міцність аморфних матеріалів, сплавів.  
Наведіть приклади високоміцних аморфних матеріалів.
84. Обґрунтуйте зниження пружних властивостей аморфних матеріалів:  
модуль зсуву  $G$ , модуль Юнга  $E$ , модуль об'ємної пружності.
85. Накресліть і поясніть схему деформації кристалічних і аморфних матеріалів.
86. Наведіть діаграми деформації кристалічних і аморфних металів і обґрунтуйте зміни форми зразка при розтягуванні.
87. Перерахуйте механізми деформації аморфних металів.
88. Обґрунтуйте відмінності механічних властивостей аморфних і кристалічних металів.

## ТЛУМАЧНИЙ СЛОВНИК ТЕРМІНІВ

**Аморфізація** – утворення аморфної структури речовини. Аморфізація розплаву вимагає, щоб розплав був охолоджений з достатньо великою швидкістю, з метою придушення процесів кристалізації і отримання розупорядкованого розташування атомів.

**Ван-дер-Ваальса сили** – сили міжмолекулярної взаємодії з енергією 0,8–8,16 кДж/моль, загальний термін для позначення сил взаємодії між нейтральними атомами на далекій, у порівнянні з розмірами атомів, відстані. Сили Ван дер Ваальса зумовлені взаємодією наведених дипольних моментів атомів. Заряджене ядро й електрони одного атома поляризують інший атом. Як наслідок, обидва атоми отримують наведений дипольний момент. Взаємодія цих моментів (її часто називають наведеною диполь-дипольною взаємодією) зумовлює притягання між атомами, тобто Ван дер Ваальсові сили.

**Випаровування** – процес переходу рідини в газоподібний стан, відбувається при будь-якій температурі (на відміну від кипіння, що відбувається при певній температурі).

**Вуса металеві (ниткоподібні кристали)** – дуже тонкі дискретні волокна з монокристалічною структурою. Діаметр ниткоподібних кристалів зазвичай не перевищує 10 мкм, а відношення довжини до діаметру складає 20 – 100, але може перевищувати і 1000. Вони мають високу межу міцності ( $\sigma = 13360$  МПа). Це пов'язано з досконалістю кристалічної решітки, відсутністю дефектів кристалічної будови, досконалістю бічних граней і відсутністю ступенів зростання.

**Гістерезис** – неоднозначна залежність зміни фізичної величини, яка характеризує стан або властивість тіла, від зміни фізичної величини, що характеризує зовнішні умови. Гістерезис зумовлений необоротними змінами в тілі, які виникають від дії зовнішніх факторів, внаслідок чого тіло після припинення діяння на нього характеризується так званими залишковими властивостями.

**Дебая температура** – характеристика для твердих тіл, яка має розмірність температури й визначає характер температурної залежності теплоємності твердого тіла. Температура, при якій порушуються всі моди

коливань в даному твердому тілі. Подальше збільшення температури не приводить до появи нових мод коливань, а лише веде до збільшення амплітуд вже існуючих, тобто середня енергія коливань з ростом температури зростає.

**Десублімація** – перетворення пари безпосередньо на тверду речовину (минаючи утворення рідини). Процес, зворотний до сублімації.

**Дифузія** – процес взаємного проникнення молекул або атомів однієї речовини поміж молекул або атомів іншої, що зазвичай приводить до вирівнювання їх концентрацій у всьому займаному об'ємі.

**Ентальпія** – (теплова функція і тепловміст) – термодинамічний потенціал, що характеризує стан системи в термодинамічній рівновазі при виборі в якості незалежних змінних тиску, ентропії і числа частинок. Ентальпія - це та енергія, яка доступна для перетворення в теплоту при певному постійному тиску.

**Ентропія** – функція стану термодинамічної системи, ентропія системи зростає, прямує до максимального значення, яке досягається за умов рівноваги системи.

**Зв'язок іонний** – це тип хімічного зв'язку між позитивно та негативно зарядженими іонами. Виникає, коли атом віддає іншому атому один чи декілька електронів, в результаті чого кожен з атомів стає власником стабільного набору електронів.

**Зв'язок ковалентний** – хімічний зв'язок, характерною особливістю якого є те, що задіяні атоми ділять між собою одну чи більше спільних пар електронів, які і спричиняють їх взаємне притягування, що утримує їх у молекулі. Електрони при цьому, як правило, заповнюють зовнішні електронні оболонки задіяних атомів.

**Зв'язок металевий** – це зв'язок між позитивними іонами металів, що знаходяться у вузлах кристалічних ґраток, який здійснюється за рахунок електронів, що вільно переміщуються по кристалу (електронного газу).

**Кипіння** – швидке випаровування рідини, яке виникає при нагріванні рідини до точки кипіння. Процес пароутворення в рідині (перехід речовини з рідкого в газоподібний стан), з виникненням межі поділу фаз при утворенні та зростанні в рідкій фазі бульбашок насиченої пари, всередину яких відбувається випар рідини. Кипіння є фазовим переходом першого роду.

**Кластер** – нове структурне утворення (зокрема фазове, сегрегаційне тощо) у багатоелементній системі (атомній, молекулярній, кристалічній, зеренній), виникнення, подальше формування або зникнення якого визначається взаємодією внутрішніх особливостей існуючої структури системи із зовнішніми чинниками.

**Конденсація** – процес переходу газу або насиченої пари в рідину чи тверде тіло внаслідок охолодження або стиснення їх. Швидкість процесу залежить від зовнішніх умов – тиску, температури, інколи – наявності інших речовин.

**Кристал** – тверде тіло з упорядкованою внутрішньою будовою, що має вигляд багатогранника з природними плоскими гранями: впорядкованість будови полягає у певній повторюваності у просторі елементів кристала (атомів, молекул, іонів), що зумовлює виникнення т. зв. кристалічної ґратки з дальнім порядком розташування атомів.

**Кристалізація** – процес утворення кристалів з пари або розплавів та з речовини в іншому кристалічному або аморфному стані.

**Нематики** – нематичні рідкі кристали – оптично одновісні рідкі кристали, мають дальній орієнтаційний порядок, вільні в переміщенні. Характеризуються наявністю мікроструктур у вигляді ниток, кінці яких або вільні, або пов'язані зі стінкою ємності, в якій знаходиться дослідна речовина. Орієнтація осей молекул в цих кристалах паралельна, однак вони не утворюють окремі шари.

**Пара насичена** – пара, що перебуває в термодинамічній рівновазі з рідиною або твердим тілом. Тиск, температура і хімічний потенціал у насиченої пари однаковий із тими фазами, з якими вона співіснує.

**Плавлення** – перехід тіла з твердого стану в рідкий. Зворотний процес – тверднення (кристалізація). Плавлення відбувається з поглинанням теплоти і є фазовим переходом першого роду.

**Порядок ближній** – впорядковане взаємне розташування часток, атомів або молекул в речовині, яке (на відміну від дальнього порядку) повторюється лише на відстанях, порівнянних з відстанями між атомами, тобто ближній порядок є закономірність при розташуванні сусідніх атомів. Ближній порядок мають аморфні тіла і рідини. Ближнього порядку немає в газах.

**Порядок дальній** – регулярне розташування структурних одиниць (наприклад атомів, молекул) у всьому кристалічному тілі незалежно від відстані.

**Релаксація структурна** – перехід метастабільної фази в стабільний стан при нагріванні. Структурні зміни полягають у переходах нестабільних атомних конфігурацій, що виникають в момент аморфізації при загартуванні, до стабільних конфігурацій за рахунок невеликих атомних зсувів, в результаті чого зменшується вільний об'єм, і, як наслідок, зменшується і загальний об'єм. Структурна релаксація необоротна. Зміщення атомів в процесі структурної релаксації менше міжатомних відстаней і відбуваються вони в локальних областях.

**Речовина аномальна** – речовина, щільність якої зменшується при переході з рідкого в твердий стан за умови, що ця особливість зберігається аж до дуже великого тиску і малих температур. У цих речовин температура плавлення при збільшенні тиску зменшується.

**Рідкі кристали** – специфічна термодинамічна фаза деяких речовин, якій властиві риси як рідини (текучість), так і кристалу (анізотропія властивостей). Рідкий кристал – проміжна фаза (мезофаза) між ізотропною рідиною і кристалічним твердим тілом.

**Сіботаксіс** – см. Кластер

**Скло металеве** - клас металевих твердих тіл з аморфною структурою, що характеризується відсутністю далекого порядку й наявністю ближнього порядку у розташуванні атомів.

**Склування** – процес утворення металевих стекол.

**Смектики** – найбільш впорядковані 2-х мірні кристали, мають шарувату структуру, шари можуть переміщатися одна відносно одної. Товщина смектичного шару визначається довжиною молекул (переважно, довжиною парафінового «хвоста»), проте в'язкість смектиків значно вище ніж у нематиків і щільність по нормалі до поверхні шару може сильно змінюватися.

**Стан аморфний** – стан твердих тіл в, зокрема металевих, з аморфною структурою, яка характеризується відсутністю далекого порядку і наявністю ближнього порядку в розташуванні атомів. На відміну від металів з кристалічною структурою, аморфні метали характеризуються фазової

однорідністю, їх атомна структура аналогічна атомну структуру переохолоджених розплавів.

**Стан газоподібний** – один із агрегатних станів речовини, для якого характерні великі відстані між частками (молекулами, атомами, іонами) порівняно з твердим чи рідким станами, слабка міжмолекулярна взаємодія, неупорядкованість структури, а середня кінетична енергія хаотичного руху часток набагато більша за енергію взаємодії між ними. Характеристичною властивістю газу є те, що він здатний вільно поширюватися в усьому доступному для нього просторі, рівномірно заповнюючи його. На відміну від рідини та твердого тіла газ не утворює поверхні.

**Стан конденсований** – рідкий та твердий стан речовини.

**Сублімація** – перехід речовини із твердого стану в газоподібний, обминаючи рідку фазу.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1988. – 560 с.
2. Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.
3. Баум Б.А. Металлические жидкости – проблемы и гипотезы. – М.: Наука, 1979. – 120 с.
4. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – Под ред. проф. Ц. Масумото. – Пер. с японского. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.



Навчальне видання

Куцова Валентина Зиновіївна  
Аюпова Тетяна Анатоліївна  
Котова Тетяна Володимірівна  
Погребна Наталія Еміліївна  
Ковзель Максим Анатолійович

ОСНОВИ ТЕОРІЇ ТВЕРДОГО ТІЛА  
(ФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА)

Навчальний посібник

Тем. план 2018, поз. 115

Підписано до друку 2018. Формат 60x84 1/16. Папір друк. Друк плоский.  
Облік.-вид. арк. 5,24. Умов. друк. арк. 5,17. Замовлення № 217.

Національна металургійна академія України  
м. Дніпро-5, пр. Гагаріна, 4

---

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ