



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ  
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Физическое и прикладное материаловедение»

## **УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

по дисциплине

# **«Механические и физические свойства материалов»**

Автор  
Домбровский Ю.М.

Ростов-на-Дону, 2014



## **Аннотация**

Для бакалавров направления подготовки  
150100 "Материаловедение и технологии материалов"

## **Автор**

д.т.н., профессор Домбровский Ю.М.





## Оглавление

<b>ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ .....</b>	<b>4</b>
I. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ В СВЕТЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ИХ СТРОЕНИИ.....	4
II. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, МЕТОДЫ ИХ ОЦЕНКИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ И СОЗДАНИИ МАТЕРИАЛОВ .....	52
III. ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ ТВЁРДОГО ТЕЛА ПРИ СОЗДАНИИ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ .	232
IV. СТАЛИ И СПЛАВЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ .....	259
<b>Вопросы для самопроверки.....</b>	<b>283</b>
<b>Заключение .....</b>	<b>285</b>
<b>Библиографический список .....</b>	<b>286</b>



## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

### I. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ В СВЕТЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ИХ СТРОЕНИИ

#### 1. Общие сведения о строении атомов и твердых тел. Упрощенные модели металла.

Как известно, атомы, входящие в состав любого вещества, в том числе и металлов, построены из относительно массивных положительно заряженных ядер и движущихся около них значительно более легких отрицательно заряженных электронов. Масса электрона равна  $9,1 \times 10^{-28}$  грамма. Ядро самого лёгкого атома – атома водорода – представляет собой положительно заряженную элементарную частицу, масса которой в 1836 раз больше массы электрона. Заряд этой частицы, названной протоном, по абсолютной величине равен заряду электрона и составляет  $4,8 \times 10^{-10}$  ед. СГСЭ. В пространстве около протона в атоме водорода движется лишь один электрон.

Величина атома может быть приближенно охарактеризована некоторым средним размером. Для атома водорода его средний диаметр равен приблизительно  $10^{-8}$  см.

В состав ядер более тяжёлых атомов кроме протонов входят также нейтроны – элементарные частицы, не обладающие электрическим зарядом; их масса мало отличается от массы протонов.

Число электронов в атоме равно порядковому номеру данного химического элемента, а суммарный заряд их равен по абсолютной величине заряду ядра. Электроны образуют вокруг ядра электронную оболочку, в которой они располагаются неоднородно, образуя своеобразные слои, лежащие на различных средних расстояниях от ядра.

Кроме заряда и массы, образующие атом частицы, а следовательно и сами атомы, могут быть охарактеризованы еще некоторыми величинами, а именно моментом количества движения и магнитным моментом. Момент количества движения является важной механической характеристикой вращающегося тела. В простейшем случае точечной массы  $m$ , вращающейся по кругу радиуса  $r$  со скоростью  $v$ , момент количества движения такой механической системы по величине равен  $mv r$ . Момент количества движения - вектор, т. е. определяется не только величиной, но и направлением. Для указанной механической системы момент ко-



## Механические и физические свойства материалов

личества движения направлен перпендикулярно плоскости круга вдоль оси вращения, причем в сторону, куда будет перемещаться конец правого винта, поворачиваемого в направлении вращения массы.

В первоначальной теории атома - теории Бора - предполагалось, что электроны движутся вокруг ядра по определенным орбитам. Каждой из таких орбит можно было сопоставить некоторый момент количества движения, который по этой причине получил название орбитального момента. В дальнейшем теория Бора была заменена более совершенной теорией, в которой в значительной мере потеряло смысл понятие об электронных орбитах. Однако и здесь оказалось возможным сохранить такую важную характеристику движущегося в атоме электрона, как момент количества движения (для которого сохранилось прежнее название - орбитальный момент).

Оказалось, что наряду с орбитальным моментом количества движения электрон имеет еще собственный момент - так называемый спиновый момент количества движения, не связанный с перемещением его в атоме как целого. Раньше для объяснения этого факта привлекалось наглядное представление о вращении электрона вокруг его собственной оси, т. е. о подобии электрона и маленького волчка. Следует, однако, иметь в виду, что, как выяснилось в дальнейшем, такое наглядное толкование оказалось несостоятельным. Тем не менее, собственный момент количества движения электрона получил название "спин" (от английского "to spin" - вращать). Спином обладают не только электроны, но и многие другие частицы. Величина наибольшей проекции спина на некоторое направление для разных частиц выражается чрезвычайно простой формулой и равна  $s\hbar$ , где  $\hbar = h/2\pi$  ( $h$  - постоянная Планка, равная  $6,625 \times 10^{-27}$  эрг·сек). Число  $s$  определяется видом частиц.

Частицы можно разделить на два типа. Для какого-либо сорта частиц первого типа  $s$  равно одному из полуцелых чисел ( $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ). Например, для электронов, протонов и нейтронов  $s = 1/2$ . Для частиц второго типа  $s$  равно одному из целых чисел ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ). Частицы первого типа получили название частиц с полуцелым спином, второго - с целым спином. Эти два типа резко отличаются по статистическим закономерностям, которым подчиняются системы, состоящие из большого числа одинаковых частиц. Как будет показано далее, такие статистические закономерности определяют многие важные свойства системы электронов в металлах.



## Механические и физические свойства материалов

Момент количества движения атома может быть найден в результате проведенного соответствующим образом суммирования орбитальных и спиновых моментов количества движения образующих атом частиц. Атомные частицы, кроме момента количества движения, обладают еще магнитным моментом. Известно, что магнитный момент является одной из важнейших величин, определяющих магнитные свойства данного объекта. Магнитный момент может характеризовать способность объекта создавать в пространстве вокруг него магнитное поле, а также силу действия на него внешнего магнитного поля.

Магнитный момент тока силы  $i$ , протекающего через плоский проводящий виток площадью  $S$ , как известно, равен постоянному коэффициенту, умноженному на произведение  $iS$ . Магнитный момент, так же как и момент количества движения, является векторной величиной и направлен перпендикулярно плоскости витка вдоль его оси в сторону, в которую будет передвигаться конец правого винта, поворачиваемого в направлении протекания тока.

Воспользуемся наглядной моделью атома, согласно которой электроны вращаются вокруг ядра по орбитам. Благодаря наличию у электронов электрического заряда орбиты представляют собой некоторые замкнутые токи и поэтому обладают магнитными моментами, которые называются по этой причине орбитальными. Представляя спин электрона как результат его вращения вокруг оси, мы приходим к выводу, что такой вращающийся электрон тоже создает маленький, объемный ток; связанный с ним магнитный момент получил название спинового. По величине спиновый магнитный момент электрона почти точно равен атомной единице магнитного момента - магнетону Бора ( $9,27 \times 10^{-21}$  эрг/гс).

Как уже упоминалось, наглядные представления о движении электронов по орбитам и об их вращении вокруг оси являются грубо-упрощенными и по существу оказались несостоятельными. Однако понятия о соответствующих магнитных моментах сохранились; они и теперь называются орбитальными и спиновыми.

Ядра атомов, как и электроны, обладают магнитными моментами, но величина их весьма мала. Поэтому мы магнитные моменты ядер далее не будем принимать во внимание.

Суммируя орбитальные и спиновые магнитные моменты электронов, можно получить результирующий магнитный момент атома, а суммируя магнитные моменты всех частиц, находящихся в некотором объеме вещества, - результирующий магнитный момент вещества в этом объеме. Важнейшей магнитной характеристикой вещества является намагниченность - магнитный момент,



отнесенный к единице его объема.

Следует иметь в виду хорошо установленный факт, что электроны, как и другие микрочастицы, т. е. частицы, имеющие очень малую массу, обладают не только корпускулярными, но и волновыми свойствами. Они сочетают свойства локализованной в пространстве маленькой частицы с противоположными свойствами не локализованной в определенном месте волны. Волновые свойства электронов наиболее четко проявляются в хорошо изученном на опыте явлении дифракции электронов, наблюдаемом при прохождении их через слой вещества. Дифракция электронов лежит в основе электронографии, служащей для изучения структуры твердых и жидких тел, а также строения молекул в газах.

Оказалось, что снимки, полученные в электронных лучах, прошедших через какое-нибудь вещество, представляют собой такого же типа дифракционную картину,

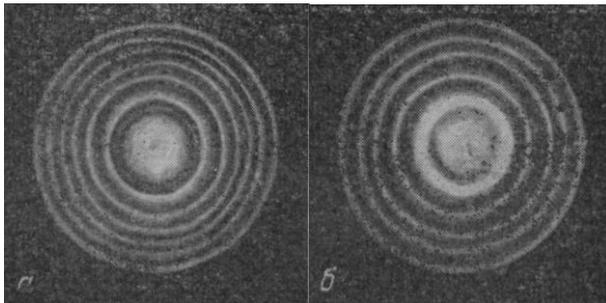


Рис 1.1. Дифракционные картины, полученные после прохождения электронов (а) и рентгеновых лучей (б) через твердое вещество, состоящее из мелких кристалликов.

какая получается при хорошо известной дифракции рентгеновых лучей. На рис.1.1 изображены типичные дифракционные картины, полученные после прохождения электронов (а) и рентгеновских лучей (б) через состоящее из мелких кристалликов твердое тело. Такая картина не могла бы получиться, если бы электроны были просто маленькими корпускулами и не обладали бы свойствами способных дифрагировать волн.

В связи с наличием волновых свойств у микрочастиц для понимания процессов, происходящих в микромире, приходится пользоваться не классической, а квантовой механикой - теорией, в которой учитываются и корпускулярные, и волновые свойства микрообъектов. Одной из характерных особенностей микроми-



## Механические и физические свойства материалов

ра, к которым приводит эта теория и которые хорошо обнаруживаются при экспериментальных исследованиях, является дискретность возможных значений некоторых физических величин, характеризующих микрочастицу.

К таким величинам относятся энергия, момент количества движения и ряд других величин (в теории атома Бора дискретность этих величин была связана с возможностью существования не любых, а лишь некоторых определенных электронных орбит, каждой из которых сопоставлялось свое определенное значение энергии, момента количества движения и т. п.). Таким образом, например, энергия атома, вообще говоря, не может принимать любые значения. Возможными оказываются лишь некоторые определенные значения, отделенные одно от другого "запрещенными" участками. Совокупность возможных значений энергии микроробъекта называется его *энергетическим спектром*.

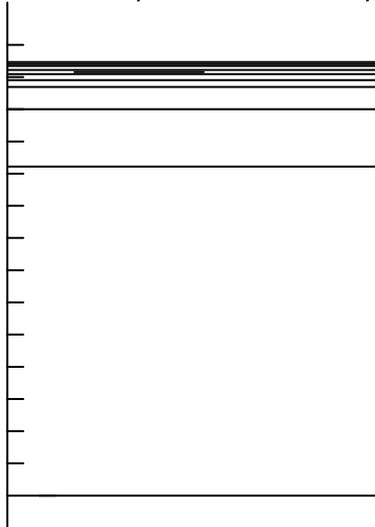


рис. 1.2. Энергетический спектр атома водорода

Квантовая механика дает способ вычислить возможные значения энергии, т. е. найти энергетический спектр изучаемой системы. Для отдельных атомов наиболее существенная часть энергетического спектра представляет собой систему отдельных, разделенных между собой значений энергии. Если отложить эти значения вдоль некоторой оси и затем провести перпендикулярно к ней прямые линии через упомянутые значения, то получится система линий, изображающих так называемые *энергетические*



## Механические и физические свойства материалов

уровни атома, образующие его энергетический спектр. На рис.1.2 приведена часть системы энергетических уровней атома водорода. Справа указаны номера уровней  $n$ . Полное количество уровней бесконечно велико. С увеличением энергии  $E$  они располагаются на все более близких расстояниях, сгущаясь к пределу, лежащему при  $n$  равному бесконечности. На оси  $E$  отложены ее значения в электрон-вольтах, отсчитываемые не от нулевого значения энергии, а от положения самого нижнего уровня.

Атом может поглощать или испускать кванты света (фотоны). Квант света частоты  $\nu$  обладает энергией  $\varepsilon = h\nu$ . При поглощении или испускании фотона энергия атома изменяется, т. е. он совершает переходы с одного энергетического уровня на другой. Если атом переходит с более высокого уровня  $E2$  на уровень  $E1$ , то излучается фотон с энергией  $\varepsilon = E2 - E1$ . Такой фотон может поглотиться другим таким же атомом, имеющим энергию  $E1$ . Тогда этот атом перейдет с уровня  $E1$  на более высокий уровень  $E2$ .

Дискретность энергетического спектра приводит к тому, что атомы могут излучать фотоны лишь с вполне определенными значениями энергии. Поскольку каждому значению энергии фотона  $\varepsilon = h\nu$  соответствует вполне определенная частота света  $\nu$ , то и оптический спектр, излучаемый отдельными атомами, представляет собой систему отдельных спектральных линий.

В газах атомы (или молекулы) обычно находятся на расстояниях, значительно превышающих их размеры. Это приводит к тому, что силы взаимодействия между ядром и электронами в данном атоме в среднем оказываются значительно больше сил взаимодействия их с ядрами и электронами других атомов. Поэтому для газов хорошим приближением служит модель, в которой структурными единицами являются отдельные атомы или молекулы, в среднем относительно слабо взаимодействующие между собой.

Для конденсированного состояния вещества, т. е. в жидких и твердых телах, расстояния между соседними атомами мало отличаются от размеров атома. Силы взаимодействия между ядрами и электронами, образующими соседние атомы, в таких телах достаточно велики, и модель, в которой структурными единицами являются отдельные атомы, можно применять лишь приближенно для объяснения некоторой ограниченной области явлений. Теория, развитая на основании такой атомной модели, может быть названа *атомной или молекулярно-кинетической* теорией. Для объяснения же многих других явлений требуется более совершенная модель, в которой учитывается значительное взаимодей-



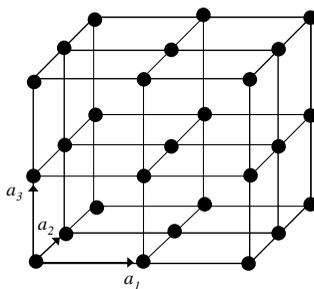
## Механические и физические свойства материалов

стве между частицами (электронами и ядрами), образующими соседние атомы. Строго говоря, учет этого взаимодействия требует рассмотрения квантовомеханической задачи о движении единой системы всех ядер и электронов, входящих в состав данного тела. Однако такая задача чрезвычайно сложна и не может быть решена точно.

Для ее приближенного решения можно учесть тот хорошо установленный факт, что внутренние электроны атомов незначительно изменяют свои состояния при образовании конденсированного вещества из газа. Существенно изменяются состояния лишь наружных, главным образом валентных, электронов, так как они сильнее всего взаимодействуют с соседними атомами и по сравнению с внутренними электронами слабо связаны с ядром своего атома. Наружные электроны атомов в жидких и твердых телах уже не принадлежат каждый своему атому, а в большей или меньшей степени оказываются обобществленными между всеми атомами данного тела.

Таким образом, например, в случае жидкого или твердого металла мы приходим, с одной стороны, к системе положительно заряженных ионов (атомных остатков, образующихся в результате обобществления наружных электронов) и с другой - к системе обобществленных, или "коллективизированных", электронов, не связанных с каким-либо определенным атомом и способных более или менее свободно двигаться в пространстве, занятом металлом.

Между жидкими и кристаллическими твердыми телами имеется существенное различие. Например, в твердом металле положительные ионы образуют более или менее правильную трехмерную кристаллическую решетку, т. е. их положения в пространстве периодически повторяются в трех направлениях. Для идеального случая, когда не принимаются во внимание тепловое движение, в котором всегда участвуют ионы твердого тела, и различные статические (не изменяющиеся со временем) искажения кристаллической решетки, она может быть построена параллельным переносом одного или определенной группы ионов на одинаковые для каждого из трех упомянутых направлений расстояния, равные длинам векторов  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  - так называемых основных векторов (или периодов) кристаллической решетки.



г)

Рис. 1.3. Расположение центров атомов в кристаллических решетках: простая кубическая решетка.

На рис. 1.3 изображена часть простой кубической решетки, для которой основные векторы взаимно перпендикулярны и имеют одинаковую длину; на кубическую ячейку, построенную на этих векторах (элементарную ячейку), приходится один ион.

Если в кристалле отсутствуют статические искажения, но ионы принимают участие в тепловом движении, то правильное расположение имеют точки, около которых группируются случайные положения этих ионов - узлы кристаллической решетки. Если известно положение одного из узлов, то, зная основные векторы решетки, можно найти положение аналогичного узла, сколь далеко ни был бы он расположен. В этом смысле можно говорить о порядке на дальних расстояниях, или *о дальнем порядке* в расположении узлов решетки в кристаллах.

В жидкостях такой дальний порядок отсутствует. Имеется лишь связь (корреляция) между положениями атомов на сравнительно близких расстояниях, исчезающая при увеличении расстояний, т. е. имеется только *ближний порядок* в пространственном расположении атомов.

Металлам в твердом состоянии (которые только и будут рассматриваться далее) можно, таким образом, сопоставить упрощенную модель, в которой металл считается состоящим из двух подсистем: кристаллической решетки из более или менее прочно связанных положительно заряженных ионов и как бы "газа" или "жидкости" обобществленных электронов, не локализованных около каких-либо определенных ионов и достаточно свободно



## Механические и физические свойства материалов

движущихся в этой решетке. Рассмотрение таких электронов в указанной модели (а также в некоторых случаях учет и сильнее связанных с ионами более внутренних электронов) дает возможность развить более совершенную электронную теорию металлов, позволяющую объяснить ряд таких свойств, для понимания которых необходимо непосредственно рассматривать процессы, происходящие с электронами. Такие свойства металлов могут быть условно названы "электронными"<sup>1</sup>.

### 2. Электронная подсистема.

Как уже упоминалось, электроны, обладающие очень малой массой, имеют резко выраженные волновые свойства. Поэтому систему электронов следует рассматривать методами квантовой механики. Такое рассмотрение встречает большие трудности и точно проведено быть не может.

Причина этих трудностей связана с наличием взаимодействия между электронами, которое сильно усложняет решение задачи об определении возможных состояний движения электронной подсистемы в кристаллической решетке. Поэтому приходится ограничиваться различными приближенными способами решения этой задачи. Для объяснения тех явлений, для которых взаимодействие между электронами существенно, его учитывают приближенно, а для явлений, основные характерные особенности которых могут быть поняты без явного учета взаимодействия электронов, его учитывают неявно или в простейшем случае вообще не принимают во внимание. В таком приближении электроны движутся независимо друг от друга, в результате чего задача сильно упрощается и сводится к рассмотрению движения одного электрона в кристаллической решетке положительно заряженных ионов (одноэлектронная теория).

Решение этой задачи приводит к следующим результатам. Оказывается, что, так же как и в случае атома, энергия электрона в кристаллической решетке (которую мы будем считать идеально

---

<sup>1</sup> Разумеется, возможно развить электронную теорию и тех явлений, которые обычно трактуются в рамках молекулярно-кинетических представлений. Указанное выше разграничение между явлениями носит в известной степени условный характер. Важно лишь, что основные характерные особенности некоторой группы явлений могут быть поняты без явного учета имеющихся в металлах электронов, а для другой группы это оказывается невозможным.



## Механические и физические свойства материалов

правильной) может принимать только некоторые, а не любые значения. Однако теперь эти возможные значения энергии не резко разграничены, как в атоме, а образуют практически непрерывные интервалы значений, которые разделяются интервалами "запрещенных" значений энергии.

Таких запрещенных значений энергии электрон благодаря своим квантовым особенностям вообще не может иметь. Если отложить значения энергии электрона вдоль некоторой вертикальной оси и провести через концы полученных интервалов прямые линии, перпендикулярные оси, то получится система энергетических полос - *энергетический спектр электрона* в кристаллической решетке. Характерной особенностью такого спектра является то, что с увеличением энергии  $E$  ширина "разрешенных" полос увеличивается, а "запрещенных" - уменьшается.

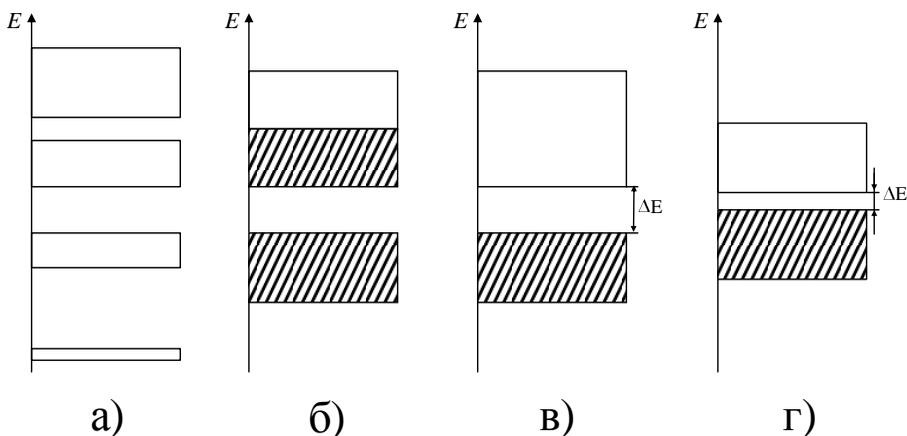


Рис. 1.4. Вид энергетических спектров электрона в кристаллической решетке (а) и заполнение электронами энергетических полос в случае металла (б), диэлектрика (в) и полупроводника (г). Заштрихована заполненная часть полос.

Такого же типа энергетический спектр электрона в кристаллической решетке можно получить и при несколько другом подходе к задаче. Как уже упоминалось, отдельные атомы имеют дискретный энергетический спектр, представляющий собой систему резко разграниченных энергетических уровней. Если же



## Механические и физические свойства материалов

большое число атомов постепенно сближается, образуя кристаллическую решетку, то, как можно показать, в результате их взаимодействия энергетические уровни, на которых находятся электроны в этих атомах, должны расщепиться на множество близко расположенных уровней, образующих полосы возможных значений энергии, отделенные "запрещенными" участками, если эти полосы не перекрываются (что и будет предполагаться в дальнейшем).

Каждой "разрешенной" полосе соответствует определенное число возможных состояний, в которых может находиться электрон, образующих так называемую зону. Состояние электрона в кристаллической решетке определяется заданием номера зоны, волнового вектора  $k$ , характеризующего электронную волну в решетке и в некотором смысле аналогичного импульсу электрона, и направления его спина (спинового момента количества движения, который, согласно законам квантовой физики, может принимать лишь две противоположные ориентации).

Электроны, являясь частицами с полуцелым спином, подчиняются квантовому статистическим законам, составляющим основу так называемой статистики Ферми - Дирака, описывающей поведение систем большого количества электронов. Одним из основных положений этой статистики является принцип Паули, согласно которому в

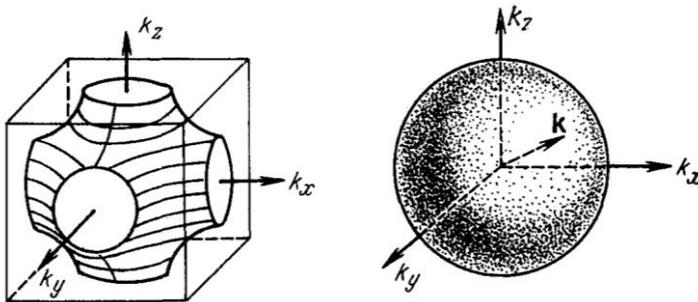


Рис. 1.5. Возможные формы поверхности Ферми: а) открытая; б) замкнутая.

одном и том же состоянии не может находиться два и более электронов. Следовательно, каждое состояние может или быть занято одним электроном, или оставаться незанятым. Находясь в каждом состоянии, электрон имеет некоторое значение энергии.



## Механические и физические свойства материалов

Число возможных состояний в зоне чрезвычайно велико - порядка числа атомов, образующих кристалл.

Состояния электрона в зоне, характеризующиеся волновым вектором  $k$ , изображают в  $k$ -пространстве, т. е. в пространстве, где на трех взаимно перпендикулярных осях координат отложены составляющие  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_z$ . Для этого в  $k$ -пространстве от начала координат откладывают векторы  $k$ , соответствующие возможным состояниям движения электрона. Концы таких векторов для всех состояний зоны при этом оказываются лежащими в некотором многограннике, который называется *зоной Бриллюэна*. Для простой кубической решетки одна из зон Бриллюэна имеет форму куба, изображенного на рис.1.5,а. Иногда для наглядности  $k$ -пространство разделяют на малые ячейки, количество которых равно числу возможных векторов  $k$ . Тогда каждая ячейка будет соответствовать в данной зоне двум состояниям электрона с противоположно направленными спинами (которые условно можно считать ориентированными "вверх" и "вниз").

При абсолютном нуле температуры наиболее устойчивым состоянием кристалла является состояние с наименьшей энергией. Поэтому все электроны стремятся занять ячейки с возможно меньшими значениями энергии. Таким ячейкам соответствуют малые векторы  $k$ , т.е. они расположены в  $k$ -пространстве вблизи от начала координат. Однако, в силу принципа Паули, заполнение ячеек возможно лишь в том случае, если в них находится меньше двух электронов. После размещения всех электронов окажутся занятыми все состояния с малыми значениями энергии, причем каждое - одним электроном, и могут остаться свободными состояния в зоне с большими энергиями (если число электронов недостаточно для их заполнения).

В соответствии с этим в твердых телах возможны два следующих существенно различных случая:

1. состояния в зоне Бриллюэна при температуре абсолютного нуля все заполнены электронами
2. часть из этих состояний не занята.

Во втором случае электроны заполняют лишь часть зоны, соответствующую меньшим энергиям, отделенную от незаполненной части некоторой поверхностью в  $k$ -пространстве, на которой энергия электронов равна так называемой *энергии Ферми*. Такая поверхность получила название *поверхности Ферми*.

Таким образом, при абсолютном нуле все ячейки внутри этой поверхности полностью заняты, т. е. содержат по два электрона, а вне ее все ячейки свободны и не содержат электронов.



## Механические и физические свойства материалов

В случае совершенно свободных электронов (вообще не взаимодействующих с кристаллической решеткой) поверхность Ферми имеет вид сферической поверхности (рис. 1.5, б). Для электронов, взаимодействующих с решеткой, форма поверхности Ферми может весьма сильно отличаться от сферической. В общем случае поверхности Ферми можно разделить на два типа: замкнутые и открытые. К замкнутым относится, например, сферическая поверхность (рис. 1.5, б). На рис. 1.5, а изображена открытая поверхность (в одной зоне). Такие поверхности имеют отверстия и поэтому не являются замкнутыми. К открытым поверхностям относится, например, поверхность Ферми меди, изображенная на рис. 1.6.

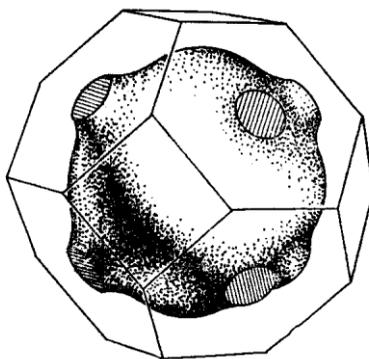


Рис. 1.6. Вид поверхности Ферми для меди.

Вид поверхности Ферми и особенно принадлежность ее к типу замкнутых или открытых поверхностей оказывает существенное влияние на многие электронные свойства металлов. Поэтому изучение формы поверхности Ферми для различных металлов является одной из важнейших задач металлофизики.

Развитие теории металлов позволило связать особенности формы поверхности Ферми с различными явлениями, которые могут быть непосредственно экспериментально исследованы. Это привело к возможности решить обратную задачу о восстановлении формы поверхности Ферми в результате анализа соответствующих экспериментальных данных. Здесь прежде всего следует отметить разнообразные явления, происходящие в чистых металлах с неискаженной решеткой при очень низких температурах и в



## Механические и физические свойства материалов

сильных магнитных полях. Оказывается, что при этих условиях с изменением напряженности магнитного поля ряд величин, характеризующих такие явления, изменяется немонотонно, проходя через несколько максимумов и минимумов. К таким величинам относятся, например, электросопротивление и магнитная восприимчивость. Эти осциллирующие зависимости оказываются тесно связанными с формой поверхности Ферми, и их изучение дает один из методов решения сформулированной выше задачи.

Для этой же цели с успехом применяется явление циклотронного резонанса в металлах. Это явление наблюдается при низких температурах в чистых, неискаженных кристаллах металлов, параллельно поверхности которых приложено постоянное магнитное поле. Такой металл помещают в высокочастотное электромагнитное поле, которое, как известно, не проникает внутрь металла и существует лишь в очень тонком поверхностном слое (так называемый *скин-эффект*). Двигаясь в магнитном поле, электроны искривляют свою траекторию, которая приобретает вид спирали. При этом оказывается возможным случай, когда электроны, двигаясь по такой спиральной траектории, на каждом обороте заходят в поверхностный слой и попадают в высокочастотное поле (рис.1.7).

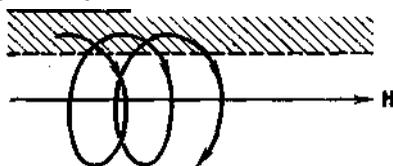


Рис.1.7. Траектория электрона в условиях циклотронного резонанса. Заштрихован поверхностный слой металла, куда проникает высокочастотное поле, направление постоянного магнитного поля напряженности  $H$  показано стрелкой.

В переменном высокочастотном электромагнитном поле электрическое и магнитное поля быстро изменяются со временем, периодически изменяя свои направления. Электроны могут попасть в поверхностный слой металла в такой момент, когда направление переменного электрического тока таково, что оно будет ускорять электроны и их энергия увеличится. Если частота вращения электрона на спиральной орбите и частота высокочастотного поля совпадают (или вторая из этих частот кратна первой), то электрон каждый раз будет приходить в поверхностный слой, встречая там поле одного и того же направления, т.е. каждый раз будет ускоряться и увеличивать свою энергию, аналогич-



## Механические и физические свойства материалов

но тому, как это происходит с частицей, ускоряемой в циклотроне. При этом будет наблюдаться так называемое резонансное поглощение энергии высокочастотного поля электронами.

Характерные особенности этого явления определяются формой поверхности Ферми и могут служить поэтому для ее исследования.

Для определения формы поверхности Ферми широко применяется метод, основанный на изучении поглощения ультразвука металлами, помещенными в магнитное поле (магнитоакустический эффект). В этом случае также оказывается возможным эффект резонансного поглощения энергии электронами, особенности которого тесно связаны с поверхностью Ферми.

Знание особенностей энергетического спектра электронов в кристаллах и характера заполнения его уровней электронами позволяет дать ответ на принципиально важный для физики твердого тела вопрос: почему одни твердые тела являются металлами - проводниками, другие - диэлектриками и третьи - полупроводниками?

### 3. Металлы, диэлектрики и полупроводники.

Вернемся к схеме полос энергетического спектра электрона в кристаллической решетке, изображенной на рис.1.4,а. Пусть при температуре абсолютного нуля самая верхняя полоса, которая еще содержит электроны, занята ими не полностью, а во всех более низких полосах энергии (соответствующих меньшим энергиям) все состояния заполнены (см. рис.1.4,б). В этой верхней полосе остается некоторое количество состояний (или соответствующих им энергетических уровней), не занятых электронами, т.е. поверхность Ферми расположена в зоне, соответствующей этой полосе.

Что произойдет, если тело с таким заполнением полос энергетического спектра мы включим в цепь электрического тока, т. е. приложим к нему электрическое поле? Электрическое поле, действуя на электроны с определенной силой, будет вызывать их ускорение. Некоторые из них при этом увеличат свою энергию, т. е. перейдут в незанятые состояния с большей энергией. Для тела рассматриваемого типа это вполне возможно, так как рядом с занятыми уровнями находятся свободные уровни той же энергетической полосы и ничто не препятствует переходу электронов на эти свободные уровни. В результате ускорения электронов полем



## Механические и физические свойства материалов

в теле возникает электрический ток. Следовательно, оно является проводником электричества. Существенно подчеркнуть, что проводимость у такого тела существует и при температуре абсолютного нуля (ведь именно этот случай мы и рассматриваем). Такими телами (проводниками) и являются металлы.

Рассмотрим теперь твердое тело другого типа. Пусть в нем при абсолютном нуле полностью заняты как самая верхняя полоса, еще содержащая электроны, так и все низшие полосы энергии, тогда как все полосы с большими энергиями совершенно свободны (см. рис.1.4, *в* и *г*). Приложив к такому телу электрическое поле (не очень большой напряженности), мы получим уже совершенно другой результат. В данном случае электроны не смогут непрерывно увеличивать свою энергию, так как для этого требуется выход за пределы полосы в область "запрещенных" значений энергии, которые электрон не может иметь. Внутри же полосы все состояния заняты и более одного электрона содержать не могут. В таком твердом теле электрическое поле не сможет ускорить электроны и вызвать электрический ток. При абсолютном нуле температуры тела такого типа не имеют проводимости. Они являются неметаллическими кристаллами.

Однако проводимость может появиться, если электроны заполненной полосы сразу получают достаточную порцию энергии для того, чтобы перескочить "запрещенный" участок и попасть в верхнюю свободную полосу. Здесь имеется много свободных состояний, и ускорение электронов полем вполне возможно. В токе смогут принять участие тогда и электроны нижней полосы, так как в результате ухода части электронов в ней появятся свободные места, называемое *дырками*. Энергия, необходимая для перехода электронов в верхнюю полосу, может быть получена от тепловых колебаний кристаллической решетки при повышении температуры или приобретена в результате поглощения световой энергии при освещении тела светом подходящей длины волны. При этом тело становится проводником.

Рассмотрим случай, когда проводимость появляется в результате нагревания тела. В этом случае она быстро растет с повышением температуры. Число электронов, которые способны перейти в верхнюю полосу при некоторой данной температуре, резко зависит от ширины  $\Delta E$  "запрещенного" участка. Если  $\Delta E$  достаточно велико (см. рис.1.4, *в*), то при всех температурах вплоть до температуры плавления число электронов, появляющихся в верхней полосе, оказывается очень малым и обусловленная электронами проводимость ничтожна. Такие тела являются



## Механические и физические свойства материалов

*диэлектриками.* Если же  $\Delta E$  мало (см. рис.1.4,*г*), то в верхней полосе может появиться значительное число электронов и тело будет иметь гораздо большую проводимость. Такие тела являются *полупроводниками.*

В соответствии со сказанным выше электроны в частично заполненных зонах твердого тела, обуславливающие его проводимость называются *электронами проводимости.*

Во многих полупроводниках источниками таких электронов служат, например, атомы примесей, приводящие к появлению дополнительных "разрешенных" энергетических уровней электрона в "запрещенном" участке, лежащих вблизи нижнего края верхней полосы. Электроны могут переходить с таких уровней в верхнюю полосу в результате теплового возбуждения и участвовать в проводимости. Примеси другого типа могут приводить к появлению добавочных энергетических уровней в "запрещенном" участке, лежащих вблизи верхнего края нижней занятой электронами полосы. Электроны могут переходить из нижней полосы на примесные уровни в результате теплового возбуждения. Появляющиеся в нижней полосе дырки также делают возможным протекание тока, т. е. обуславливают проводимость.

Следует отметить, что между диэлектриками и полупроводниками нет столь существенной принципиальной разницы, как между металлическими и неметаллическими кристаллами. Металлами являются твердые тела, в которых при абсолютной температуре  $T$ , равной нулю, имеется частично заполненная электронами зона (занятая ее часть ограничена поверхностью Ферми). При  $T=0$  металлы имеют отличную от нуля и весьма большую электронную проводимость, т. е. конечное электросопротивление, тогда как для неметаллических кристаллов при  $T=0$  проводимость равна нулю, т. е. электросопротивление равно бесконечности (если нет других источников электронов, кроме теплового возбуждения).

### **4. Тепловые колебания кристаллической решетки.**

Мы рассмотрели особенности и основные свойства двух подсистем, образующих металл, - кристаллической решетки и свободных электронов. Перейдем к рассмотрению основных физических процессов, происходящих в металлах и сплавах, а также их разнообразных свойств. Остановимся сначала на таких процессах, для понимания основных особенностей которых можно явно не учитывать наличие электронов и пользоваться атомной моделью металла.



## Механические и физические свойства материалов

Рассмотрим сначала тепловое движение атомов кристаллической решетки. Силы взаимодействия атомов в металлах зависят от расстояния между ними. Наибольшим является взаимодействие атомов со своими ближайшими соседями. Находясь в узлах решетки, атомы занимают положения равновесия. Каждая пара соседних атомов взаимодействует таким образом, что при их сближении между ними возникает сила отталкивания, а при удалении - сила притяжения. Поэтому, если один из атомов смещается из своего равновесного положения, то появляется сила, стремящаяся вернуть его обратно.

Двигаясь в обратном направлении, атом по инерции проскочит положение равновесия, и такой процесс будет повторяться многократно. В результате атом придет в колебательное движение около положения равновесия.

С другой стороны, если какой-нибудь атом сместится, то изменятся силы, действующие на соседние атомы. Это в свою очередь приведет и к их смещению. В такой процесс будут включаться атомы, все более и более удаленные от исходного атома, т. е. в кристаллической решетке возникнет и начнет распространяться некоторое волнообразное возмущение - упругая волна. Атомы при этом будут совершать не независимые движения, а участвовать в некотором упорядоченном коллективном колебательном движении.

Для появления таких колебаний не обязательно действие на тело каких-либо внешних сил. Они могут возникать благодаря тепловому возбуждению. При этом атомы сравнительно недалеко отклоняются от своих положений равновесия. С повышением температуры амплитуды колебаний атомов возрастают, но даже при температуре плавления они остаются малыми по сравнению с расстоянием до соседних атомов. Таким образом, тепловое движение атомов твердого тела носит, в основном, колебательный характер.

Характерным видом движения атомов кристалла являются так называемые *нормальные колебания*, при которых все атомы тела колеблются с одной и той же частотой.

Для каждого кристаллического тела имеется определенное, весьма большое число таких колебаний. Их частоты не могут быть сколь угодно большими, и колебательный спектр твердого тела заканчивается на некоторой максимальной частоте. Это означает, что длины волн возможных волнообразных движений решетки не могут быть сколь угодно малыми. Их наименьшее значение, как и следует ожидать, определяется постоянной кристалли-



ческой решетки.

Интересно, что и в колебаниях атомов кристалла проявляются чуждые классической физике квантовые особенности. Так, например, колебательное движение решетки не прекращается даже при температуре абсолютного нуля, несмотря на то что тепловое возбуждение отсутствует и система находится в состоянии с наименьшей энергией. Однако эта наименьшая энергия не равна нулю, оказывается равной некоторой конечной величине, называемой *нулевой энергией*.

Как хорошо известно, свет в одних условиях проявляет волновые свойства, а в других - корпускулярные, т. е. может быть уподоблен не только потоку электромагнитных волн, но и системе летящих световых корпускул - квантов света или фотонов. Аналогично этому и в кристаллической решетке происходит много явлений, в которых проявляется квантовый характер колебаний. Такие явления могут быть поняты, если рассматривать не упругие волны, а систему движущихся в решетке некоторых как бы корпускул (так называемых квазичастиц), обладающих определенной энергией. Такие квазичастицы получили название *фононов*.

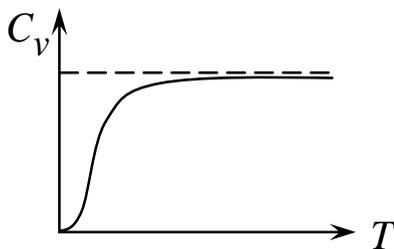


Рис. 1.8. Температурная зависимость теплоемкости твердого тела при постоянном объеме, связанной с колебаниями кристаллической решетки.

Теория тепловых колебаний решетки хорошо объясняет многие связанные с ними свойства металлов. Так, зная энергию, которая должна быть передана кристаллической решетке на возбуждение колебаний при ее нагревании, можно найти теплоемкость решетки и ее зависимость от температуры. Расчет приводит к выводу, что в предельном случае низких температур (вблизи



абсолютного нуля) эта теплоемкость оказывается пропорциональной кубу абсолютной температуры  $T$ , т.е. быстро убывает, стремясь к нулю с уменьшением  $T$ . В предельном случае высоких температур рассматриваемая теплоемкость не зависит от  $T$ . На рис.1.8 приведена типичная зависимость теплоёмкости (при постоянном объёме)  $C_v$ , обусловленной тепловыми колебаниями решётки, от абсолютной температуры  $T$ .

Тепловое расширение твердых тел также связано с тепловыми колебаниями решетки. Характер колебаний атомов в решетке определяется видом кривой зависимости энергии взаимодействия атомов от расстояния между ними. Два соседних атома, находясь в положениях равновесия, имеют минимальную энергию взаимодействия. Если при их удалении эта энергия увеличивается на такую же величину, как и при сближении на такое же расстояние, то упомянутая кривая имеет симметричную форму. В простейшем случае она является параболой. Теоретический расчет показывает, что в этом случае твердое тело не должно расширяться при нагревании. Если же при сближении атомов энергия их взаимодействия возрастает быстрее, чем при удалении, т. е. кривая зависимости этой энергии от расстояния имеет несимметричную форму, то твердое тело должно расширяться при увеличении температуры. Реальные твердые тела относятся к последнему типу. В таких телах колебания атомов имеют особый характер (они называются ангармоническими колебаниями). Такие особенности колебаний решетки, связанные с несимметричной формой кривой энергии взаимодействия атомов, обуславливают тепловое расширение твердых тел.

## **5. Электронные свойства металлов. Электронная теплоемкость.**

Перейдем к рассмотрению таких свойств металлов и сплавов, для объяснения которых нужно явно учитывать наличие электронов. В соответствии с этим будем пользоваться уже не атомной моделью, как это делалось раньше, а электронной моделью, согласно которой металл рассматривается состоящим из двух подсистем: кристаллической решетки и более или менее свободных электронов проводимости.

Прежде всего рассмотрим электронную теплоемкость металлов, т. е. ту часть теплоемкости, которая обусловлена электронами проводимости. Как уже выяснили ранее, электроны проводимости в определенном приближении можно рассматривать как некоторый электронный газ, заключенный в объеме металли-



ческого тела.

Если бы электроны были обычными корпускулами, для которых справедливы законы классической физики, а не микрочастицами, подчиняющимися квантовым законам, то газ таких частиц имел бы значительную теплоемкость, сравнимую по величине (при не очень низких температурах) с теплоемкостью ионной решетки. Однако опыт показал, что этот вывод классической физики не соответствует действительности. Электроны проводимости практически не вносят своей доли в теплоемкость металлов. Принадлежащая им доля при комнатной температуре оказалась приблизительно в 100-200 раз меньше доли, обусловленной кристаллической решеткой. Этот результат еще раз убедительно доказал, что электроны не являются классическими корпускулами и для описания электронного газа необходимо применять квантовые законы.

Ранее были выяснены особенности заполнения электронами состояний в  $k$ -пространстве, связанные с тем, что электроны подчиняются статистике Ферми-Дирака и для них оказывается справедлив принцип Паули. Как мы видели, эти особенности заключаются в следующем. В металлах при абсолютной температуре  $T$ , равной нулю, состояния заполняются электронами таким образом, что каждое из состояний, с энергией, меньшей энергии Ферми  $E_F$ , оказывается занятым одним электроном, а состояния с энергией, большей  $E_F$ , свободны. С повышением температуры небольшая часть электронов, получивших добавочную энергию в результате теплового движения, переходит в ячейки, лежащие вне поверхности Ферми, и освобождает некоторые места в ячейках внутри нее. Такие процессы главным образом происходят в очень узком слое  $k$ -пространства, лежащем вблизи поверхности Ферми.

Обозначим через  $f$  среднее число электронов в одном состоянии с энергией  $E$  и графически представим зависимость  $f$  от энергии  $E$  электрона. В результате получим кривые, приближенно изображенные на рис.1.9.

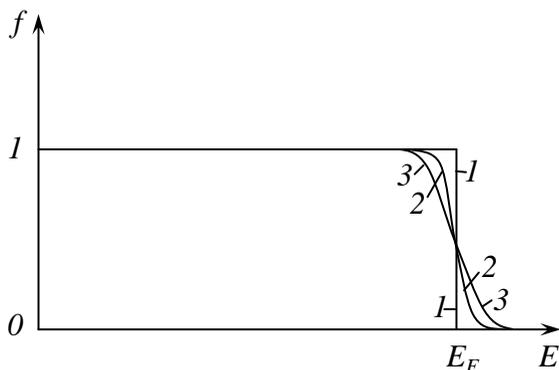


Рис 1.9. Зависимость функции распределения Ферми-Дирака от энергии электрона при различных температурах: 1 - при  $T=0$ ; 2 - при  $T=T_1$ ; 3 - при  $T=T_2$  ( $T_2>T_1$ )

Величина  $f$  получила название функции распределения электронов по состояниям в статистике Ферми - Дирака. При  $T=0$  кривая зависимости  $f$  от  $E$  имеет прямоугольную форму и резко обрывается от значения 1 к значению 0 при  $E = E_F$ . С повышением температуры углы этой кривой постепенно закругляются (кривые 2 и 3); однако при всех температурах вплоть до температуры плавления металла интервал энергий, в котором происходит заметное "размазывание" распределения электронов, оказывается малым по сравнению с энергией Ферми  $E_F$ .

Указанная особенность функции распределения Ферми-Дирака позволяет объяснить малую величину электронной теплоемкости. Действительно, если с изменением температуры функция  $f$  претерпевает лишь небольшие изменения, т. е. лишь очень малая доля всех электронов изменяет свои состояния, то суммарная энергия всего электронного газа слабо зависит от температуры. Теплоемкость же (при постоянном объеме), как известно, равна изменению этой энергии газа при повышении температуры на  $1^\circ$ . При нагревании на  $1^\circ$  кривая  $f(E)$  очень мало изменит свою форму. Поэтому мало изменится и энергия газа, т. е. теплоемкость электронного газа будет очень мала.

Точный расчет подтверждает эти качественные соображения и в согласии с опытом приводит к выводу, что электронная теплоемкость при комнатных температурах на два порядка меньше теплоемкости кристаллической решетки. Следует, однако, отметить, что при достаточно низких температурах электронная теплоемкость может стать сравнимой с теплоемкостью решетки и



## Механические и физические свойства материалов

даже превзойти ее. Это объясняется тем, что при малых значениях  $T$ , теплоемкость, связанная с колебаниями решетки, пропорциональна  $T^3$ , а электронная теплоемкость, как показывает расчет, пропорциональна  $T$ , т. е. при приближении к абсолютному нулю убывает гораздо медленнее. Обычно эти теплоемкости оказываются одинаковыми при температурах порядка  $1^\circ K$ , а при еще более низких температурах главную роль играет уже электронная теплоемкость.

### 6. Электропроводность и теплопроводность.

Рассмотрим теперь такое характерное свойство металлов, как их электропроводность (или обратную величину - электросопротивление).

Попытаемся сначала выяснить, какими причинами вызвано электросопротивление, характеризующее сопротивление металла прохождению электрического тока, т. е. потока движущихся электронов проводимости. Существенно подчеркнуть, что объяснение особенностей электросопротивления металлов может быть дано только при учете волновых свойств электронов, так как старое классическое представление об электроне как о локализованной в пространстве маленькой частице оказывается здесь несостоятельным. Следовательно, мы должны рассматривать поток электронных волн, распространяющихся в кристаллической решетке металла.

Можно показать, что идеальная, не содержащая искажений решетка не должна оказывать рассеивающего действия на поток электронных волн, который будет проходить через нее без какого-либо сопротивления. Рассеяние, приводящее к появлению электросопротивления, появляется, в тех случаях, когда в решетке имеются различного вида нарушения ее правильного периодического строения. Эти дефекты решетки создают нечто вроде "мути", рассеивающей электронные волны, ослабляющей поток электронов и вызывающей появление электросопротивления.

Различные виды нарушений правильности кристаллической решетки можно разделить на следующие три основных типа:

- 1) тепловые колебания;
- 2) примеси атомов других сортов к данному металлу, вызывающие неперIODическое чередование ионов разного сорта;
- 3) различного вида статические геометрические искажения решетки.

В соответствии с этим и электросопротивление реального



## Механические и физические свойства материалов

металла, в котором в той или иной степени имеются все эти виды нарушений, обычно приближённо может быть представлено состоящим из слагаемых, обусловленных этими видами искажений. Естественно ожидать, что первое из этих слагаемых, связанное с тепловыми колебаниями ионов, должно быть тем больше, чем интенсивнее совершаются колебания, т. е. чем выше температура. Что же касается остальных двух слагаемых, то вызывающие их причины не связаны с тепловым движением, и эти слагаемые вообще не должны зависеть от температуры. Действительно, оказывается, что удельное электросопротивление  $R$  реального металла приближенно может быть представлено как сумма двух частей:  $R=R_1(T)+R_2$ , где  $R_1(T)$  зависит от температуры  $T$ , стремясь к нулю при приближении  $T$  к абсолютному нулю, тогда как второе слагаемое  $R_2$  не зависит от  $T$  и остается при  $T=0$ . Поэтому часть  $R_2$  называется *остаточным электросопротивлением*.

Обычный вид зависимости  $R$  от  $T$  показан на рис.1.10 (кривая 1). В предельном случае низких температур  $R_1(T)$  изменяется пропорционально  $n$ -й степени абсолютной температуры:  $R_1(T)=A \cdot T^n$ , где  $A$  - коэффициент, а  $n$  может принимать для разных металлов различные значения от 2 до 6. Типичным является случай, когда  $n=5$ . В другом предельном случае достаточно высоких температур  $R_1$  обычно пропорционально  $T$ , и лишь при весьма высоких температурах, близких к температуре плавления, в  $R_1$  входит еще малое слагаемое, пропорциональное  $T^2$  и обусловленное в основном упоминавшимся выше ангармонизмом тепловых колебаний ионов.

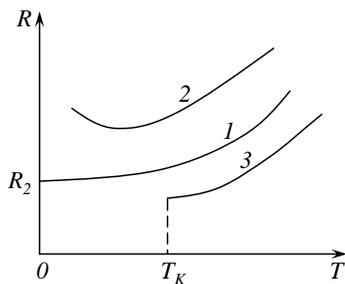


Рис. 1.10. Различные типы зависимости электросопротивления металлов от абсолютной температуры при низких температурах.



## Механические и физические свойства материалов

Теория электросопротивления металлов, основанная на электронной модели, дает возможность объяснить эти факты, причем оказывается, что для этого нужно учитывать такие процессы, как излучение и поглощение фононов электронами. Таким образом, описанные выше кванты поля колебаний решетки - фононы играют здесь важнейшую роль.

Остаточное электросопротивление  $R_2$  вызывается чужеродными атомами и статическими геометрическими искажениями решетки. Поэтому оно должно увеличиваться по мере того, как указанные факторы все более нарушают периодичность кристаллической решетки, что и наблюдается на опыте. В связи с этим измерение остаточного электросопротивления является весьма чувствительным и удобным методом изучения различных дефектов решетки. Так, например, величина остаточного электросопротивления металлов, которая убывает по мере их очистки от примесей, может служить показателем чистоты металла. Одним из наиболее чистых полученных в настоящее время металлов является цинк чистоты 99,99999%. Его остаточное электросопротивление столь мало, что отношение электросопротивления при температуре жидкого гелия ( $4,2^\circ K$ ) к электросопротивлению при комнатной температуре имеет величину порядка  $10^{-5}$ . Вакансии, внедренные атомы и дислокации приводят к значительному возрастанию остаточного электросопротивления металлов, в связи с чем это явление широко используется для изучения таких дефектов.

Следует отметить, что для ряда металлов были обнаружены весьма интересные эффекты, не укладывающиеся в рамки изложенных выше простых представлений о рассеянии электронных волн на различных несовершенствах кристаллической решетки. Назовем здесь лишь два таких эффекта. В некоторых металлах, содержащих небольшое количество примеси, был обнаружен минимум на температурной зависимости электросопротивления, лежащий в области низких температур. У таких металлов при понижении температуры ниже той, которой соответствует минимум, электросопротивление не убывает, как этого следовало бы ожидать, исходя из развитых выше представлений, а начинает возрастать. Типичный вид зависимости сопротивления от температуры для этого случая показан на рис.1.10 (кривая 2). Явление другого типа наблюдается также при низких температурах и заключается в полном исчезновении электросопротивления "ниже некоторой определенной температуры. Это интересное явление, называемое *сверхпроводимостью*, мы рассмотрим в даль-



нейшем более подробно.

Электропроводность характеризует процесс протекания электрического тока, т. е. переноса электрического заряда электронами в металлах. Однако наряду с зарядом электроны переносят еще и энергию. Поэтому, если в металле между различными его участками создана некоторая разность температур, то электроны будут переносить энергию из более горячих областей в холодные, участвуя в процессе теплопроводности. Опыт показывает, что те металлы, которые имеют большую электропроводность, обладают и высокой теплопроводностью. Это находит свое выражение в известном законе Видемана - Франца, согласно которому отношение коэффициента теплопроводности к электропроводности металла приблизительно равно некоторой универсальной (одинаковой для разных металлов) постоянной величине, умноженной на абсолютную температуру. Хотя для некоторых металлов, особенно при низких температурах, наблюдаются значительные отклонения от этого закона, тем не менее имеется довольно много металлов, для которых он достаточно хорошо выполняется при не слишком низких температурах. Такая связь между электропроводностью и теплопроводностью металлов объясняется тем, что в них электрический и тепловой токи осуществляются одними и теми же носителями заряда и энергии - электронами проводимости.

Следует, однако, отметить, что в металлах, кроме электронного механизма передачи тепла, существует еще другой механизм, обусловленный колебаниями кристаллической решетки. Таким образом, в общий тепловой поток вносят свой вклад не только электроны, но и колеблющаяся решетка, через которую тоже может передаваться энергия. Поскольку этот второй механизм не связан с электронами проводимости, он приводит к отклонениям от закона Видемана - Франца. С квантовой точки зрения здесь следует рассматривать не колебания решетки, а фононы, участвующие в процессе передачи тепла. В чистых металлах роль фононов в теплопроводности обычно мала. Однако в сплавах (особенно в неупорядоченных) фононная теплопроводность может быть величиной того же порядка, что и электронная.

## **7. Сверхпроводимость**

В 1911 г. голландский физик Камерлинг-Оннес, измеряя электрическое сопротивление ртути при очень низких температурах обнаружил, что при температуре  $4,2^{\circ}\text{K}$ , сопротивление ртути исчезает. В дальнейшем было установлено, что и у других метал-



лов и сплавов электрическое сопротивление при достаточном охлаждении становится равным нулю. Такое состояние проводника, при котором его электрическое сопротивление равно нулю (см. рис.1.10, кривая 3), называется *сверхпроводимостью*, а вещества в таком состоянии - сверхпроводниками. Различают сверхпроводники первого и второго рода.

Сверхпроводниками первого рода являются чистые металлы всего их насчитывается более 20. Среди них нет металлов, которые при комнатной температуре являются хорошими проводниками (серебро, медь, золото), а, наоборот, сверхпроводниками являются металлы, обладающие сравнительно плохой проводимостью при комнатной температуре (ртуть, свинец, титан и др.).

Сверхпроводниками второго рода являются химические соединения и сплавы, причем не обязательно это должны быть соединения или сплавы металлов, в чистом виде являющиеся сверхпроводниками первого рода. Например, соединения  $MoN$ ,  $WC$ ,  $CuS$  являются сверхпроводниками второго рода, хотя  $Mo$ ,  $W$ ,  $Cu$  и тем более  $N$ ,  $C$ , и  $S$  не являются сверхпроводниками. Число сверхпроводников второго рода составляет несколько сотен и продолжает увеличиваться. Переход вещества в сверхпроводящее состояние происходит в очень узком температурном интервале (сотые доли градуса) и поэтому считают, что переход осуществляется при определенной температуре, так называемой критической температуре перехода вещества в сверхпроводящее состояние.

Внешнее магнитное поле совершенно не проникает внутрь сверхпроводника первого рода. Он является идеальным диамагнетиком. Но если напряженность внешнего магнитного поля достигнет некоторой величины  $H_{к1}$ , называемой критической напряженностью, сверхпроводник скачком перейдет в нормальное состояние и поле пронизает весь его объем. В сверхпроводник второго рода магнитное поле начинает проникать постепенно в виде "струй", как только напряженность его станет больше нижней критической напряженности. Эти "струи" при увеличении напряженности внешнего магнитного поля сближаются, среднее значение напряженности увеличивается и сверхпроводник постепенно переходит в нормальное состояние. Величина напряженности магнитного поля, при которой сверхпроводник второго рода полностью переходит в нормальное состояние, называется *верхней критической напряженностью*. При этом сверхпроводник сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхней критической напряженности. Критическая напряженность для сверхпроводников



## Механические и физические свойства материалов

первого рода составляет величину порядка  $10^5$  А/м (несколько тысяч эрстед), для сверхпроводников второго рода верхняя критическая напряженность достигает величины порядка  $10^7$  А/м (сотни тысяч эрстед).

В сверхпроводниках электрический ток течет в тонком ( $\sim 10^{-5}$  см) поверхностном слое, но, несмотря на это, допустимая плотность тока в них достигает величины  $10^4$  А/мм<sup>2</sup>, т. е. на несколько порядков выше, чем в нормальном состоянии. Величина допустимой плотности тока ограничена тем, что ток может разрушить сверхпроводящее состояние, если сила его превысит некоторое критическое для данного сверхпроводника значение  $I_K$ . Если ток в сверхпроводнике первого рода превысит критический, то сопротивление его становится конечным, и ток начинает идти по всему сечению проводника. В сверхпроводники второго рода ток проникает постепенно, как только сила его станет больше нижнего критического значения, но сопротивление сверхпроводника остается нулевым до тех пор, пока ток не превысит верхнего критического значения. Величина критического тока в сверхпроводниках первого рода пропорциональна величине критической напряженности  $H_{K1}$ , а в сверхпроводниках второго рода эта зависимость не выполняется.

Деление веществ по их сверхпроводящим свойствам не является абсолютным. Любой сверхпроводник первого рода можно превратить в сверхпроводник второго рода, если создать в нем достаточную концентрацию дефектов кристаллической решетки. Например, у чистого олова  $T_K = 3,7^0 K$ , а если вызвать в олове резко неоднородную механическую деформацию, то критическая температура возрастает до  $9^0 K$ , а величина критической напряженности увеличивается в 70 раз. Введение в чистый металл посторонних атомов, пустых узлов, атомов в междоузлиях и других дефектов с концентрацией в несколько процентов тоже превращает сверхпроводник первого рода в сверхпроводник второго рода. Критическая температура сверхпроводника  $T_K$  зависит от изотопного его состава: при изменении изотопного состава сверхпроводника его критическая температура изменяется обратно пропорционально корню квадратному из среднего массового числа.

Теплопроводность вещества при переходе его в сверхпроводящее состояние заметно уменьшается. Это можно объяснить тем, что электроны проводимости при этом переходят в особое состояние, в котором они перестают участвовать в теплопроводности.



## Механические и физические свойства материалов

Теория, которая полностью объясняла все опытные данные, полученные при изучении сверхпроводящего состояния, была завершена к 1957 г. советским ученым Боголюбовым и американскими учеными Бардиным, Купером и Шриффером. Вот основные положения теории, позволяющие объяснить механизм процессов в металле, приводящих к сверхпроводимости.

Сопrotивление проводника в нормальном состоянии обусловлено тем, что направленное движение электронов проводимости, вызванное внешним электрическим полем, быстро затухает после прекращения действия поля вследствие рассеяния отдельных электронов на колебаниях решетки и ее дефектах. В сверхпроводнике направленное движение электронов продолжается и в отсутствие внешнего электрического поля. Объясняется это тем, что в металле при определенных условиях образуются пары электронов, между которыми существуют силы взаимного притяжения. Эти связанные электроны имеют противоположные импульсы и спины. Связь электронов в паре может быть разрушена, если она получит квант энергии определенной величины.

При разрушении пары образуются два отдельных электрона, каждый из них переходит на энергетический уровень, отстоящий от начального. Следовательно, в энергетическом спектре электронов проводимости в металле возникает энергетический зазор или щель.

В образовании связанных электронных пар участвует кристаллическая решетка металла. Взаимодействие электронов с решеткой, приводящее к образованию таких пар, описывается следующей схемой. Один электрон, взаимодействуя с кристаллической решеткой, переводит ее в возбужденное состояние и изменяет свой импульс. Второй электрон, также взаимодействуя с решеткой, переводит ее обратно в нормальное состояние и тоже изменяет свой импульс. В результате состояние решетки не изменяется, а между электронами, обменявшимися, по сути дела, фононом, возникает сила взаимного притяжения.

Из-за слабости силы взаимного притяжения среднее расстояние между электронами в паре оказывается равным нескольким тысячам межатомных расстояний в металле. Электроны каждой пары движутся в области, содержащей в то же время множество других пар.

Все эти пары не могут изменять свои состояния независимо друг от друга, иначе это привело бы к нарушению принципа Паули. Поэтому электронные пары движутся согласованно, электронные волны, описывающие их движение, имеют одинаковые



## Механические и физические свойства материалов

длины и фазы. В сверхпроводниках первого рода для всех сверхпроводящих электронов ширина энергетической щели одинакова и поэтому они либо все находятся в сверхпроводящем состоянии (связаны в пары), либо все одновременно переходят в нормальные состояния. В сверхпроводниках второго рода может существовать несколько групп сверхпроводящих электронов. Ширина энергетической щели у этих групп может лежать в интервале от нуля до некоторой максимальной для данного сверхпроводника величины.

Разрушение сверхпроводимости (переход отдельных групп электронов в нормальное состояние) в сверхпроводнике второго рода происходит постепенно, однако нулевое сопротивление он сохраняет до тех пор, пока в нем существует хотя бы одна группа сверхпроводящих электронов. Рассмотренный механизм сверхпроводимости объясняет наблюдаемые на опыте свойства сверхпроводника. Отсутствие сопротивления в сверхпроводнике объясняется тем, что движение всех электронных пар в металле можно описать, как распространение одной (суммарной) электронной волны, которая не рассеивается решеткой потому, что решетка участвует сама в образовании этой волны, т. е. тепловые волны решетки согласованы с электронной волной.

Вытеснение магнитного поля связано с экранирующим действием тока сверхпроводящих электронов в тонком поверхностном слое сверхпроводника. Разрушение сверхпроводящего состояния магнитным полем можно объяснить разрушением сверхпроводящих пар за счёт дополнительной энергии внешнего магнитного поля.

В сверхпроводниках первого рода, где все электронные пары имеют одинаковую энергию связи, пары разрушаются сразу, как только напряженность внешнего магнитного поля превысит критическую. В сверхпроводниках второго рода пары разрушаются постепенно по группам. Наличие различных групп сверхпроводящих электронов в этих сверхпроводниках связано с тем, что они образуются в результате взаимодействия электронов с различного рода дефектами решетки и с самой решеткой.

Из теории сверхпроводимости вытекает, что критическая температура для известных в настоящее время веществ не может быть выше  $20^{\circ}\text{K}$ . Однако рассмотренный ранее механизм образования сверхпроводящих электронных пар дает возможность предполагать, что более высокие критические температуры могут быть получены в искусственно созданных веществах с заданной структурой.



## Механические и физические свойства материалов

Несмотря на очень низкие температуры, при которых существуют сверхпроводники, они все шире применяются на практике. Нарушение сверхпроводимости материала внешним магнитным полем используется в конструкции прибора, который называется *криотроном*. Используются сверхпроводники и для изготовления сверхчувствительных измерительных приборов

Наиболее широкое применение сверхпроводники получают, очевидно, там, где нужны очень сильные магнитные поля. Сильные магнитные поля могут быть использованы и для защиты космического корабля от ионизирующего излучения и для торможения его при входе в плотные слои атмосферы. Торможение возникает в результате взаимодействия магнитного поля, движущегося вместе с кораблем, с ионизированным газом, возникающим в результате трения обшивки корабля о воздух.

Сверхпроводящие соленоиды могут создавать очень сильные поля, которые позволят в значительной степени уменьшить габариты и потребление энергии в синхрофазотронах и других ускорителях: элементарных частиц. То же можно сказать и по поводу магнитных сосудов для хранения плазмы. Сверхпроводящий соленоид можно использовать в качестве накопителя энергии для получения очень мощных энергетических импульсов.

### **8. Явления выхода электронов из металлов.**

Плотность электронов проводимости в металлах очень велика. Их число в  $1 \text{ см}^3$  достигает величины порядка  $10^{22}$ . Тем не менее, электроны при обычных условиях не выходят из поверхности металла и остаются внутри него. Это объясняется тем, что на всякий электрон, покидающий металл, действует сила, стремящаяся вернуть его обратно. В поверхностном слое металлического тела электроны находятся в условиях, отличных от тех, которые имеют место внутри металла. Характерным здесь является, например, то, что вблизи от вылетающего электрона прочие электроны проводимости раздвигаются под влиянием отталкивающих сил взаимодействия с этим электроном. В результате обнажается избыточный положительный заряд ионов. За поверхностью металла с внутренней стороны возникает как бы зеркальное изображение вылетающего электрона в этой поверхности, представляющее собой положительный заряд такой же величины. Притяжение между вылетающим электроном и появившимся в металле положительным зарядом действует как возвращающая сила.

Для преодоления действия возвращающих сил электрон



должен произвести определенную работу. Поэтому средняя потенциальная энергия электрона внутри металла оказывается меньше его потенциальной энергии снаружи в вакууме. Это изменение потенциальной энергии происходит в основном в сравнительно тонком приповерхностном слое, и, приближенно можно считать, что на поверхности металла имеется скачок потенциальной энергии электрона.

Преодолеть его способны лишь электроны, обладающие достаточно большой энергией. Такую энергию они могут получить, например, от теплового движения ионов и электронов, если температура металла достаточно высока, или от световых квантов (фотонов), если металл подвергается освещению и поглощаемые электронами фотоны имеют достаточную энергию. В этих случаях действительно наблюдается выход электронов из металла, или так называемые явления *термоэлектронной* и *фотоэлектрической эмиссии*, нашедшие широкое применение в радиотехнике, автоматике, приборостроении и т. п.

При нагревании металла увеличивается количество электронов, которые имеют достаточно большую энергию для прохождения поверхностного силового барьера, и термоэмиссионный ток быстро (почти по экспоненциальному закону) возрастает с ростом температуры. На рис.1.11 приведена типичная кривая зависимости числа  $N_e$  электронов, испускаемых металлом за единицу времени, от абсолютной температуры  $T$ .



Рис.1.11. Зависимость числа электронов  $N_e$ , испускаемых нагретым металлом в единицу времени, от абсолютной температуры.

В случае фотоэлектрической эмиссии (фотоэффекта) количество вылетающих из металла электронов растет с увеличением числа падающих фотонов, т.е. с возрастанием интенсивности света. С увеличением частоты света  $\nu$  растет кинетическая энергия  $E_{кин}$  вылетающих электронов. Это следует из того, что энергия фотона  $h\nu$  ( $h$  – постоянная Планка) поглощается электро-



ном и по закону сохранения энергии должна быть равна  $E_{кин} + A$  (уравнение Эйнштейна), где  $A$  - работа, необходимая для того, чтобы электрон мог покинуть поверхность металла.

Величина этой работы сильно зависит от свойств поверхности металла, в частности от наличия на ней пленки адсорбированных чужеродных атомов. В монокристаллах различного типа граням также соответствуют различные значения работы  $A$ .

Отметим, что одним из возможных путей решения важнейшей задачи энергетики будущего - прямого преобразования тепловой энергии в электрическую - является путь, основанный на использовании явления термоэлектронной эмиссии.

Количество выходящих из металла электронов может быть значительно увеличено при приложении к нему электрического поля, стремящегося вырвать из него электроны. Такое явление называется автоэлектронной эмиссией. Оно оказывается заметным лишь в очень сильных полях, порядка  $10^6$  В/см. При этом ток выходящих электронов очень быстро растет с ростом напряженности электрического поля. Автоэлектронная эмиссия используется, в частности, в автоионных проекторах (микроскопах) - приборах, позволяющих получать очень большое увеличение изучаемого предмета. Электроны, вырывающиеся из катода в виде острия с очень малым радиусом кривизны, образуют на стенках сферической колбы увеличенное в сотни тысяч раз изображение поверхности катода. Получаемое таким способом изображение дает возможность выяснить симметрию кристаллической решетки острия.

## 9. Контактные явления

Рассмотрим контактные явления возникающие на границе двух различных металлов.

Электроны проводимости, движущиеся свободно по всему объему металла, не могут свободно покинуть кусок металла, он для них является потенциальной ямой. Для того чтобы выйти из металла в окружающий его вакуум, электрон должен совершить работу, которая называется работой выхода электрона. Так как электроны проводимости имеют в металле различные энергии, работа выхода для каждого из них вообще говоря различна. Выйти из металла легче всего электронам, обладающим энергией близкой к энергии Ферми, поэтому наиболее вероятно, что именно эти электроны прежде всего покидают металл. За работу выхода электрона для данного, металла принимается работа, которую нужно совершить, чтобы удалить в вакуум электрон, обладающий в металле энергией, равной энергии Ферми.



## Механические и физические свойства материалов

Величина работы выхода в различных металлах различна и колеблется в пределах нескольких электрон-вольт. Она очень сильно зависит от состояния поверхности металла, от природы адсорбированных на поверхности атомов и молекул. Электрон может совершить работу выхода за счет различных источников энергии. Уже отмечалось, что электроны могут вылетать из металла под действием электромагнитного излучения (внешний фотоэффект), при бомбардировке металла быстрыми электронами (вторичная электронная эмиссия) и другими элементарными частицами. Электроны также могут получить достаточную для совершения работы выхода энергию от кристаллической решетки металла. При достаточно высокой температуре кривая распределения электронов по энергиям "расплывается" и в металле появляются электроны, энергия которых достаточна для совершения работы выхода.

Рассмотрим контакт металлов с различными работами выхода электронов и различными энергиями Ферми. Кинетическая энергия электронов, находящихся на уровнях Ферми в различных металлах, различна, поэтому в контакте возникает более интенсивный переход электронов из металла с большим значением энергии в металл с меньшим значением, в результате которого последний будет заряжаться отрицательно, и между металлами возникнет разность потенциалов, препятствующая дальнейшему преимущественному переходу электронов. Равновесие наступит тогда, когда работа электрона по преодолению сил возникшего поля станет равной разности энергий электронов, идущих через контакт.

Возникшая при этом разность потенциалов между металлами, равная называется *контактной разностью потенциалов*.

Так как скорости хаотического движения электронов очень велики, равновесие устанавливается за время  $10^{-16}$  сек. В условиях установившегося равновесия уровень Ферми в обоих металлах должен быть одинаков, энергетические уровни в металле, зарядившемся отрицательно, поднимутся, а в металле, зарядившемся положительно, опустятся.

Так как и работа выхода электрона, и энергия Ферми в металлах имеют величину порядка электрон-вольт, то контактная разность потенциалов между двумя металлами может составить величину от десятых долей до нескольких вольт.

Объясним, используя рассмотренные представления, явления Зеебека и Пельтье.

Если в замкнутой цепи из разнородных проводников тем-



## Механические и физические свойства материалов

пература в различных участках цепи неодинакова, то в цепи возникает термоэлектродвижущая сила (*явление Зеебека*). Термо-э.д.с. складывается из двух составляющих. Первая из них обусловлена зависимостью контактной разности потенциалов от температуры. Вследствие того, что кинетическая энергия электронов на уровне Ферми, хотя и очень медленно, но изменяется с температурой, значение этой составляющей тоже изменяется с температурой. Результатом чего появляется зависимость контактной разности потенциалов от температуры.

Возникновение второй составляющей термо-э.д.с. объясняется следующим образом. Если на концах проводника температуры различны, то средняя энергия электронов на горячем конце, хотя и немного, но больше, чем на холодном. "Горячие" электроны диффундируют к холодному концу проводника. Переходу электронов в направлении холодного конца проводника способствует поток фононов, распространяющийся в том же направлении и увлекающий за собой электроны в этом направлении. Электроны, двигающиеся в противоположном направлении, сильно рассеиваются потоком фононов. В результате этого в проводнике возникает электрическое поле и между его концами устанавливается разность потенциалов. Поскольку концентрация электронов, способных обмениваться энергией с кристаллической решеткой, различна у различных металлов, то и разность потенциалов на их концах, имеющих одинаковую разность температур, различна. Обе составляющие термо-э.д.с. определяются концентрациями электронов, расположенных в металлах на энергетических уровнях, близких к уровню Ферми, отстоящих от него на  $kT$ , поэтому величина термо-э.д.с. для них невелика.

Если через контакт двух металлов пропускать электрический ток, то в месте контакта в зависимости от направления тока выделяется или поглощается теплота, называемая *теплотой Пельтье*. Объяснить это явление можно тем, что средняя кинетическая энергия свободных электронов в разных металлах различна и поэтому, если внешнее электрическое поле способствует переходу через контакт электронов с большей энергией, то эти электроны, перейдя в металл, в котором энергия электронов меньше, выравнивают энергию с "местными" электронами, передавая избыток своей энергии кристаллической решетке. При обратном направлении поля через контакт переходят электроны с меньшей энергией и поэтому, они для выравнивания энергии с "местными" электронами отбирают недостающую энергию от решетки. В первом случае в проводнике выделяется тепло сверх *джоулева*, во



## Механические и физические свойства материалов

втором тепло поглощается, проводник охлаждается. Для того чтобы электрон, перешедший контакт, выровнял свою энергию с "местными" электронами, достаточно нескольких соударений его с решеткой и поэтому выделение и поглощение теплоты Пельтье происходит в тонком пограничном слое проводника, практически в месте контакта.

### 10. Оптические свойства металлов.

Металлы обладают характерными оптическими свойствами. К ним относится большая отражательная способность металлических поверхностей, используемая при изготовлении зеркал, обычно представляющих собой правильные гладкие поверхности металла или стеклянных тел, покрытых тонким слоем серебра, алюминия или других металлов. Важными оптическими свойствами являются непрозрачность металлов для инфракрасных и видимых лучей, а также специфический цвет некоторых металлов, например золота и меди. Еще М. В. Ломоносов определял металлы как светлые тела, которые ковать можно. В основу этого определения положены такие свойства, как большой коэффициент отражения и пластичность. В настоящее время можно дать более строгое определение металла. Однако уже во времена М. В. Ломоносова большая отражательная способность металлов была хорошо известна и считалась характерным их признаком.

Для не очень высоких частот (инфракрасная область) свет можно рассматривать как поток электромагнитных волн и не принимать во внимание его квантовых особенностей.

Классическая теория распространения электромагнитных волн в проводящей среде позволила установить связь коэффициентов поглощения и отражения с электропроводностью вещества. Эта теория привела к выводу, что для металлов, где большое количество электронов проводимости вызывает очень высокую электропроводность, должны получаться (в соответствии с опытом) весьма большие значения коэффициентов поглощения и отражения.

Для объяснения оптических свойств металлов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра нужно принимать во внимание квантовые особенности как света, так и электронов в металлах и, в частности, зонный характер их энергетического спектра. Будем рассматривать свет как поток световых частиц - фотонов, падающих на металл и поглощаемых электронами. При этом необходимо учитывать, в какую область энергетического спектра может попасть электрон после поглощения. По закону сохранения



энергии электрон с энергией  $E$  после поглощения фотона, имеющего частоту  $\nu$  и энергию  $\varepsilon=h\nu$ , будет иметь энергию  $E'=E + \varepsilon =E + h\nu$ . Если значение  $E'$  окажется в запрещенной полосе энергии, то такой процесс будет невозможным и свет частоты  $\nu$  данным электроном не сможет быть поглощен. Поглощение будет возможно, лишь если  $E'$  лежит в разрешенной полосе. Нужно принимать во внимание также и то, что, согласно принципу Паули, после поглощения фотона электрон не может занять состояние, уже занятое другим электроном. Все это дает возможность понять характерные особенности зависимости коэффициента поглощения от частоты света. Эта зависимость оказывается не монотонной, она имеет максимумы и минимумы, указывающие на особенно сильное и слабое поглощение света определенных частот. Так, например, у меди значительное поглощение наблюдается в зелено-синей области спектра, что и объясняет красноватый цвет этого металла.

С увеличением частоты света, например при переходе от инфракрасной и видимой областей к ультрафиолетовой области спектра, поглощение и отражение света металлами уменьшается, и металл по своим оптическим свойствам приближается к диэлектрику. Например, серебро уменьшает отражательную способность при переходе от видимой к ультрафиолетовой области спектра более чем в 20 раз.

При изучении спектров поглощения и испускания рентгеновых лучей мы встречаемся с квантовыми особенностями аналогичного типа. В этом случае особенно хорошо выявляется полосчатый вид энергетического спектра электронов и даже положение уровня энергии Ферми.

### 11. Парамагнетизм и диамагнетизм

Все вещества в той или иной мере реагируют на появление внешнего магнитного поля: при этом возникает (или изменяется) их намагниченность<sup>2</sup>. Тело намагничивается в поле и тем

---

<sup>2</sup> Намагниченностью  $I$  называется магнитный момент единицы объема вещества (для однородного намагничивания), представляющий собой результирующий (суммарный) магнитный момент всех находящихся в этом объеме частиц, образующих тело. В парамагнитных и диамагнитных телах намагниченность  $I$  пропорциональна напряженности  $H$  магнитного поля:  $I = \chi H$ . Величина  $\chi$  называется магнитной восприимчивостью вещества. Вектор  $B = H + 4\pi I = (1 + 4\pi\chi) H = \mu H$  называется



## Механические и физические свойства материалов

самым само становится источником добавочного магнитного поля. Как уже упоминалось выше, носителями магнитных свойств являются орбитальные и спиновые магнитные моменты частиц, образующих вещество, причем главную роль здесь играют электроны, которые мы только и будем принимать во внимание. В зависимости от характера заполнения электронами слоев электронной оболочки атома различают непереходные (простые) и переходные металлы.

В атомах непереходных металлов все слои, кроме самого наружного, полностью заполнены электронами. В кристаллической решетке таких металлов электроны самых наружных слоев обобществляются и образуют газ свободных электронов. Остающиеся же положительные ионы уже не имеют недостроенных слоев, причем оказывается, что электроны этих ионов составляют замкнутую оболочку, в которой все орбитальные и спиновые магнитные моменты взаимно компенсируются, и оболочка не обладает результирующим магнитным моментом.

В атомах переходных металлов имеются внутренние недостроенные слои, т. е. в них заполнены электронами не все возможные состояния. При образовании кристалла из таких атомов после обобществления наружных электронов могут остаться положительные ионы, которые уже не имеют замкнутой электронной структуры, а содержат некоторое число незаполненных состояний. Поэтому полная компенсация магнитных моментов не происходит, и электронная оболочка такого иона обладает результирующим магнитным моментом в отсутствие внешнего магнитного поля. В некоторых переходных металлах электроны незаполненных слоев могут в какой-то степени обобществляться.

Ограничимся рассмотрением пока лишь случая непереходных металлов. Они могут быть разделены на две группы в зависимости от того, в каком направлении эти металлы намагничиваются в магнитном поле: в направлении, параллельном полю, намагничиваются парамагнитные тела (они имеют положительную магнитную восприимчивость), в противоположном - диамагнитные (их магнитная восприимчивость отрицательна).

---

магнитной индукцией,  $\mu = 1 + 4\pi\chi$  - магнитной проницаемостью вещества. Для парамагнитных тел  $\chi > 0$ , для диамагнитных  $\chi < 0$ .



## Механические и физические свойства материалов

В непереходных металлах можно выделить три основных механизма намагничивания. Один из них приводит к парамагнетизму, а два - к диамагнетизму. Первый механизм заключается в ориентирующем действии, которое оказывает магнитное поле на спиновые магнитные моменты электронов проводимости. В результате эти моменты частично ориентируются в направлении поля, и тело намагничивается в этом же направлении, причем в металлах такой эффект практически не зависит от температуры. Теоретическое объяснение этого эффекта было дано В. Паули, и он носит название парамагнетизма Паули.

Второй механизм связан с движением свободных электронов в металле. Л.Д.Ландау показал, что движение электронов проводимости в магнитном поле приводит к намагничиванию металла в направлении, противоположном полю, т. е. к диамагнетизму (который получил название диамагнетизма Ландау).

Третий механизм является весьма общим для всех тел и заключается в том, что в магнитном поле электронные оболочки атомов приходят в своеобразное движение, которое вызывает намагничивание в направлении, противоположном полю. В металлах это приводит к диамагнетизму, обусловленному электронными оболочками ионов.

Будет ли данный металл парамагнитным или диамагнитным, зависит от того, преобладает ли парамагнетизм Паули над двумя указанными диамагнитными эффектами или нет. Например, Ca, Mg, Ba, Al, а также все щелочные металлы парамагнитны, тогда как Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Au, Tl диамагнитны.

При низких температурах и в сильных магнитных полях магнитные свойства металлов носят значительно более сложный характер. Например, диамагнетизм электронного газа в этом случае имеет интересные особенности, магнитная восприимчивость обнаруживает сложную осциллирующую зависимость от напряженности магнитного поля (эффект де-Хааза - ван Альфена).

### **12. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм**

В атомах переходных металлов, как уже отмечалось, имеются незаполненные места (состояния) во внутренних электронных слоях. Это приводит к наличию у этих слоев нескомпенсированного магнитного момента значительной величины. Переходные металлы являются парамагнитными телами (во всяком случае при достаточно высоких температурах).

У некоторых переходных металлов при понижении температуры наблюдается явление, имеющее исключительно важное



## Механические и физические свойства материалов

значение как в принципиально научном, так и в практическом отношении. Речь идет о переходе металла в ферромагнитное состояние или антиферромагнитное состояние, в которых, как мы увидим далее, возникает особого вида атомный магнитный порядок.

К металлам, в которых при низких температурах возникает ферромагнитное состояние, относятся Fe, Co, Ni, некоторые редкоземельные металлы, многие сплавы и соединения. Ферромагнетики представляют собой очень сильно магнитные вещества по сравнению с пара- и диамагнетиками, так как возникающая в них намагниченность оказывается на много порядков больше. При этом величина намагниченности  $I$  уже не пропорциональна напряженности магнитного поля  $H$  и даже не связана однозначно с  $H$ , так как при данном  $H$  можно получить различные значения  $I$  в зависимости от магнитной предыстории образца, т. е. от того, в каком магнитном поле (по величине и направлению) находился этот образец раньше. Эта особенность хорошо обнаруживается в явлении магнитного гистерезиса, заключающегося в том, что кривая зависимости намагниченности  $I$  от  $H$  при уменьшении  $H$  не повторяет тех значений  $I$ , через которые она прошла при ранее проведенном увеличении напряженности поля.

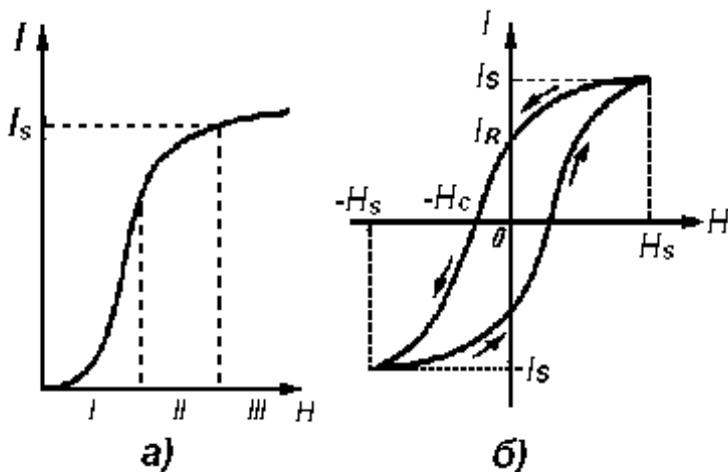


Рис. 1.12 Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля в ферромагнетиках:

- а) кривая намагничивания;
- б) петля гистерезиса.



## Механические и физические свойства материалов

На рис.1.12,*а* изображена типичная кривая намагничивания ферромагнетика, т. е. кривая зависимости  $I$  от  $H$ , которая получается, если  $H$  увеличивается от нуля при исходном, ненамагниченном состоянии образца. Из рисунка видно, что кривая сильно отличается от прямой, причем после быстрого возрастания  $I$  подъем кривой резко замедляется и при увеличении  $H$  намагниченность стремится к значению  $I_S$  (когда и достигается так называемое техническое насыщение).

На рис.1.12,*б* изображена петля гистерезиса, которая получается следующим образом. Будем уменьшать  $H$  от значения  $H_S$ , соответствующего техническому насыщению, до нуля. Тогда при  $H=0$   $I$  будет равно не нулю, а величине  $I_R$  (остаточной намагниченности). Далее, чтобы размагнитить образец, приложим поле противоположного направления  $H=-H_C$  (величина  $H_C$  называется коэрцитивной силой). При дальнейшем увеличении поля обратного направления возникает противоположно направленная намагниченность, и при  $H=-H_S$ , она тоже достигает значения намагниченности технического насыщения  $-I_S$ . С уменьшением  $H$  до нуля и увеличением (после изменения направления) до  $H_S$  намагниченность изменяется в соответствии с нижней частью петли гистерезиса.

Мы видим, что оказывается возможным случай, когда тело остается намагниченным ( $I = I_R$ ) при  $H=0$ . Этот случай реализуется в постоянных магнитах, широко применяемых в электротехнике и приборостроении. Такие постоянные магниты могут сами создавать собственное магнитное поле в отсутствие внешнего намагничивающего поля. Поскольку намагниченность ферромагнитных тел не пропорциональна  $H$ , для них магнитная восприимчивость и магнитная проницаемость оказываются уже не постоянными, а зависящими от  $H$ .

Ферромагнитный кристалл, не намагниченный до технического насыщения, не является однородно намагниченным телом. Такой кристалл разбивается на области самопроизвольной, или спонтанной, намагниченности, называемые ферромагнитными доменами. В каждом домене устанавливается намагниченность  $I$ , равная намагниченности технического насыщения  $I_S$ . Однако векторы намагниченности в разных доменах могут быть направлены различно, в результате чего в среднем весь образец может иметь меньшую или даже равную нулю намагниченность.

Домены можно непосредственно наблюдать, например, методом фигур Акулова-Биттера. Для этого на отполированную поверхность ферромагнитного образца наносят мелкий магнитный



## Механические и физические свойства материалов

порошок или суспензию. Порошок собирается на стыках доменов, где возникают неоднородности магнитного поля, и обрисовывает контуры доменов. Величина доменов зависит от размеров и формы образца. Обычно объем доменов порядка  $10^{-2} \text{ см}^3$  (и меньше) внутри образца. При приближении к поверхности он уменьшается.

Причину разбиения ферромагнетика на домены можно объяснить следующим образом. Известно, что (при достаточно низких температурах) наиболее устойчивое состояние физической системы соответствует ее наименьшей энергии. Если бы весь образец был намагничен однородно, то на его поверхности появились бы магнитные полюсы, которые создавали бы в окружающем пространстве сильное магнитное поле, обладающее значительной энергией. В случае же разбиения тела на домены намагниченность в них стремится ориентироваться так, чтобы образовались замкнутые магнитные цепи, в которых магнитные силовые линии замыкаются, не выходя наружу и почти не создавая в окружающем пространстве магнитного поля. Энергия такого состояния будет меньше, и потому оно будет более устойчивым. На рис.1.13 схематически изображена доменная структура монокристаллического образца сплава железа с кремнием, полученная методом магнитного порошка. Хорошо заметно, как замыкаются магнитные потоки внутри тела.

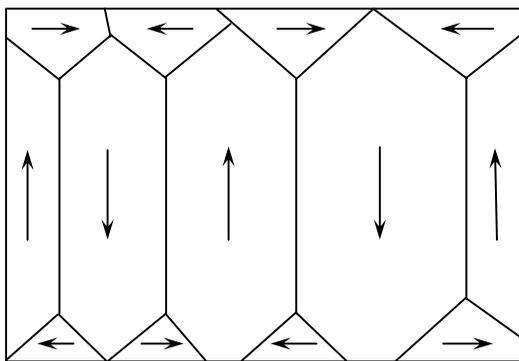


рис.1.13. Доменная структура монокристалла сплава железа с кремнием

Характерной особенностью доменной структуры в монокристаллах является то, что магнитные моменты доменов ориентируются не произвольно, а в соответствии с кристаллографиче-



скими направлениями. В кристалле существуют направления так называемого легкого намагничивания, в которых в отсутствие внешнего магнитного поля и сил, деформирующих образец, ориентируются магнитные моменты доменов. Например, для кубических кристаллов железа такими направлениями являются ребра кубических ячеек.

Наличие самопроизвольной намагниченности является характерным признаком ферромагнетика. Магнитное поле оказывает незначительное влияние на самопроизвольную намагниченность доменов, которая в основном определяется другими причинами. Выясним, какие силы вызывают самопроизвольную намагниченность доменов и какова природа носителей магнитных свойств в ферромагнетиках. Специально поставленными опытами установлено, что носителями магнитных свойств ферромагнетиков в основном являются спиновые магнитные моменты электронов, находящихся в незаполненных слоях электронных оболочек ионов кристаллической решетки. Эти спиновые моменты ориентируются под действием мощных особых сил квантовой природы, не являющихся силами магнитных взаимодействий. Такие силы обычно называют *обменными силами*. По величине они значительно превосходят магнитные силы в кристалле. Например, в железе действие этих сил эквивалентно действию эффективного магнитного поля с напряженностью  $\sim 5 \times 10^6$  Э. Эти силы и ориентируют спиновые магнитные моменты ионов в пределах каждого домена, создавая в них самопроизвольную намагниченность.

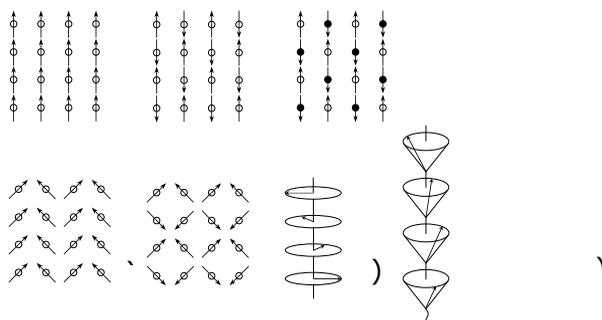


Рис. 1.14. Различные типы магнитных атомных структур.

Самопроизвольная намагниченность домена зависит от тем-



пературы, так как тепловое движение стремится нарушить ориентацию спинов. При абсолютном нуле температуры устанавливается наибольшая намагниченность  $I_0$ , называемая намагниченностью абсолютного насыщения. В состоянии абсолютного насыщения магнитные моменты всех ионов располагаются параллельно в одном и том же направлении (рис.1.14,а, где кружки обозначают ионы в узлах решётки, а стрелки – направления их спиновых магнитных моментов). Мы видим, что здесь возникает упорядоченная атомная или ионная магнитная структура, в которой магнитные моменты с данным направлением правильно располагаются в пространстве. С повышением абсолютной температуры  $T$  величина  $I$  уменьшается и при некотором значении  $T=\theta$  ( $\theta$  – температура Кюри) обращается в нуль. При  $T>\theta$  не существует самопроизвольной намагниченности и ферромагнитное тело превращается в парамагнитное (с несколько особыми свойствами).

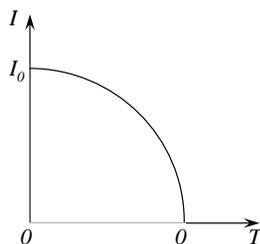


Рис. 1.15. Зависимость самопроизвольной намагниченности ферромагнитного домена от температуры

На рис.1.15 изображена типичная зависимость  $I$  от  $T$  для одного домена. Состояние абсолютного насыщения при  $T=0$ , есть состояние системы спинов с наименьшей энергией. При увеличении температуры каждое нарушение магнитного порядка, вызванное переворачиванием спинового магнитного момента какого-либо иона, приводит к увеличению энергии системы, и она переходит в возбужденное состояние. Такие нарушения магнитного порядка не локализуются в определенном месте, а могут перемещаться в кристалле подобно некоторой волне. Эти волны получили название спиновых волн.

При квантовой трактовке спиновым волнам можно сопоставить обладающие определенной энергией квазичастицы, называемые *ферромагнонами*. Ферромагноны, как и фононы, в ряде



## Механические и физические свойства материалов

случаев хорошо проявляют корпускулярные свойства, взаимодействуя между собой и с фононами. Рассмотрение этих процессов дает возможность понять многие явления в ферромагнетиках.

Самопроизвольная намагниченность оказывает влияние на многие немагнитные свойства ферромагнетиков (электрические, тепловые, оптические, механические и др.). Например, характерные особенности электросопротивления ферромагнитных тел определяются подмагничивающим действием внутренних электронов, ответственных за ферромагнетизм, на электроны проводимости.

Остановимся теперь на вопросе о том, почему магнитное поле, почти не оказывая влияния на намагниченность отдельных доменов (где спины уже ориентированы под действием гораздо более мощных обменных сил), вызывает сильное изменение общей намагниченности ферромагнитного образца, состоящего из многих доменов. Дело в том, что магнитное поле, не изменяя заметно намагниченности доменов, вызывает значительное изменение характера самой доменной структуры. Различают три основных типа процессов, происходящих в ферромагнитном теле при увеличении напряженности поля  $H$ . Сначала при малых полях происходит процесс смещения границ между доменами, в результате которого домены, имеющие направления, близкие к направлению  $H$ , увеличиваются за счет захвата объема, ранее занятого доменами других направлений.

При более сильных полях наиболее существенным становится процесс вращения, заключающийся в том, что направления намагниченностей всех доменов поворачиваются к направлению магнитного поля. Когда процесс вращения заканчивается, все домены имеют одинаковые направления намагниченности, совпадающие с направлением внешнего поля. Начиная с этого момента тело становится магнитно однородным (т. е. доменная структура исчезает) и его намагниченность оказывается равной намагниченности каждого домена. При этом и достигается техническое насыщение ( $I=I_s$ ), так как далее намагниченность с увеличением  $H$  возрастает очень медленно. Это увеличение намагниченности связано с третьим процессом (который называется парапроцессом). Парапроцесс заключается в постепенной ориентации не полностью ориентированной при данной температуре системы спинов в магнитном поле. С дальнейшим ростом  $H$  намагниченность стремится к значению намагниченности при абсолютном насыщении  $I_0$ . Области кривой намагничивания, обусловленные в



## Механические и физические свойства материалов

основном указанными тремя процессами, обозначены на рис.1.12,а, римскими цифрами 1-3.

Сложный характер процессов намагничивания ферромагнитных материалов обусловил появление разнообразных способов их обработки, позволяющих получать материалы с нужным для той или иной цели набором как магнитных, так и различных других свойств.

В некоторых переходных металлах при понижении температуры возникает магнитное состояние особого типа, называемое *антиферромагнитным*. К антиферромагнетикам относятся Cr, Mn и некоторые редкоземельные металлы, а также ряд соединений и сплавов. Антиферромагнитное состояние, как и ферромагнитное, обусловлено действием квантовых обменных сил. Эти силы, однако, имеют другой (по сравнению с ферромагнитным состоянием) характер, что и приводит к своеобразному чередованию ориентации спиновых магнитных моментов электронов в недостроенных электронных слоях ионов.

Если в ферромагнетиках при температуре абсолютного нуля спиновые магнитные моменты незаполненных электронных слоев ионов располагаются параллельно, то в антиферромагнетиках в простейшем случае наблюдается их антипараллельная ориентация. Такая атомная магнитная структура для одной атомной плоскости изображена на рис.1.12,б.

Направленные "вверх" и "вниз" спиновые магнитные моменты чередуются здесь в "шахматном" порядке, образуя упорядоченную структуру, подобную тем, какие встречаются при чередовании атомов двух сортов в упорядоченном сплаве. Здесь также можно выделить две подрешетки. В каждой из них магнитные моменты имеют одинаковое направление. Каждая такая подрешетка при  $T=0$  намагничена до насыщения (и аналогична решетке ферромагнетика). Однако поскольку эти подрешетки вставлены одна в другую и имеют одинаковые по величине, но противоположные намагниченности, то не возникает результирующей намагниченности всего кристалла. С повышением температуры тепловое движение разрушает магнитный порядок, который исчезает при некоторой определенной температуре. При этом исчезает и намагниченность подрешеток.

Встречаются также антипараллельные магнитные структуры, в которых не происходит полной компенсации намагниченностей подрешеток. Тела такого типа получили название *нескомпенсированных антиферромагнетиков* или *ферримагнетиков*. Нескомпенсированный антиферромагнетизм, или ферримагнетизм,



наблюдается в основном в неметаллических кристаллах, по своим магнитным свойствам близких к обычным ферромагнетикам (рис.1.12, *в*, светлые и тёмные кружки соответствуют узлам двух разных подрешёток). В таких телах число узлов разных подрешёток различно или (как показано на рис.1.12, *в*) они заняты отличающимися по своим свойствам ионами с разными магнитными моментами, что и обуславливает неполную компенсацию намагниченностей подрешёток.

Кроме рассмотренных простейших случаев веществ с атомным магнитным порядком (рис.1.12, *а-в*), в которых спиновые магнитные моменты электронов лежат вдоль одной прямой (коллинеарны) и либо параллельны, либо антипараллельны в двух подрешётках, существуют и магнитные упорядоченные структуры более сложного типа. Встречаются твердые тела, в которых намагниченности подрешёток образуют углы, отличающиеся от 0 и 180° (неколлинеарные атомные магнитные структуры). Такие структуры изображены на рис.1.12, *г, д*. Структура, показанная на рис.1.12, *г*, - слабоферромагнитная, так как здесь нет полной компенсации магнитных моментов, а на рис.1.12, *д* – антиферромагнитная (с полной их компенсацией). Возможными оказываются также случаи, когда при переходе от одного узла кристаллической решетки к другому вдоль некоторой прямой магнитные моменты поворачиваются на определенный угол, оставаясь перпендикулярными этой прямой (рис.1.12, *е*) или же образуя с ней постоянный угол, отличающийся от 90° (рис.1.12, *ж*). В этих случаях концы векторов магнитных моментов описывают вокруг выбранной узловой прямой винтовую линию, а стрелки, изображающие эти векторы, располагаются по некоторой винтовой поверхности, закручивающейся вокруг оси подобно винтовой лестнице. Встречаются и еще более сложные упорядоченные магнитные структуры, чем те, которые были упомянуты выше.

Если для определения структуры металлов и сплавов, т. е. вида кристаллической решетки, в узлах которой находятся атомы или ионы, как известно, весьма эффективным является метод рентгеноструктурного анализа, основанный на явлении дифракций рентгеновских лучей, то для определения вида магнитных упорядоченных структур наиболее подходящим является нейтронографический метод. Этот метод основан на том, что при проникновении пучка медленных нейтронов в кристалл они резко проявляют свою волновую природу, в результате чего происходит дифракция нейтронов. Однако, в отличие от рентгеновских лучей, нейтроны обладают магнитными моментами. Магнитный момент



## Механические и физические свойства материалов

нейтрона взаимодействует с магнитными моментами ионов кристаллической решетки ферро- или антиферромагнетика, и благодаря этому картина дифракции нейтронов позволяет выявлять не только атомную или ионную, но также и магнитную структуру кристалла. Таким путем и были получены доказательства существования различных антиферромагнитных структур и определен характер распределения и ориентации магнитных моментов в этих структурах.

Отметим, что для объяснения явлений ферромагнетизма и антиферромагнетизма нужно учитывать взаимодействие между электронами. При этом для построения теории ферро- и антиферромагнетиков описанная выше электронная модель металла должна быть несколько усложнена. Если ранее рассматривалась система, состоящая из положительных ионов и свободных электронов, причем внутренняя структура ионов не принималась во внимание, то теперь уже нужно явно учитывать наличие взаимодействующих электронов в незаполненных слоях электронных оболочек ионов, обладающих нескомпенсированными магнитными моментами. Дело усложняется еще тем, что, по-видимому, существенно учитывать некоторую степень "коллективизации" и таких электронов для определенного типа ферромагнетиков, т. е. считать, что ответственные за ферромагнетизм электроны недостроенных внутренних оболочек атомов в какой-то мере участвуют вместе с валентными электронами в образовании подвижной обобществленной системы электронов проводимости.



## II. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, МЕТОДЫ ИХ ОЦЕНКИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ И СОЗДАНИИ МАТЕРИАЛОВ

### 1. Тепловые свойства. Общие сведения о важнейших теплофизических параметрах металлических материалов

#### 1.1. Теплоемкость.

В моноатомных твердых телах каждый атом может колебаться в узле в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. имеем три колебательных степени свободы. Следовательно, 1 *г-атом* твердого тела имеет  $3N$  степеней свободы, где  $N$ —число атомов в 1 *г-атоме* (число Авогадро). На каждую степень свободы атома в твердом теле приходится в среднем кинетическая энергия  $kT/2$  и равная ей потенциальная энергия  $kT/2$ , т. е. всего в среднем на каждую степень свободы атома в твердом теле приходится энергия  $kT$ . Следовательно, внутренняя энергия 1 *г-атома* твердого тела будет

$$E=3NkT=3RT, \quad (2.1)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $1,987$  кал/(*г-атом*·°K). Дифференцируя это уравнение по  $T$ , получаем выражение для теплоемкости 1 *г-атома* твердого тела:

$$C = dE/dT = 3R = 6 \text{ кал/(г-атом} \cdot \text{°K)} \quad (2.2)$$

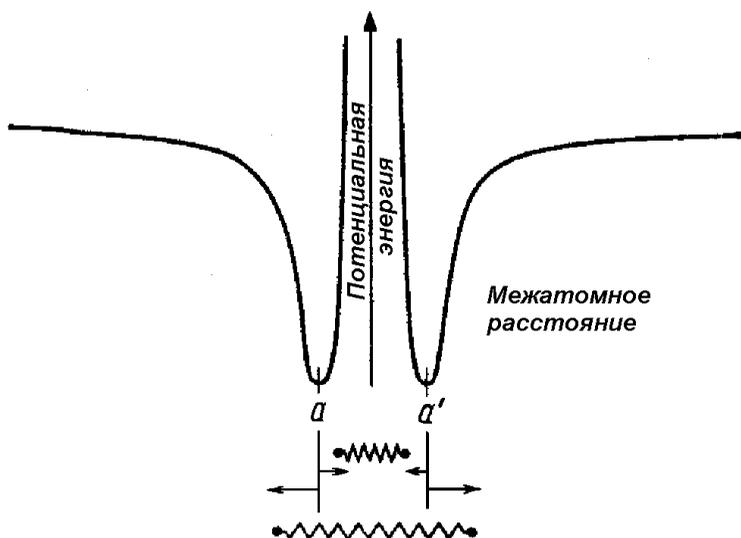


Рис. 2.1. Потенциальная энергия колеблющихся атомов.  
При межатомном расстоянии  $aa'$  потенциальная энергия переходит в кинетическую.

которое представляет собой энергию, необходимую для повышения температуры 1 *г-атома* твердого тела на  $1^\circ$ . Значения теплоемкости для ряда твердых тел приведены в табл. 2.1.

Уравнение (2.1) применимо лишь для простых твердых тел при повышенной температуре. Для материалов, включенных в табл. 2.1. считается, что поглощение тепловой энергии происходит в результате колебаний атомов по схеме рис. 2.1. В более сложных твердых телах, например полимерах, возможны трансляционные и вращательные движения атомов, в результате чего пропорционально возрастает энергия, необходимая для повышения температуры 1 *г-атома* вещества на  $1^\circ$ .



Таблица 2.1

Теплоемкость твердых тел с плотноупакованными решетками

Материал	Теплоемкость $C_v$ , кал/(моль·°K)		Материал	Теплоемкость $C_v$ , кал/(моль·°K)	
	при 300°K	при 800°K		при 300°K	при 800°K
Ag	6,1	6,7	CuO	11,0	12,9
Al	5,8	7,3	FeO	12,1	13,0
Cr	5,8	6,9	MgO	9,0	11,5
Cu	5,8	6,6	ZnO	10,7	12,1
Fe	5,9	8,9	Ag <sub>2</sub> S	18,0	21,6
Mg	5,7	7,3	SiO <sub>2</sub>	13,4*	17,1
P	5,7	—	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0*	28,8
Pb	6,5	—	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,4	29,9
Zn	6,0	—			

\* Теплоемкость соединений легких элементов лишь при температуре выше комнатной становится приблизительно равной шестикратному числу атомов в молекуле.

То обстоятельство, что уравнение (2.1) применимо только при повышенной температуре, лучше всего иллюстрирует рис. 2.2. За исключением твердых тел, состоящих из легких элементов (для них характерна высокая частота колебаний атомов), теплоемкость при комнатной температуре и выше остается практически постоянной. Но по мере уменьшения температуры теплоемкость существенно снижается и в области абсолютного нуля изменяется по закону  $T^3$ . Для объяснения этой зависимости в области низкой температуры используют представления квантовой механики.

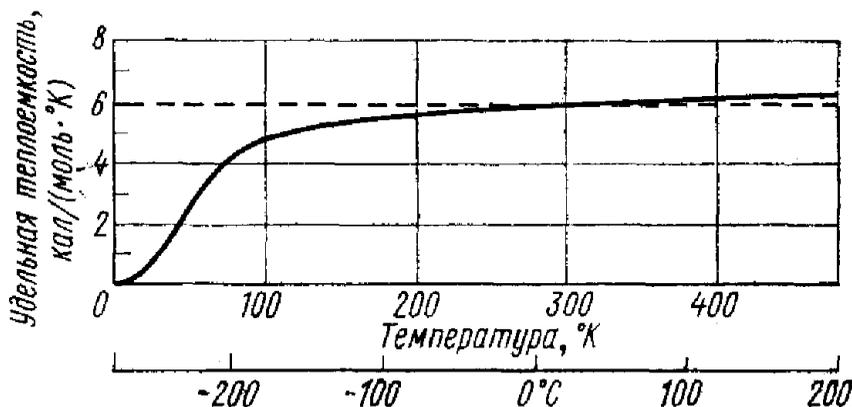


Рис 2.2. Теплоемкость (серебра).

При комнатной и более высокой температуре удельная теплоемкость большинства твердых тел с ионной и металлической связью составляет примерно  $6 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{°К})$  [см. уравнение (2.2)]. Эти данные относятся к теплоемкости при постоянном объеме. Поскольку в случае твердых тел при нормальном давлении изменение энергии при изменении объема очень мало, то соотношение остается справедливым и для теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$ .

### 1.2. Электронная теплоемкость.

До создания зонной модели энергетических состояний электронов учёные материаловеды сталкивались с серьезным затруднением. Предполагалось, что все валентные электроны могут поглощать тепловую энергию. В этом случае каждый электрон переносил бы одинаковую кинетическую энергию, как это происходит в случае атомов или молекул. Но такой перенос означал бы увеличение теплоемкости на  $3R/2$  на 1 моль по отношению к теплоемкости решетки, равной  $3R/\text{моль}$  [или  $\sim 6 \text{ кал}/\text{моль} \cdot \text{°К}$ ]. Однако из рис. 2.2 следует, что это не имеет места. В этом случае оставалось предположить, что большинство валентных электронов не могут свободно поглощать тепловую энергию. Это предположение явилось первым шагом на пути к разработке зонной модели, согласно которой поглощать тепловую энергию могут лишь электроны с энергиями, близкими к уровню Ферми.

Тщательные измерения показали, что при комнатной температуре электронная теплоемкость равна всего лишь  $\sim 0,03$ . Так



## Механические и физические свойства материалов

как это составляет 1% от полученного ранее приращения теплоемкости, то остается предположить, что в переносе энергии участвует лишь 1 % общего числа электронов. По мере увеличения температуры изменяется распределение Ферми и при этом возрастает число электронов, способных поглощать тепловую энергию, т. е. электронная теплоемкость  $C_{эл}$  возрастает.

### 1.3. Теплопроводность.

Передача тепловой энергии в твердых телах может осуществляться любым из двух механизмов. (Следует иметь в виду, что в прозрачных телах возможна также передача тепла излучением.) Первый из этих механизмов связан с распространением фононов, т. е. квантованных упругих волн (см. 4-й раздел, 1-ой главы). Второй механизм передачи тепла основан на движении электронов. В случае металлов действуют оба эти механизма, тогда как в изоляторах перенос тепла осуществляется только фононами.

Поскольку электроны в металле движутся с большими скоростями, они переносят значительную долю тепловой энергии. Это позволяет непосредственно сравнивать теплопроводности и электропроводности металлов. Такое сравнение в сочетании с тем обстоятельством, что движение фононов и электронов одинаково определяется совершенством структуры, обуславливающим большую длину свободного пробега, привело к закону Видемана — Франца:

$$K/\sigma = k\rho = LT \quad (2.3)$$

где  $k$  - коэффициент теплопроводности;  $\sigma$  - удельная электрическая проводимость;  $\rho$  - удельное электрическое сопротивление, а  $L$  — число Лоренца. Для металлов при 20° С отношение Видемана—Франца составляет  $\sim 1,6 \cdot 10^6$  при размерностях  $[k] = [(кал \cdot см) / (сек \cdot ^\circ K \cdot см^2)]$ ,  $[\rho] = [ом \cdot см]$ .

Поскольку удельное электросопротивление примерно пропорционально абсолютной температуре, то справедливо и другое приближенное соотношение:

$$L \approx k\rho/T = k/\sigma T, \quad (2.4)$$

где постоянная  $L$ , называемая числом Лоренца, для боль-



## Механические и физические свойства материалов

шинства металлов равна примерно  $0,55 \times 10^{-8}$  кал · ом/[сек ( $^{\circ}\text{K}$ )<sup>2</sup>] (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Проводимость металлов при 20 $^{\circ}\text{C}$ 

Металл	Коэффициент теплопроводности $k$ , кал · см/(сек · $^{\circ}\text{K}$ · см <sup>2</sup> )	Удельная электрическая проводимость $\sigma$ , $10^6$ ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>	Число Лоренца $L$ , $10^{-8}$ кал · ом/[сек ( $^{\circ}\text{K}$ ) <sup>2</sup> ]
Ag	1,0	0,61	0,61
Al	0,53	0,34	0,52
Cu	0,95	0,59	0,55
Fe	0,18	0,104	0,39
Pb	0,08	0,049	0,49

## 1.4. Коэффициент температуропроводности.

Представляется целесообразным рассмотреть коэффициент температуропроводности  $h$ , выражаемый через коэффициент теплопроводности  $k$ , удельную массовую теплоемкость  $c$  и плотность  $\rho$ :

$$h = k/c\rho, \quad (2.5)$$

или для размерностей входящих в это уравнение величин:

$$\text{см}^2/\text{сек} = (\text{кал} \cdot \text{см}) / (\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot ^{\circ}\text{K}) / [\text{кал}/(\text{г} \cdot ^{\circ}\text{K})] (\text{г}/\text{см}^3)$$

Коэффициент температуропроводности характеризует процесс установления градиента температуры в направлении теплового потока, т. е. коэффициент температуропроводности можно рассматривать как «коэффициент диффузии» тепловой энергии. По этой причине он используется при расчетах тепловых потоков. Такая трактовка вполне допустима так как каждый атом играет роль хаотично расположенного вибратора передающего тепловую энергию.



### *1.5. Тепловое расширение.*

Повышение температуры увеличивает объем твердых тел. Причину такого расширения объема можно понять при рассмотрении нелинейной модели пружины. Сжатие пружины в этой модели приводит к появлению аномально больших сил отталкивания, в то время как растяжение вызывает меньшие силы притяжения. В итоге кривая изменения энергии оказывается асимметричной и при более высокой энергии (и температуре) возрастает среднее межатомное расстояние.

Коэффициент теплового расширения представляет собой обратную величину от наклона кривой, выражающей зависимость энергии взаимодействия от расстояния в точке, соответствующей среднему положению колеблющегося атома. Это позволяет по коэффициенту расширения судить об энергии связи. При прочих равных условиях трехмерные структуры с прочными связями будут иметь глубокий и более симметричный минимум на кривой изменения энергии, чем материалы с менее прочными связями (рис. 2.3). Следовательно, твердые тела с более прочными связями характеризуются меньшим коэффициентом теплового расширения (так как при прочных связях трудно нарушить атомный порядок) и большей температурой плавления (энергией, необходимой для разрыва этих связей, рис. 2.4).

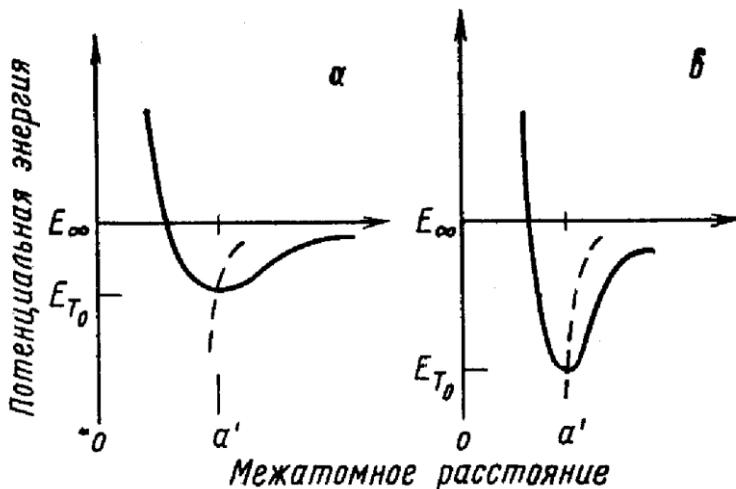


Рис. 2.3. Зависимость теплового расширения от энергии связи  $(E_{\infty} - E_{T_0})'$

а—слабая связь; б—сильная связь. Коэффициент линейного расширения является функцией  $(dE/da)^{-1}$  при среднем межатомном расстоянии (пунктирная линия).

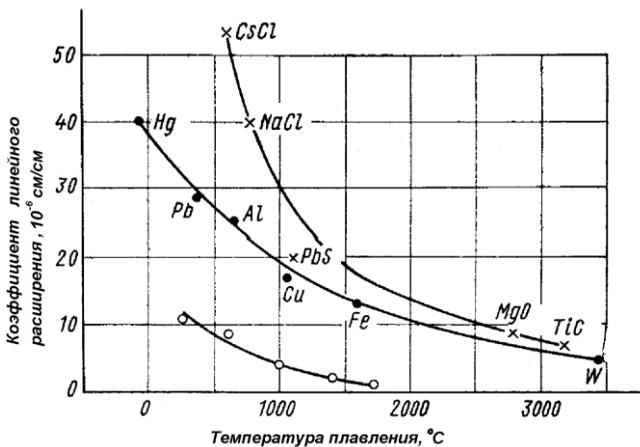


Рис. 2.4. Зависимость коэффициента линейного расширения (при 20°C) от температуры плавления. Для сопоставимых материалов обнаруживается обратное



## Механические и физические свойства материалов

соотношение между коэффициентом термического расширения и температурой плавления (ср. с рис. 2.3); ● - металлы; X - бинарные соединения; O - стекла.

### *1.6. Анизотропия расширения.*

Тепловое расширение возникает из-за колебаний атомов. В случае симметричных структур эти колебания одинаковы во всех трех направлениях. В некубических структурах тепловое расширение анизотропно, а коэффициент теплового расширения может принимать даже отрицательные значения (табл. 6.2).

### *Таблица 2.3*

Коэффициенты теплового расширения кристаллических твердых тел (при 20°C)



## Механические и физические свойства материалов

Материал	$\alpha_l, 10^{-6} \text{ см} / (\text{см} \cdot \text{град})$	
W	4	
Fe	12	
Cu	17	
Al	23	
Pb	29	
TiC	7	
MgO	9	
PbS	20	
	Перпендикулярно к направлению [001] или [0001]	Параллельно направлению [001] или [0001]
Mg	24	27
Zn	61	12
Sn	15	30
ZnO(цинкит)	6	5
SiO <sub>2</sub> (кварц)	14	9
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	-6	25
ZrSiO <sub>4</sub> (циркон)	4	6
TiO <sub>2</sub> (рутил)	7	8



## Механические и физические свойства материалов

### 1.7. Теплоемкость сплавов и соединений

Образование фаз постоянного (соединение) или переменного состава (твердый раствор, промежуточная фаза) сопровождается изменением сил межатомной связи, а иногда и ее типа по сравнению со связью металлов-компонентов. Поскольку связь реализуется посредством электронов, образование фаз изменяет преимущественно электронную теплоемкость. На рис. 2.5 показано изменение коэффициента электронной теплоемкости никеля ( $\Delta\gamma$ ) при легировании его переходными металлами IV—VI периодов.

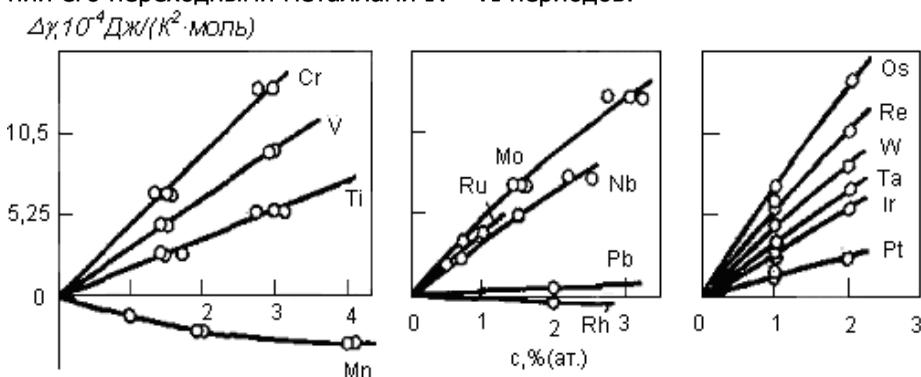


Рис. 2.5 Изменение электронной теплоемкости никеля при его легировании 3d-металлами (Cr, V, Ti, Mn), 4d-металлами (Mo, Ru, Nb, Pd, Rh), 5d-металлами (Os, Re, W, Ta, Ir, Pt)

Наибольшее изменение  $\gamma$  наблюдается при легировании никеля хромом, молибденом и осмием, т.е. легирующими металлами V—VI периодов соответственно. Коэффициент  $\gamma$ , равный для никеля  $73,9 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$ , при введении 1,5% (ат.) Cr изменяется на величину  $\Delta\gamma = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$ ; коэффициент решеточной теплоемкости  $\alpha = 0,21 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^4)$  изменяется при таком же легировании всего лишь на  $\Delta\alpha = 0,04 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^4)$ . При введении 1% (ат.) более тяжелого и тугоплавкого осмия  $\Delta\gamma = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$ ,  $\Delta\alpha = 0,013 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^4)$ .



## Механические и физические свойства материалов

При небольших содержаниях легирующих элементов (на рис. 2.5 до 3%) электронная теплоемкость изменяется монотонно, при значительном легировании зависимость  $\gamma$  от концентрации может быть экстремальной.

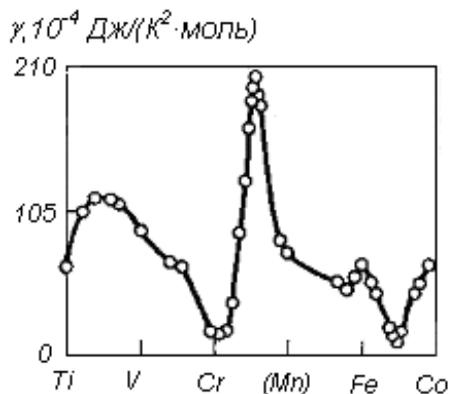


Рис. 2.6 Изменение  $\gamma$  твердых растворов переходных металлов в зависимости от состава

Изменение  $\gamma$  в зависимости от концентрации для твердых растворов схематически показано на рис. 2.6.

Наиболее высокими значениями  $\gamma$  обладают интерметаллические соединения со структурой  $\beta$ -W, переходящие при низких температурах в сверхпроводящее состояние.

В табл. 2.4 приведены коэффициенты  $\alpha$  и  $\gamma$  для некоторых соединений со структурой  $\beta$ -вольфрама ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ,  $\text{V}_3\text{Ga}$ ) и кубических фаз Лавеса ( $\text{TaV}_2$ ,  $\text{ZrV}_2$ ,  $\text{HfV}_2$ ). В этой же таблице для сравнения приведены значения для соединений  $\text{MgZn}_2$  (гексагональная фаза Лавеса),  $\text{URh}_3$  (г.ц.к. решетка типа  $\text{AuCu}_3$ ), не обладающих сверхпроводимостью.



Таблица 2.4

 $\gamma$  и  $\alpha$  соединений с решеткой  $\beta$ -w и фаз лавеса

Соединение	$\gamma \cdot 10^4$ , Дж/(моль·К <sup>2</sup> )	$\alpha \cdot 10^4$ , Дж/(моль·К <sup>4</sup> )
Nb <sub>3</sub> Al	336	-
Nb <sub>3</sub> Ge	252	2.772
Nb <sub>3</sub> Sn	546	-
V <sub>3</sub> Ga	1092	-
ZrV <sub>2</sub>	184.8	-
HfV <sub>2</sub>	210	-
TaV <sub>2</sub>	86.1	-
MgZn <sub>2</sub>	27.72	-
URh <sub>3</sub>	151.2	-

Коэффициент  $\gamma$  соединения может быть как выше, так и ниже средней суммы электронных теплоемкостей атомов-компонентов. Наиболее сильно  $\gamma$  изменяется тогда, когда соединение имеет иной тип связи. Усиление ионной и ковалентной составляющих сил связи обычно вызывает уменьшение электронной теплоемкости. Изменение сил связи соответственно упругих характеристик и температуры плавления оказывает влияние также на колебательную часть решеточной теплоемкости и тем самым на полную теплоемкость  $C_p$ .

О различии сил связи в компонентах и соединениях можно судить по величине теплоты образования, которая представляет разность теплосодержаний соединения и компонентов при температуре образования. Для соединений с ионной связью характерны теплоты образования в пределах от 42 до 176 кДж/моль. Экзотермические теплоты образования ковалентных соединений лежат в пределах от 13,4 до 35,3 кДж/моль. Промежуточные фазы и соединения с металлической связью имеют еще более низкие тепловые эффекты образования. Самую низкую теплоту образования имеют твердые растворы.

Значение теплоты образования предельного твердого раствора часто близко к таковому значению для ближайшей промежуточной фазы.



## Механические и физические свойства материалов

Среди соединений низким значением теплоты образования выделяются  $\text{AuSb}_2$ ,  $\text{CoSn}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Zn}_3$  и др., плавящиеся неконгруэнтно (перитектическая реакция). Среди промежуточных фаз с широкой областью гомогенности на диаграмме равновесия высоким значением теплоты образования характеризуются такие, как  $\beta$ -фазы ( $\text{CoAl}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{AuZn}$  и др.), а также  $\gamma$ - $\text{CaPb}$ ,  $\gamma$ - $\text{CaTi}$ ,  $\gamma$ - $\text{AlMg}$ ,  $\alpha$ - $\text{CdMg}$ ,  $\gamma$ - $\text{NiSb}$  и др., которым на диаграмме равновесия соответствует явный максимум при стехиометрическом составе фазы (высокая температура плавления).

Энергия связи уменьшается при плавлении, причем почти одинаково для различных фаз. Она остается наибольшей у жидкости, получившейся из фазы постоянного состава, расплав промежуточной фазы переменного состава характеризуется средней, а расплав из твердого раствора — наименьшей величиной теплоты образования. Теплота образования жидкости из компонентов, не образующих промежуточных фаз как постоянного, так и переменного состава, в ряде случаев отрицательна. По-видимому, такую жидкость можно рассматривать как смесь двух жидких компонентов, что для систем  $\text{Pb—Bi}$ ,  $\text{Pb—Sn}$ ,  $\text{Bi—Sn}$  показано рентгенографически.

Если тип связи и кристаллическое строение соединения или промежуточной фазы переменного состава несильно отличаются от таковых для компонентов, то их теплоемкость может быть найдена по правилу Неймана—Коппа, согласно которому молярная теплоемкость соединения (промежуточной фазы, твердого раствора) равна сумме атомных теплоемкостей компонентов:

$$c_p = mC_1 + nC_2 \quad (2.7)$$

где  $m$ ,  $n$  — мольные доли компонентов.

Правило Неймана—Коппа выполняется для большинства интерметаллических соединений с хорошей точностью. Из формулы (2.7) можно определить также удельную теплоемкость соединения. Для этого нужно на место атомных  $C_1$  и  $C_2$  поставить удельные теплоемкости компонентов  $c_1$  и  $c_2$ , а  $m$  и  $n$  принять равным весовым долям.

Правило Неймана—Коппа хорошо применимо к промежуточным фазам и тем более к твердым растворам, причем тем лучше, чем ниже энергия их образования (связи).

При низких температурах теплоемкость соединений (сплавов) не следует правилу аддитивности Неймана—Коппа благодаря неаддитивному вкладу теплоемкости электронов.

Влияние изменения сил связи при образовании соедине-



ний и соответственно изменения упругих характеристик и температуры плавления может быть рассчитано по эмпирическим уравнениям Крестовникова и Вендриха]. Таким способом были рассчитаны теплоемкости карбидов, боридов и нитридов переходных металлов для температуры 298 К. Легкие атомы в фазах внедрения (водород, углерод) колеблются с высокой частотой и их вклад в теплоемкость соответствует модели Эйнштейна, в то время как для атомов тяжелых металлов (Zr, Nb, Ta и др.) характерны в основном низкочастотные колебания кристаллической решетки, описываемые теорией Дебая.

### *1.8. Изменение теплоемкости при фазовых и структурных превращениях*

Плавное изменение теплосодержания  $Q$  с температурой нарушается при обратимых фазовых превращениях и значение  $Q$  при температуре превращения изменяется скачком или очень резко, хотя и непрерывно.

Скачкообразное изменение соответствует превращениям I рода, резкое изменение—превращениям II рода. При превращениях I рода в какой-либо фазе возникают зародыши новой фазы, которая, сосуществуя с первой, растет за счет нее. Примерами могут служить плавление  $\leftrightarrow$  затвердевание, аллотропическое превращение  $\alpha \leftrightarrow \beta$  и др.

При превращениях II рода сосуществование фаз не имеет места. Фаза постепенно превращается в другую фазу без образования зародышей. При таком превращении имеется только одна фаза со все возрастающей степенью превращения. Примером является атомное упорядочение (разупорядочение) в фазе с о. ц. к. решеткой. При превращении непрерывно изменяется степень порядка в одной и той же фазе. Другой пример — переход фазы при нагреве из ферромагнитного (Ф) состояния в парамагнитное (П) (при охлаждении П  $\rightarrow$  Ф) и др. Переход Ф  $\leftrightarrow$  П связан с упорядочением спинов в решетке. Впрочем атомное упорядочение  $\leftrightarrow$  разупорядочение может идти и как превращение I рода (например, в решетке г. ц. к.).

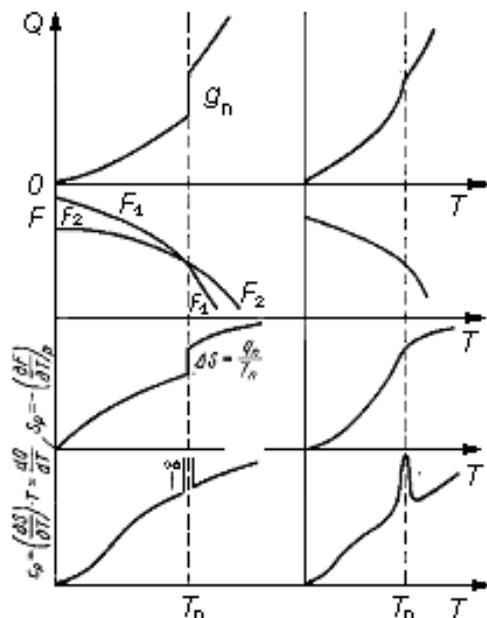


Рис. 2.7 Схема изменения  $Q$ ,  $F$ ,  $S_p$  и  $c_p$  с температурой при превращениях I (левый) и II (правый) рода ( $g_n$  – теплота превращения)

На рис. 2.7 показана температурная зависимость тепло-содержания  $Q$ , свободной энергии  $F$ , энтропии  $S_p$  и теплоемкости  $c_p$  для случаев превращения I и II рода. В первом случае имеет место изотермический тепловой эффект при  $T_n$  (температура превращения), во втором — такого эффекта нет. В первом случае функция  $c_p(T)$  имеет разрыв и теплоемкость при  $T_n$  резко возрастает, стремясь к бесконечности. Во втором —  $c_p$  сильно увеличивается в сравнительно узком интервале температур, достигая хотя и большого, но конечного значения.

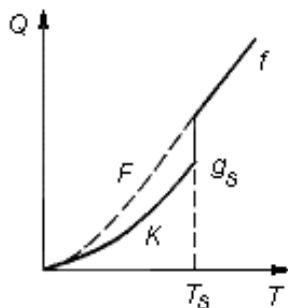


Рис. 2.8 Теплосодержание в зависимости от температуры

На рис. 2.8 схематически изображена зависимость  $Q(T)$  при постоянном давлении для металла с точкой плавления  $T_s$ .

Таблица 2.5

Теплота плавления и энтропия плавления металлов ( $\Delta S$ )

Металл	Теплота плавления		$T_s, \text{K}$	$\Delta S, \text{Дж/моль}$	Металл	Теплота плавления		$T_s, \text{K}$	$\Delta S, \text{Дж/моль}$
	Дж/г	Дж/моль				Дж/г	Дж/моль		
Al	357	9702	933,2	10,5	Mn	-	8442	1518	5,46
Sb	163,38	19614	903,5	23,94	Ni	273	15918	1728	9,24
Pb	231	4872	600	7,98	Pt	-	22360	2046	10,92
Cd	51,24	5796	593,9	9,66	Ag	98,7	10710	1233,5	8,82
Fe	-	11550	1812	6,3	Bi	47,88	9996	544	18,48
Au	67,62	13314	1336	10,08	Zn	11,3	7140	692,4	10,5
Cu	176,4	11214	1356	6,17	Sn	58,8	7140	504,9	14,28
Mg	-	7350	923	7,98					

В соответствии с изменением теплоемкости при нагреве теплосодержание возрастает при повышении температуры сначала медленно, затем быстрее и, начиная с некоторой темпера-



## Механические и физические свойства материалов

туры, почти прямолинейно. В точке плавления  $T_s$  теплосодержание возрастает прерывисто. Этот прирост теплоты равен теплоте плавления  $q_s$ . Как правило, теплосодержание жидкого металла (кривая  $f$ ) возрастает быстрее, чем твердого (кривая  $k$ ). Более крутому подъему кривой  $f$  соответствует более высокое значение производной  $dQ/dT$  и, следовательно, жидкий металл имеет большую теплоемкость, чем твердый (кристаллический). Если бы удалось получить аморфный металл (переохлажденную жидкость), то при любой температуре ниже точки плавления аморфное тело имело бы более высокую теплоемкость, чем кристаллическое. На рис. 2.8 теплосодержание аморфного тела изображено пунктирной линией  $F$ , являющейся продолжением кривой  $f$ .

Энтропия плавления  $\Delta S = q_s/T_s$  для большинства металлов равна приблизительно (6—10) Дж/(К·моль) (табл. 2.5).

Из табл. 2.5 видно, что исключения составляют Sb, Bi и Sn, т. е. промежуточные металлы с высокой валентностью. Малая величина  $\Delta S$  у пластичных твердых веществ характеризует ослабление межатомной связи в кристалле при его нагревании еще до точки плавления.

В таких элементах, как Sb, Bi и Sn, теплота плавления велика и  $\Delta S > 10$ . Это определяется, по-видимому, тем, что при плавлении указанных элементов связь не только ослабевает, но меняется и ее характер: из частично ковалентной она становится почти полностью металлической.

Рис. 2.8 описывает и аллотропическое превращение при нагреве,  $T_s$  в этом случае — это температура превращения.

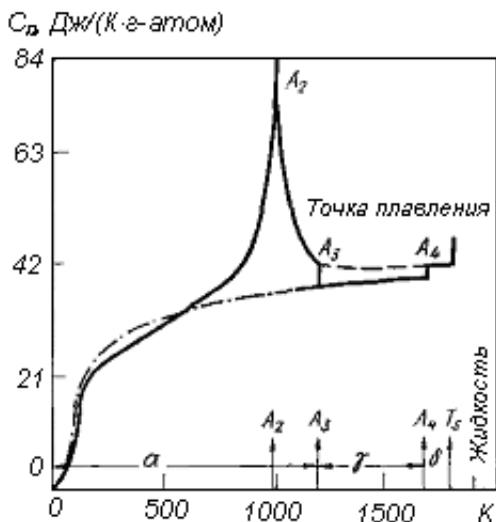


Рис. 2.9 Изменение атомной теплоемкости железа при нагреве

На рис. 2.9 показан ход истинной атомной теплоемкости железа от абсолютного нуля до 2000 К. Наряду с экспериментально полученными величинами (сплошная кривая) здесь нанесены также вычисленные значения для  $\gamma$ -железа при температурах ниже точки  $A_3$  в предположении, что  $\gamma$ -железо переохлаждено ниже этой температуры. Эти определения произведены косвенным путем. Измеряли теплоемкость железомарганцевых сплавов с различными содержаниями марганца (до 40%), закаленных на аустенит, и экстраполировали полученные значения к чистому  $\gamma$ -железу, пользуясь правилом Неймана и Коппа. Как показывает график рис. 2.9, атомная теплоемкость  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железа при низких температурах резко возрастает при нагреве и уже при 300 К ее величина больше  $3R$  (число Дюлонга—Пти). Выше 500 К теплоемкость также резко возрастает. Максимальное ее значение в точке  $A_2$  составляет около 84 Дж/(К·г-атом). Дальнейшее резкое падение теплоемкости происходит в области парамагнитного состояния  $\alpha$ -железа. В точке  $A_3$  теплоемкость  $\alpha$ -железа приблизительно равна теплоемкости  $\delta$ -железа в точке  $A_4$ .



## Механические и физические свойства материалов

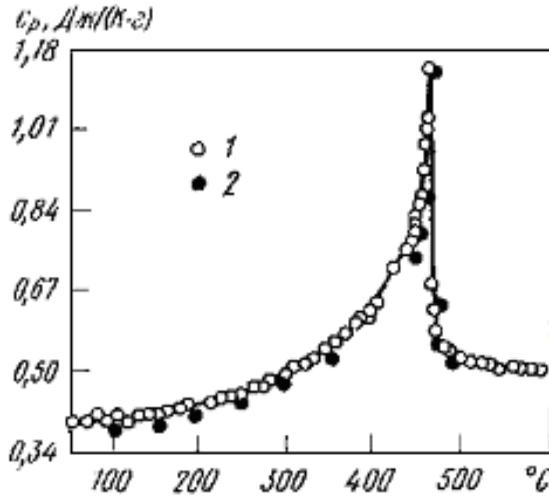


Рис. 2.10 Изменение теплоемкости при нагреве сплава CuZn:  
1- метод Смита; 2- метод Сайкса

На рис. 2.10 приведен график изменения теплоемкости упорядоченной фазы CuZn при переходе ее в неупорядоченное состояние. Здесь имеет место превращение второго рода.

Результаты исследования упорядочивающегося ферромагнитного сплава  $Ni_3Fe$  иллюстрируются рис. 2.11. Упорядочение идет как превращение первого рода. Близость значений точки Кюри и точки Курнакова затрудняет применение калориметрического анализа.

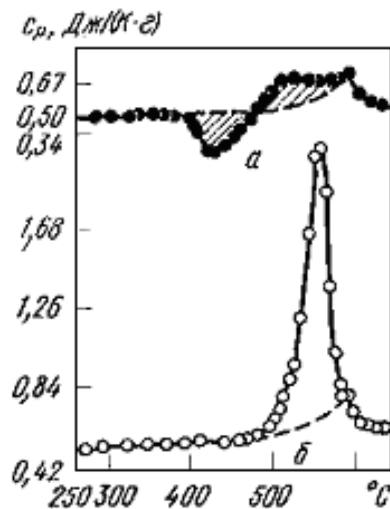


Рис. 2.11 Изменение теплоемкости при нагреве сплава  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ :

*a* – исходное состояние, неупорядоченный твердый раствор; *b* – исходное состояние, упорядоченный твердый раствор

Кривая *a* на рис. 2.11 характеризует изменение  $c_p$  при нагреве неупорядоченного сплава. В интервале  $350 - 470^\circ\text{C}$  плавное изменение теплоемкости, характеризуемое пунктирной линией, нарушается, так как при этих температурах происходит частичное упорядочение сплава  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ . Падение теплоемкости указывает на выделение скрытой теплоты при этом процессе. Величина этого теплового эффекта пропорциональна площади заштрихованного участка (см. рис. 2.11). При температурах выше  $470^\circ\text{C}$  происходит разупорядочение, связанное с поглощением теплоты, количественная оценка которой может быть произведена по величине площади заштрихованного участка от  $470$  до  $590^\circ\text{C}$ . Видно, что тепловые эффекты имеют разные знаки — левая часть экспериментальной кривой лежит ниже, а правая — выше штриховой линии. Если бы упорядочения не было, то штриховая линия от  $350$  до  $590^\circ\text{C}$  получилась бы прямо из эксперимента и характеризовала бы плавное изменение теплоемкости. Пик при  $590^\circ\text{C}$ , который вследствие теплового эффекта упорядочения маскируется, соответствует магнитному превращению. Еще труднее его заметить при исследовании полностью упорядоченного сплава  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  (см. рис. 2.11). Здесь значительное возрастание теплоемкости





Для исследования скрытой теплоты превращения при отпуске закаленной стали был применен метод обратной калориметрии. Закаленный образец переносился в калориметр, в котором находился жидкий расплав  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ , нагретый до исследуемой температуры отпуска. При внесении холодного закаленного образца нагретая калориметрическая среда охлаждалась меньше, чем при внесении незакаленного образца. Это объясняется тем, что при внесении закаленного образца охлаждение ванны частично компенсируется выделяющейся при отпуске теплотой (скрытой теплотой превращения). По данным Хонда, при переходе аустенита в перлит выделяется  $76,4 \text{ Дж/г}$ , а при переходе аустенита в мартенсит при закалке выделяется только  $17,6 \text{ Дж/г}$ . Эта разница тепловых эффектов свидетельствует о том, что закалка, задерживая процесс распада аустенита на феррит и цементит, препятствует выделению части энергии, которая сохраняется в закаленной стали. Отсюда ясно, что внутренняя энергия у закаленной стали больше, чем у отожженной. Задержанная при закалке стали энергия выделяется в виде скрытой теплоты при отпуске.

В соответствии с вышеизложенным, дважды производили калориметрическое определение на каждом образце.

В калориметр вносили закаленный образец, где он отпускался; тот же образец, закаленный и уже отпущенный, после охлаждения до комнатной температуры снова вносили в нагретую соляную ванну калориметра. По разнице вычисляли тепловой эффект отпуска.

Измерение теплоемкости при высоких температурах тугоплавких металлов позволяет определить энергию образования и концентрацию  $n_v$  вакансий.

### 1.9. Методы калориметрического и термического анализов

Классический метод определения теплоемкости — это прямой, адиабатический метод. Теплоемкость  $c$  определяется по формуле

$$Q = mc (T - T_k), \quad (2.6)$$

где  $Q$  — теплота, перешедшая от нагретого образца к рабочей жидкости калориметра;  $m$  — масса образца;  $T$  и  $T_k$  — его температура перед погружением и конечная в калориметре.

Этот метод применяется для сравнительно невысоких температур (ниже точки кипения рабочей жидкости — вода, ртуть, сплав Вуда и т. п.).

Метод обратной калориметрии заключается в том, что холод-



## Механические и физические свойства материалов

ный образец переносится в среду с более высокой температурой, где он нагревается. Этот метод был применен для исследования отпуска закаленной стали, в которой при нагревании в калориметре выделялась скрытая теплота закалки. Данный метод можно с успехом применять при исследовании необратимых процессов (отпуск закаленной стали, рекристаллизация наклепанного металла и т. д.).

Совершенным методом определения теплоемкости при низких и средних температурах является метод электрического нагрева. Образец помещается в спираль сопротивлением  $R$ , Ом, обогреваемую электрическим током  $I$ , А, в течение  $\tau$ , с. Образец массой  $m$  и удельной теплоемкостью  $c_p$  нагревается от  $T_1$  до  $T_2$ . В том случае, если не учитывать тепловых потерь в окружающее пространство, теплоемкость определяется по формуле

$$c_p = I^2 R \tau / [m(T_2 - T_1)]. \quad (2.7)$$

Величина  $c_p$  в данном случае — это средняя удельная теплоемкость. Такой метод позволяет с достаточной точностью приблизиться к истинной теплоемкости, если количество теплоты, сообщенное телу, и повышение его температуры сравнительно мало.

На рис. 2.13 показана схема установки П. Л. Грузина для определения теплоемкости при высоких температурах по методу Сайкса.

Образец и блок состоят из основания и крышки каждый. Крышку и основание шлифуют друг к другу.

Теплоемкость  $c_p$  определяется из уравнения

$$c_p = \frac{W}{m(dT_s/d\tau)}, \quad (2.8)$$

где  $W$  — мощность на спирали;  $\tau$  — масса образца;  $dT_s/d\tau$  — скорость изменения температуры образца.

Это уравнение было бы справедливо, если бы образец находился в состоянии теплового равновесия, т. е. при условии  $T_s = T_b$ , где  $T_b$  — температура блока. В условиях равновесия блок получает теплоту только от печи, а образец — только от спирали. При включении спирали, находящейся внутри образца, его температура может быть выше, равна и ниже температуры блока. При проведении эксперимента приходится попеременно включать и выключать спираль, причем  $T_s$  в каждый данный момент колеблется в узких пределах относительно  $T_b$  так, что разность  $T_s - T_b$  незначительно отклоняется от нуля в ту и другую сторону;  $T_b$  изменяется во времени монотонно.



## Механические и физические свойства материалов

Поэтому в формуле (2.8) желательнее вместо скорости изменения температуры образца иметь скорость изменения температуры блока. Для этого формула преобразуется.

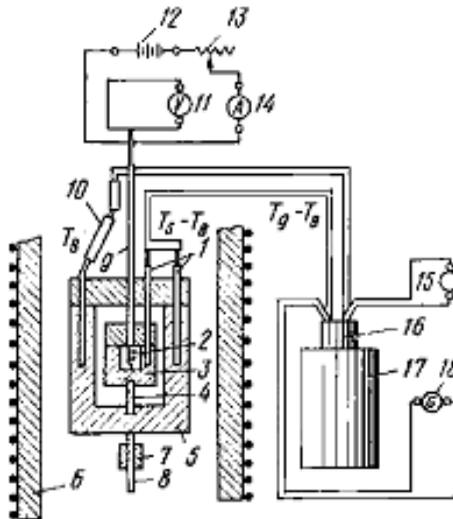


Рис. 2.13. Схема установки для определения теплоемкости:  
 1 – дифференциальная термопара; 2 – спираль; 3 – образец;  
 4 – кварцевая подставка; 5 – блок; 6 – печь; 7 – соединительная муфта;  
 8 – держатель образца и блока; 9 – трубка для изоляции проводов спирали;  
 10 – термопара для измерения температуры блока; 11 – вольтметр; 12 – аккумулятор;  
 13 – сопротивление для регулировки тока в цепи спирали;  
 14 – амперметр; 15 – милливольтметр; 16 – пробирка с маслом для концов термопары; 17 – термос;  
 18 – зеркальный гальванометр

При определении  $c_p$  в момент выравнивания  $T_s$  и  $T_b$  определяется мощность  $W$  (по току и напряжению для греющей спирали), скорость нагрева блока  $dT_b/d\tau$  при температуре  $T_b$  и скорость изменения показаний дифференциальной термопары  $d(V_s - V_b)/d\tau$ ,  $dT_b/dV_b$  берутся из градуировочной кривой термопары блока.

Разновидностью метода Сайкса является метод Смита, позволяющий производить термический анализ, определение теп-



## Механические и физические свойства материалов

лоемкости и скрытой теплоты превращения.

На рис. 2.14 приведена основная часть установки — стакан из огнеупорного материала с малой теплопроводностью и вставленный в него образец (черный)

диаметром 19x38 мм. Стакан закрыт огнеупорной крышкой. Вместе с образцом он ставится на нихромовых подставках в электропечь диаметром 57 мм. В образец вставлена термопара для определения его температуры. Кроме того, имеется дифференциальная термопара для определения температурного градиента в стенке стакана  $\delta t$ .

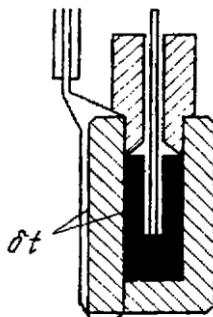


Рис. 2.14 Основная часть установки Смита

Сущность метода заключается в том, что в процессе эксперимента  $\delta t$  остается неизменным. В этих условиях (теплопроводность стакана может быть принята постоянной) тепловой поток  $H$  (Дж/с), проходящий через стенку стакана и переносимый на образец, также является величиной постоянной. При данном постоянном  $H$  (или  $\delta t$ ) устанавливается некоторое стационарное состояние, при котором вначале пустой стакан нагревается на  $\Delta t_c$  в течение  $\Delta \tau_c$  с, а количество теплоты, израсходованное на повышение температуры на  $\Delta t_c$ , составляет

$$H \Delta \tau_c = \Delta t_c c_c m_c \quad (2.9)$$

где  $c_c$  и  $m_c$  — теплоемкость и масса стакана.

При внесении в стакан образца для поддержания того же значения  $H$  (или  $\delta t$ ) нужно прогреть стакан с образцом с иной скоростью, т. е.  $\Delta t_o$  и  $\Delta \tau_o$  отличаются от  $\Delta t_c$  и  $\Delta \tau_c$

Пользуясь уравнением (2.9) составленным для случаев нагрева стакана с образцом и без него, можно определить тепло-



## Механические и физические свойства материалов

ёмкость образца  $c_0$ , если известны  $c_c$  и  $m_c$  для стакана. Чтобы учесть экспериментальные погрешности проводят опыт также с эталоном, теплоемкость которого известна заранее.

Таким образом, измерив три скорости нагрева: пустого стакана, стакана с образцом и стакана с эталоном, при заданном температурном градиенте на стенке стакана можно определить теплоемкость образца, если известна теплоемкость эталона.

В данном примере метод Смита применялся к случаю, когда исследуемый образец не испытывает внутренних превращений в рассматриваемом интервале температур. Однако с помощью этого метода можно определить также скрытую теплоту превращения.

Заметное распространение в последнее время получил модуляционный калориметр, позволяющий достаточно быстро и в широком диапазоне температур проводить измерения теплоемкости и электросопротивления на проволочных образцах. Проволочный образец, закрепленный в массивных охлаждаемых токоподводах и помещенный в высоковакуумную камеру, нагревают переменным током низкой частоты так, что падение напряжения на рабочем участке образца изменяется по известному периодическому закону. При этом амплитуда колебаний температуры  $T$  однозначно связана с теплоемкостью образца  $c$ . Таким образом, измеряя мощность, выделяемую на рабочем участке образца, амплитуду колебаний температуры  $T$  и частоту  $\omega$  и зная массу рабочего участка  $M$ , можно рассчитать теплоемкость.

На методе пропускания электрического тока через образец основан также импульсный метод, применяемый для сравнительно невысоких температур. Особенностью этого метода является очень малая продолжительность опыта ( $1 \cdot 10^{-2}$ — $1,5 \cdot 10^{-2}$  с), что достигается высокой скоростью нагрева образца ( $1 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^4$  К/с). Тепловые потери при этом малы и ими можно пренебречь. На исследуемый образец в виде тонкой проволоки диаметром 0,08—0,3 мм, длиной 50—15 мм подается короткий импульс постоянного тока. Величина тока и падение напряжения на образце регистрируются шлейфовым осциллографом.

По кривым изменения тока и напряжения во времени, при известном температурном коэффициенте сопротивления исследуемого металла для каждого момента процесса могут быть вычислены температура образца и количество сообщенной ему теплоты. По этим данным можно определить теплоемкость при любой температуре во всем интервале температур нагрева.

Термический метод исследования внутренних превраще-



## Механические и физические свойства материалов

ний, впервые примененный Осмондом, предназначен главным образом для обнаружения и локализации тепловых эффектов и иногда определения их величины.

В случае обратимых стабильных превращений на кривых охлаждения (температура в функции времени) обнаруживаются те же тепловые эффекты, что и на кривых нагрева. Тепловые эффекты на кривых нагрева (остановки, перегибы и т. п.) находятся несколько выше, чем те же эффекты при охлаждении, что объясняется термическим гистерезисом фазового превращения. Бывают, однако, случаи, когда при охлаждении затвердевшего образца или при нагреве образца, прошедшего термическую обработку или пластическую деформацию, появляется тепловой эффект, который не повторяется при дальнейших повторных нагревах и охлаждениях. В этих случаях, очевидно, превращение необратимо и заключается в самопроизвольном переходе неустойчивого состояния, появившегося при затвердевании или в результате соответствующей обработки, в равновесное состояние.

Для исследования превращений в твердом состоянии из сплава обычно изготавливают цилиндрические образцы с центральным отверстием, в которое помещается спай термопары. Образец помещают в печь, где он равномерно нагревается. В процессе нагрева или охлаждения регистрируются две величины: время и температура.

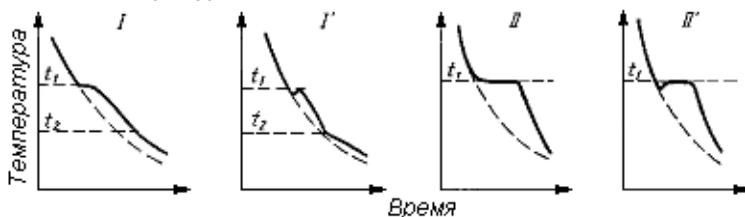


Рис. 2.15 Кривые охлаждения температура - время

Зависимость температуры от времени изображают графически в виде кривой. Примеры подобных кривых приведены на рис. 2.15.

Кривая *I* соответствует случаю, когда превращение происходит в некотором интервале температур ( $t_1-t_2$ ); если же превращение идет при постоянной температуре  $t_1$ , то ему соответствует кривая *II*. Например, кривой *I* изобразится затвердевание жидкого сплава, кристаллизующегося в виде твердого раствора, кривой *II* — затвердевание чистого металла, эвтектического сплава и т. д. Обычно превращение сопровождается переохлаждением, вследствие чего кривые *I* и *II* принимают вид *I'* и *II'*.



## Механические и физические свойства материалов

Наряду с этими кривыми на рисунке нанесены штриховые плавные линии, соответствующие охлаждению (в тех же условиях) тела, в котором нет внутренних превращений. Если бы совместно с исследуемым образцом охлаждался эталон, не испытывающий внутренних превращений, то, очевидно, в критическом интервале образец был бы горячее эталона; в этом интервале температур сплошная кривая лежит выше штриховой. В случае // и //′ разница температур образца и эталона в процессе температурной остановки будет возрастать (сплошная и штриховые кривые расходятся), достигнет наибольшего значения в конце остановки и затем будет убывать — образец и эталон будут сравниваться по своей температуре.

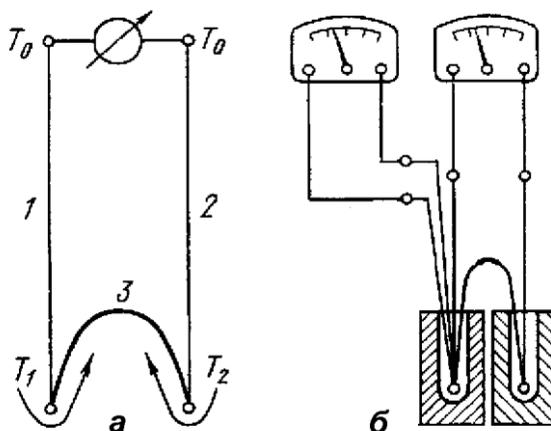


Рис. 2.16 Схема дифференциальной термопары (а) и подводки термопар к образцу и эталону (б)

В измерении разницы температур образца и эталона заключается сущность разновидности термического анализа так называемого дифференциального метода, обеспечивающего более высокую чувствительность определения критических точек. Для испытания стали берется образец и медный или никелевый эталон, изготовленные в виде полуцилиндров. В них высверлены отверстия, в которые помещаются термопары. Между образцом и эталоном прокладывается лист асбеста. Для измерения разницы температур образца и эталона служит дифференциальная термопара, схема которой изображена на рис. 2.16, а. Дифференциальная термопара состоит из двух платиновых проволок 1, 2 и соединительной платинородиевой проволоки 3. Таким образом получается вдвоенная термопара с двумя горячими спаями  $T_1$  и  $T_2$ . Один



из спаев вставляется в стальной образец, другой — в эталон.

При нагревании этих спаев образуются термоэлектрические токи, направленные навстречу друг другу, так как термоэлектрический ток всегда течет от платины к платинородиевому сплаву (стрелки на рис. 2.16, *а*). Холодные концы термопары  $T_0$  присоединяются к гальванометру высокой чувствительности, у которого нулевая точка находится на середине шкалы и отклонения которого возможны в обе стороны — вправо и влево. Если спаи  $T_1$  и  $T_2$  нагреты до одной и той же температуры, то стрелка обычного гальванометра с нуля не сойдет, так как равные и противоположно направленные термоэлектрические токи взаимно уничтожаются. Отклонение стрелки происходит лишь в том случае, когда спаи нагреты до разных температур. Схема подводки термопар к образцу и эталону показана на рис. 2.16, *б*. В образец помещается спай обычной термопары и один из спаев дифференциальной термопары, другой ее спай вставляется в эталон.

В процессе нагрева и охлаждения регистрируются показания обоих гальванометров — простого и дифференциального. Последний обычно не градуируется, отмечается отклонение светового зайчика (в *мм*) по шкале зеркального гальванометра. На основе этих показаний строятся совместно две кривые: 1) температура образца (по показаниям простой термопары) в функции времени и 2) разница температур образца и эталона (по показаниям дифференциальной термопары) в функции времени. На рис. 2.17, *а* приведен пример таких экспериментально полученных кривых для эвтектоидной стали. Как при нагреве, так и при охлаждении имеется только одна критическая точка ( $A_{c1}$  и  $A_{r1}$ ). При нагреве она находится выше, чем при охлаждении. На температурной кривой в этих точках имеется остановка вследствие поглощения теплоты при нагреве и выделения ее при охлаждении.

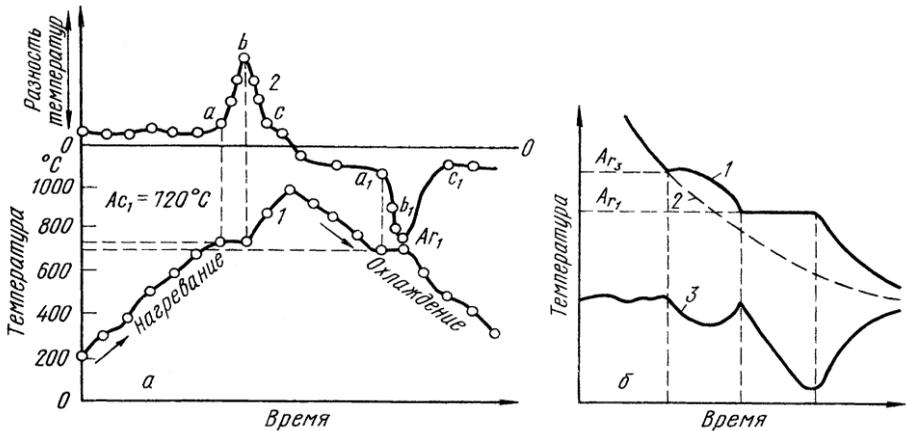


Рис. 2.17 Кривые охлаждения эвтектоидной (а) и доэвтектоидной (б) стали:

а – простая (1) и дифференциальная (2) запись; б – простая запись для образца (1), для эталона (2), дифференциальная запись (3)

На рис. 2.17, б схематически показаны кривые охлаждения (простая и дифференциальная) доэвтектоидной стали. Пунктиром дана кривая охлаждения эталона, не испытывающего никаких превращений. Видно, что дифференциальная кривая (снизу) построена по разности ординат сплошной и штриховой кривых верхней части диаграммы. В точке  $Ar_3$  начинается заметное отклонение разницы температур от нуля; максимальное отклонение соответствует концу превращения в точке  $Ar_1$ .

Для объективной записи кривых термического анализа часто применяют регистрирующий аппарат Н. С. Курнакова.

В качестве регистрирующего устройства можно применить прибор Саладена. Присоединяя к одному из его гальванометров простую, а к другому - дифференциальную термопару, получают на фотопластинке кривую разности температур в функции температуры (по Робертс — Аустену). По резкому подъему или снижению кривой находят положение критической точки.

Термическим анализом можно исследовать быстро проходящие процессы, в частности закалку стали. Чтобы успеть зарегистрировать изменения температуры в процессе закалки, длящейся несколько секунд, нужно термопару присоединить к прибору, обладающему малой инерцией (осциллограф).



## Механические и физические свойства материалов

Для термического исследования закалки был применен двухшлейфовый осциллограф. Схема установки приведена на рис. 2.18.

Образец *1*, включенный во вторичную цепь понижающего трансформатора *2*, нагревается током, сила которого контролируется амперметром *3* и регулируется реостатом *4*, включенным в первичную цепь трансформатора. После нагрева образца в вакууме выше точки  $A_{c3}$  на него через сопло *13* направляют струю сильно сжатого азота, в результате чего образец охлаждается со скоростью значительно выше критической и закаливается. К образцу приварены две термопары *6* и *7*. Термопара *6* служит для измерения температуры образца при нагреве и охлаждении; она присоединяется к одному из шлейфов осциллографа *9*. К другому шлейфу присоединяется термопара *7*, но не непосредственно, а через трансформатор *8*. К термопаре *6* параллельно со шлейфом присоединен стрелочный гальванометр *5*, которым контролируется температура при нагреве. При достижении образцом температуры выше  $A_{c3}$  гальванометр *5* отключается, пускается струя азота и включается осциллограф. При этом один из шлейфов (левый) регистрирует температуру, другой (правый) — скорость охлаждения ( $dt/d\tau$ ), где  $t$ —температура, а  $\tau$ —время. Возможность регистрировать скорость охлаждения обеспечивается трансформатором *8*. Электродвижущая сила во вторичной обмотке трансформатора пропорциональна скорости изменения электродвижущей силы в первичной обмотке. Так как электродвижущая сила в первичной обмотке трансформатора *8* определяется температурой образца  $t$ , то во вторичной обмотке проходит ток, пропорциональный скорости изменения  $t$ .

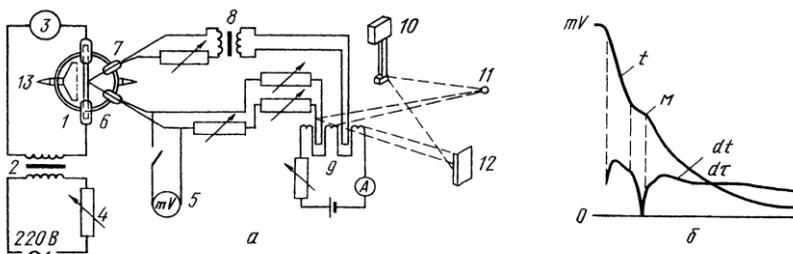


Рис. 2.18 Схема установки для термического анализа (а) и кривые охлаждения закалки стали с 0,4% С (б)

От источника света *11* на зеркальца шлейфов направлены пучки света, которые, отражаясь, попадают на фотопластинку *12*



## Механические и физические свойства материалов

и чертят на ней две кривые: температура — время и скорость охлаждения — время. От неподвижного зеркальца  $10$  на пластинку падает луч, который прочерчивает на ней нулевую линию.

Осциллограф  $9$  на рис.2.18 схематически изображен в виде двух шлейфов между обмотками электромагнита (сердечник не показан); обмотки последовательно с амперметром и регулируемым реостатом присоединены к источнику тока.

Для примера на рис. 2.18 приведена кривая охлаждения углеродистой стали с содержанием  $0,4\%C$  (скорость охлаждения  $600\text{ }^{\circ}C/c$ ). На кривой  $t$  отмечена остановка при температуре около  $230\text{ }^{\circ}C$  (точка  $M$ ). В соответствии с этим вторая кривая  $dt/d\tau$  показывает, что скорость охлаждения в первый момент (пуск струи азота) резко возрастает, далее равномерно понижается до температуры около  $230\text{ }^{\circ}C$ , при которой резко падает до  $0\text{ }^{\circ}C$ . Затем скорость охлаждения (после критической точки) возрастает и снова постепенно понижается, по мере того как образец принимает температуру поступающего азота.

### 1.10. Теплопроводность

#### 1.10.1. Основные определения и зависимости

Величина теплопроводности характеризует способность тела передавать тепловую энергию от одной его точки к другой, если между ними возникает разница температур.

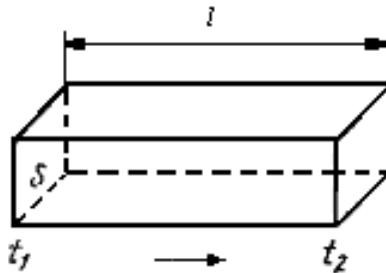


Рис. 2.19 Образец при разности температур  $t_1 - t_2$

Выделим в твердом теле (рис. 2.19) две параллельные плоскости на расстоянии  $l$  и возьмем на них два сечения площадью  $S$ . Если в одном из сечений поддерживается температура  $t_1$  а в другом  $t_2$ , причем  $t_1 > t_2$ , то поток тепла перемещается по на-



## Механические и физические свойства материалов

правлению, указанному стрелкой. В течение промежутка времени  $\tau$  пройдет тем большее количество теплоты  $Q$ , чем меньше  $l$ , чем больше площадь  $S$ , чем больше разность температур  $t_1 - t_2$  и чем больше промежуток времени  $\tau$ :

$$Q = \lambda S \frac{t_1 - t_2}{l} \tau. \quad (2.10)$$

В этой формуле коэффициент  $\lambda$  является материальной константой, зависящей от природы материала. Приравнивая в правой части формулы  $S$ ,  $l$ ,  $\tau$  и  $t_1 - t_2$  единице, можно сказать, что  $\lambda$  измеряется количеством теплоты, которое проходит в теле через сечение  $1 \text{ см}^2$  на длине  $1 \text{ см}$  при разности температур в  $1^\circ$  в течение  $1 \text{ с}$ . Эта величина  $\lambda$  называется *внутренней*, теплопроводностью, *удельной* теплопроводностью или чаще всего просто *теплопроводностью*.

Теплопроводность  $\lambda$  зависит от температуры. Определенный  $\lambda$  из уравнения (2.10) относится к средней величине в интервале температур  $t_1 - t_2$ . Поэтому истинная теплопроводность при данной температуре  $\lambda_t$  должна быть выражена дифференциальной формулой, исходя из тех условий, что разность температур становится бесконечно малой ( $dt$ ) на бесконечно малой длине ( $dl$ ).

Теплопроводность можно измерить в  $\text{кал}/(\text{см} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{с})$  или в  $\text{Вт}/(\text{см} \cdot \text{K})$ . При переходе от одних единиц измерения теплопроводности к другим нужно вводить коэффициент 0,24. Например, для химически чистого железа при  $0^\circ\text{C}$  теплопроводность равняется  $0,94 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{K})$ , или  $0,94 \cdot 0,24 = 0,226 \text{ кал}/(\text{см} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{с})$ .

В общем виде изменение теплопроводности при нагреве можно выразить формулой

$$\lambda_t = \lambda_0(1 + aT), \quad (2.11)$$

где  $a$  — температурный коэффициент теплопроводности; эта величина во многих случаях имеет отрицательный знак, так как при нагреве теплопроводность понижается.

В технике имеет существенное значение величина коэффициента *температуропроводности* -  $a$ , который выражается следующим образом:

$$a = \lambda/dc, \quad (2.12)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность;  $d$  — плотность;  $c$  — теплоемкость.

Коэффициент температуропроводности в тепловых процессах характеризует собой скорость изменения температуры. Чем больше  $a$ , тем меньше температурная разность в отдельных



## Механические и физические свойства материалов

местах внутри тела при одинаковых условиях нагревания и охлаждения.

Высокая теплопроводность, как и электропроводность, является характерным признаком металлов. Металлы с низкой валентностью, имеющие более выраженный металлический характер, обладают относительно большой теплопроводностью.

С физической точки зрения явление теплопроводности представляет собой перенос кинетической энергии. В металлических кристаллах перенос тепловой энергии в общем случае осуществляется двумя типами носителей: электронами проводимости и колебаниями кристаллической решетки (фононами). Соответственно различают электронную ( $\lambda_{эл}$ ) и решеточную ( $\lambda_{реш}$ ) составляющие теплопроводности. Превалирующим механизмом теплопроводности металлов и сплавов является перенос тепла электронами проводимости, решеточная теплопроводность чистых металлов обычно мала (приблизительно в 30 раз меньше) по сравнению с электронной. Именно в связи с этим высокая теплопроводность, как и электропроводность, является характерным признаком металлического состояния. Теплопроводность неметаллических твердых тел (ионных и ковалентных кристаллов), обусловленная распространением колебаний кристаллической решетки, на 1—2 порядка ниже теплопроводности металлов.

Микроскопические представления об электронной теплопроводности во многом сходны с микроскопическими представлениями об электропроводности. При теплопроводности суммарного переноса электронов, т. е. электрического тока, нет. Поток тепла отличен от нуля вследствие того, что в одну сторону идут электроны, имеющие более высокую кинетическую энергию, а в другую — с более низкой кинетической энергией. В процессе теплопроводности электрон, движущийся против градиента температуры в более холодную область кристалла, переносит избыточную тепловую энергию. Эту энергию он передает решетке в результате столкновения с колебаниями решетки (рассеяние на фононах). При теоретическом рассмотрении электронной теплопроводности также можно пользоваться понятием длины свободного пробега электрона между двумя последовательными актами рассеяния.

### 1.10.2. Теплопроводность металлов, сплавов и соединений

В табл. 2.6 приведены значения теплопроводности чистых металлов при 0 °С. Из таблицы видно, что наибольшей теплопроводностью характеризуются металлы, имеющие высокую электро-



Механические и физические свойства материалов

проводность (Al, Cu, Ag, Au).

Для сравнения ниже приведены значения теплопроводности при 0 °С некоторых диэлектриков (KCl, NaCl, NaF) и полупроводников (Si, Ge, Se, Te):

KCl NaCl NaF Si Ge Se Te  
 $\lambda, \text{Вт}/(\text{см}\cdot\text{К}) \dots\dots\dots 0,05 \quad 0,07 \quad 0,33 \quad 1,78 \quad 0,64 \quad 0,03 \quad 0,04$

На рис. 2.20 приведены температурные зависимости теплопроводности золота и кадмия, иллюстрирующие влияние на теплопроводность чистоты металла, дефектов решетки и кристаллографической анизотропии. Цифры у химических символов означают номера образцов. Образцы Au1 и Au2 изготовлены из золота чистотой 99,9%, образец Au1 — не отожжен, образец Au2 отожжен в вакууме при 700°С в течение 3 ч, после чего он охлаждался до 200°С в течение 6 ч. Образец Au3 изготовлен из золота чистотой лучше 99,999% волочением прутка диаметром 3 на диаметр 1,5 мм. После измерения теплопроводности этот образец был отожжен по тому же режиму, что и образец Au2, затем вновь была измерена теплопроводность (Au4 на рис. 2.20,а). Кривая Au5 относится к теплопроводности образца Au4 чистотой 99,999% после дополнительного (вслед за отжигом) волочения на диаметр 1,3мм. На вставке рис. 2.20,а показан начальный ход кривых теплопроводности образцов Au1—Au5.

Таблица 2.6

Теплопроводность чистых поликристаллических металлов при 0 °С  
 $\lambda, \text{Вт}/(\text{см}\cdot\text{К})$

Li	Na	K	Be	Mg	Al	Ga	In	Tl	Ti	V	Cr
0,7	14	10	19,5	17,2	23,0	0,41	0,40	0,51	0,20	0,33	0,9
Zr	Nb	Mo	Ta	W	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd
0,22	0,53	1,37	0,63	0,69	0,94	1,0	0,62	0,40	1,31	0,45	0,98



A u	P d	P t	R h	R e	O s	I r	H g	S n	P b	S b	B i
3 , 1 9	0 , 7 6 *	0 , 7 0	1 , 5 1	0 , 4 9	0 , 8 8	1 , 4 8	0 , 1 0 4	0 , 6 6	0 , 3 5	0 , 1 9	0 , 1 0
Y	L a	P r	N d	S m	G d	T b	D y	L u	U	P u	T h
0 , 1 5 *	0 , 1 5	0 , 1 3 *	0 , 1 3	0 , 1 0	0 , 0 9 *	0 , 1 0 *	0 , 1 0 *	0 , 1 6 *	0 , 2 6	0 , 0 5	0 , 3 6

\* Значения теплопроводности при 20<sup>0</sup>C

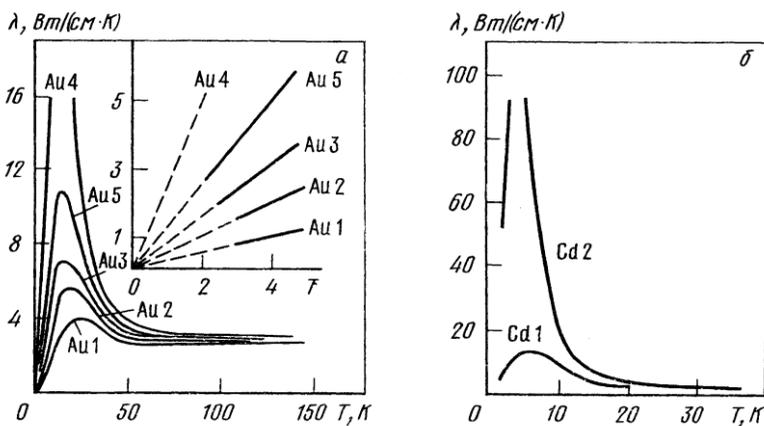


Рис. 2.20 Температурная зависимость теплопроводности Au (а) и Cd (б)

Сравнение кривых на рис. 2.20,а показывает, что с увеличением чистоты и совершенства кристаллической решетки металла абсолютная величина максимума теплопроводности возрастает. Максимальная теплопроводность возросла от 4,4 Вт/(см·К) у Au1 до 28 Вт/(см·К) у Au4. Температура максимума теплопроводности при этом уменьшилась от 22 до 10К. Кроме того, видно, что выше 75К теплопроводность практически не зависит от температуры и примерно одинакова у всех образцов. Вклад примесей и



дефектов решетки в сопротивление переносу тепла быстро уменьшается с ростом температуры, что и объясняет примерно одинаковые значения теплопроводности образцов золота с разным количеством примесей и дефектов решетки в интервале 75—150 К.

Кривые на рис. 2.20, б иллюстрируют зависимость теплопроводности от направления в кристалле. Поликристаллический образец Cd1 имел чистоту 99,9999%. Монокристалл Cd2 имел чистоту 99,995%, а гексагональная ось решетки (направление с наибольшей теплопроводностью) составляла  $7,9^\circ$  с осью образца, вдоль которой проводили измерения теплопроводности. Максимальная теплопроводность поликристаллического образца составила  $12 \text{ Вт}/(\text{см}\cdot\text{К})$ , в то время как у монокристалла указанной ориентировки, хотя и содержащего больше примесей, она составила  $150\text{—}200 \text{ Вт}/(\text{см}\cdot\text{К})$ .

В специальной литературе приводятся эмпирические соотношения температурных зависимостей теплопроводности любого "чистого" металла (до 0,5% примесей).

Абсолютное значение теплопроводности весьма чувствительно к макронапряжениям, дефектам решетки образца и содержанию в нем примесей, пор, пустот, микротрещин и других макродефектов. Это затрудняет использование при инженерных расчетах табличных значений теплопроводности. Кроме того, определение теплопроводности, особенно в широком интервале температур, представляет собой сложный и дорогостоящий эксперимент. Поэтому упомянутые эмпирические соотношения позволяют с хорошей достоверностью рассчитать значения теплопроводности металлов в широком температурном интервале.

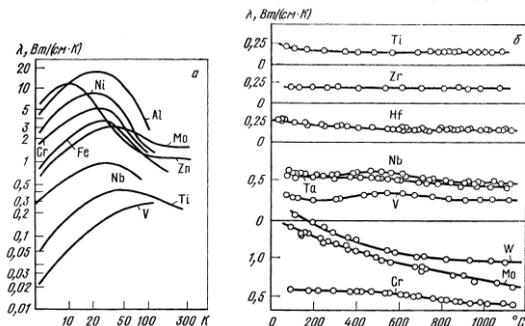


Рис. 2.21 Теплопроводность при низких (а) и высоких (б) температурах различных металлов



## Механические и физические свойства материалов

На рис. 2.21, *а* приведены температурные зависимости теплопроводности для некоторых технически важных металлов для низких температур вплоть до комнатной, а на рис. 2.21, *б* — температурные зависимости  $\lambda$  тугоплавких металлов при высоких температурах. Анализ высокотемпературной теплопроводности тугоплавких металлов, включающий разделение  $\lambda$  на решеточную и электронную составляющие и определение числа Лоренца, позволил сделать заключение о значительном вкладе теплопроводности решетки в полную теплопроводность тугоплавких металлов при высоких температурах вплоть до температуры плавления. При этом решеточная теплопроводность изменяется (уменьшается), как и теплопроводность диэлектриков, пропорционально  $T^{-1}$ .

Теплопроводность металлов, как и электропроводность, меняется под действием внешнего магнитного поля. При этом возможно как увеличение, так и уменьшение теплопроводности. На рис. 2.22 показаны температурные зависимости  $\lambda$  алюминия высокой чистоты, снятые в отсутствие магнитного поля и в поперечных (относительно направления теплового потока) магнитных полях разной напряженности. Можно видеть, что наибольшие изменения теплопроводности под действием поперечного поля наблюдаются в области температурного максимума теплопроводности. При увеличении поля выше  $16 \cdot 10^5$  А/м теплопроводность изменяется мало.

В некоторых металлах при низких температурах происходит увеличение теплопроводности под действием как поперечного, так и продольного магнитного полей. Обычно в поперечном магнитном поле теплопроводность изменяется сильнее. У кадмия в поперечном поле  $3,2 \cdot 10^5$  А/м теплопроводность при  $2,7\text{K}$  возрастает в 53 раза, у серебра при  $2,2\text{K}$  в поперечном поле такой же напряженности теплопроводность возрастает всего на несколько процентов.



## Механические и физические свойства материалов

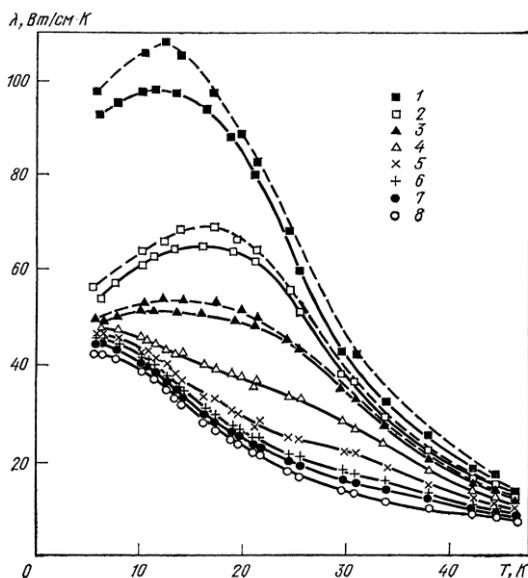


Рис. 2.22 Температурные зависимости теплопроводности алюминия в сильных поперечных магнитных полях:  
 1 — в отсутствии поля; 2 —  $H=280$ ; 3 — 800; 5 — 1600;  
 6 — 2400; 7 — 3200; 8 — 4000  $KA/M$

Резкие изменения теплопроводности происходят при переходе металла из нормального в сверхпроводящее состояние. На рис. 2.23 показано изменение теплопроводности ниобия высокой чистоты при увеличении или уменьшении продольного магнитного поля при  $2,10K$  (т. е. ниже  $T_{K1}$  составляющей  $9,1K$ ). На вставке рис. 2.23 особо выделено поведение теплопроводности при увеличении и уменьшении магнитного поля вблизи  $H_{K1}$ . При увеличении внешнего поля от нуля теплопроводность остается постоянной и имеет низкое значение, так как образец находится в сверхпроводящем состоянии, соответственно электронный газ обладает сильной связью с решеткой.

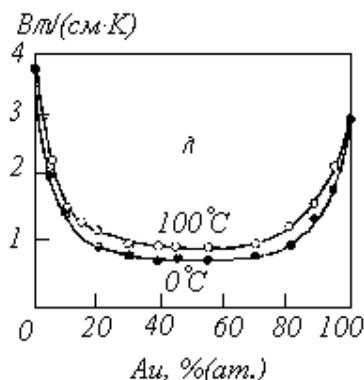
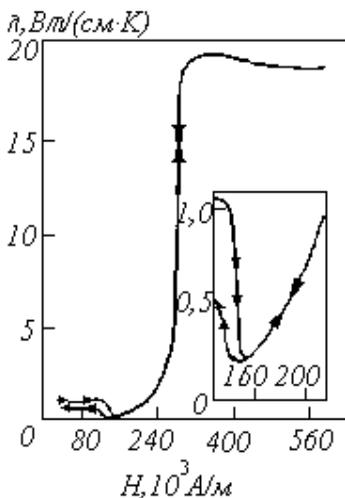


Рис. 2.23 Теплопроводность ниобия

Рис. 2.24. Теплопроводность сплавов

при 2,1K в зависимости от напряженности магнитного поля

Ag – Au

При достижении нижнего критического поля  $H_{k1} 1,3 \cdot 10^5$  А/м (ниобий является сверхпроводником II рода) образец переходит в смешанное состояние (этот вопрос будет рассмотрен при обсуждении явления сверхпроводимости) и его теплопроводность резко падает. При дальнейшем возрастании магнитного поля теплопроводность возрастает и достигает значения, соответствующего нормальному состоянию, в поле, равном  $H_{k2} 3,2 \cdot 10^5$  А/м, т. е. верхнему критическому. Выше  $H_{k2}$  (нормальное состояние) теплопроводность слегка уменьшается с ростом напряженности поля. Столь резкие изменения теплопроводности учитывают при проектировании сверхпроводящих устройств.

Как можно ожидать на основе общей аналогии между электропроводностью и теплопроводностью, последняя будет изменяться при изменении химического состава и фазового состояния сплава в основном по тем же качественным закономерностям, что и электропроводность.

В непрерывном ряду неупорядоченных твердых растворов простых металлов теплопроводность понижается тем больше, чем дальше состав сплава отдалается от чистых компонентов, причем минимум теплопроводности, как правило, лежит при концентрации 50% (ат.) (рис. 2.24). В ряду твердых растворов минимальная



## Механические и физические свойства материалов

теплопроводность может быть в несколько раз ниже, чем теплопроводность компонентов. Здесь, как и для электропроводности, теплопроводность компонентов резко снижается при введении примесей даже в сравнительно небольших количествах (крутое падение кривой у осей ординат). Дальнейшее повышение концентрации твердого раствора влияет на проводимость значительно меньше (кривая в средней части идет приблизительно параллельно оси концентрации). В непрерывном ряду твердых растворов с железом или другим переходным металлом минимум теплопроводности может наблюдаться при концентрации, отличной от 50% (ат.). При упорядочении твердых растворов  $\lambda$  повышается; стехиометрическим составам соответствует максимум теплопроводности.

В связи с зависимостью теплопроводности от химического состава и фазового и структурного состояния сплава ее измерение может быть использовано, аналогично электропроводности, для исследования фазовых и структурных превращений в сплавах. В отдельных случаях измерение теплопроводности позволяет получить информацию, которую невозможно получить другими методами. Например, исследование ранних стадий выделения в дисперсионно-твердеющих сплавах методом измерения электросопротивления не позволяет провести различия между возможными процессами, в которых принимают участие точечные дефекты; не всегда возможно также разделить вклад точечных дефектов и дислокаций. Установлено, что решеточная составляющая теплопроводности чувствительна к присутствующим в металлах и сплавах дефектам кристаллического строения.

В одной из работ было предложено использовать метод измерения  $\lambda_{реш}$  для выявления микроскопических механизмов ранних стадий старения (образование зон ГП) в сплаве Al—1% Mg. Для этого были измерены температурные зависимости полной теплопроводности  $\lambda = \lambda_{эл} + \lambda_{реш}$  в интервале 10—40K после различных термических обработок: гомогенизация при 450 °C в течение 4,5 ч с последующей закалкой, гомогенизация плюс старение при 30, 50 и 70 °C длительностью 20 и 40 ч. Для разделения решеточной и электронной составляющих теплопроводности на тех же образцах было измерено электросопротивление.  $\lambda_{эл}$  определяли по формуле

$$1/\lambda_{эл} = \frac{\rho'}{LT} + CT^2, \quad (2.13)$$

где  $L$ —число Лоренца;  $\rho'$ —остаточное электросопротивле-

ние, определенное экстраполяцией к  $0\text{ K}$  полученных кривых  $\rho(T)$ ;  $C$ —постоянная, взятая из экспериментальных данных для чистого алюминия. Результаты измерений показаны на рис. 2.25.  $\lambda_{\text{эл}}$  монотонно возрастает, так как температуры измерения значительно ниже температуры максимума на кривой  $\lambda_{\text{эл}}(T)$ . Для  $\lambda_{\text{эл}}$  показаны две кривые для предельных состояний сплава: после закалки и после старения при  $70^\circ\text{C}$  в течение 40 ч. Близость этих кривых свидетельствует о малой чувствительности  $\lambda_{\text{эл}}$  (и электросопротивления) к тонким особенностям структурного состояния материала, вызванным различиями в термообработке. Существенные различия значений  $\lambda$

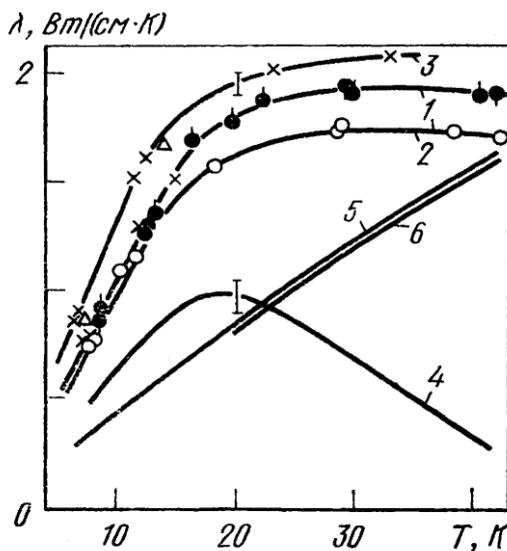


Рис.2.25 Температурная зависимость полной теплопроводности после закалки (1), последующего старения при  $50^\circ\text{C}$ , 20 ч (2), старения при  $70^\circ\text{C}$ , 40 ч (3),  $\lambda_{\text{реш}}$  после закалки (4) и  $\lambda_{\text{эл}}$  после закалки (5) и старения при  $70^\circ\text{C}$ , 4 ч (6)

после различных термических обработок, показанные на рис. 2.25, связаны с изменением  $\lambda_{\text{реш}}$ . Кривая для  $\lambda_{\text{реш}}$  приведена лишь для закаленного состояния. Как следует из рисунка,  $\lambda_{\text{реш}}$  проходит через максимум, а спад  $\lambda_{\text{реш}}$  правее максимума обусловлен точечными дефектами. Характерно, что старение при  $50^\circ\text{C}$  уменьшает  $\lambda$  до значений, меньших теплопроводности в закаленном состоянии. Старение сплава Al — 1% Mg при  $70^\circ\text{C}$  приводит к повышению теплопроводности до величин, превышающих теп-



## Механические и физические свойства материалов

лопроводность закаленных образцов.

Такое поведение теплопроводности при изменении температуры старения можно объяснить изменением распределения точечных дефектов (вакансии и примесные атомы магния).

Теплопроводность промежуточных фаз изучена пока в ограниченном объеме. Широко исследована теплопроводность полупроводниковых соединений металлов с сурьмой, теллуром, селеном, полупроводниковых сплавов Si—Ge. Теплопроводность соединений металлов может быть как выше, так и ниже теплопроводности образующего соединения металла. Например, теплопроводность соединения  $\text{Ag}_2\text{Se}$  при  $0^\circ\text{C}$  составляет  $0,015 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{K})$ , т. е. ниже теплопроводности обоих элементов, входящих в соединение (см. таб.2.6). Теплопроводность же соединения  $\text{ZnSb}$  при  $0^\circ\text{C}$  составляет  $3,34 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{K})$ , т. е. выше, чем теплопроводность элементов. Обращает на себя внимание высокая теплопроводность некоторых соединений лантана по сравнению с теплопроводностью самого лантана:

	La	LaTe	LaSe	LaS	LaSb
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{K})$ . . . . .	0,15	0,20	0,21	0,27	0,43

Экспериментами было установлено, что решеточная теплопроводность указанных соединений лантана составляет 30—50% полной теплопроводности. Очевидно, что в полупроводниковых соединениях при малой концентрации носителей тока вклад фононов в перенос тепла должен быть относительно большим, чем в металлах, однако превышение абсолютного значения теплопроводности соединения над теплопроводностью металла (в случае  $\text{LaSb}$  почти в 3 раза) не находит объяснения.

Ярким примером значительного вклада теплопроводности решетки в общую теплопроводность являются карбиды тугоплавких металлов — титана, циркония и ниобия. По имеющимся данным в интервале температур  $2\text{—}80\text{K}$   $\lambda_{\text{реш}}$  монокристаллов  $\text{TiC}_x$  ( $0,83 < x < 0,96$ ) составляет около 90% полной теплопроводности. Температурная зависимость  $\lambda$  карбидов  $\text{TiC}_x$ ,  $\text{ZrC}_{0,88}$  и  $\text{NbC}_{0,76}$  имеет необычный характер. На рис. 2.26 показана температурная зависимость полной теплопроводности  $\lambda$  горячепрессованных поликристаллов  $\text{TiC}$  и сплава  $\text{TiC} + 25\% \text{ VC}$ .

Наклон кривых теплопроводности карбидов при низких температурах, по данным работы примерно соответствует механизму рассеяния фононов на дефектах решетки. В данном случае наиболее вероятными дефектами являются углеродные вакансии. При низких температурах влияние углеродных вакансий невелико, так как сопоставление кривых  $\lambda(T)$  для разных  $x$  (от 0,83 до



## Механические и физические свойства материалов

0,96), т. е. для карбидов  $TiC_x$  с разным дефицитом по углероду, показывает, что с увеличением концентрации углеродных вакансий (уменьшение  $x$ ) теплопроводность  $TiC_x$ , несколько возрастает. При комнатной температуре  $\lambda$  для  $TiC_{0,96}$  и  $TiC_{0,83}$  имеет одинаковое значение  $0,266 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$ . При этом  $\lambda_{\text{реш}}$  составляет  $0,25 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$ .

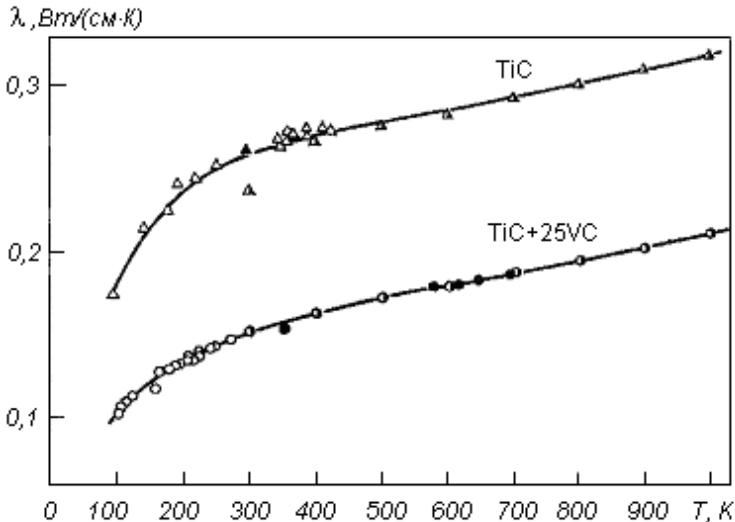


Рис. 2.26 Температурная зависимость теплопроводности карбидов  $TiC$  и  $TiC+25\% VC$

Наличие в  $TiC$  примесей уменьшает теплопроводность. В одном из исследований провели разделение полной теплопроводности  $TiC$  при высоких температурах (до  $1000K$ ) на решеточную и электронную составляющие. Как видно из приведенных на рис. 2.27 результатов, увеличение теплопроводности с ростом температуры обусловлено ростом электронной составляющей  $\lambda_{эл}$ . Следует отметить также, что значение  $\lambda$  этого карбида при комнатной температуре выше значения  $\lambda$  чистого титана (99,99%), составляющего  $0,20 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$ .



## Механические и физические свойства материалов

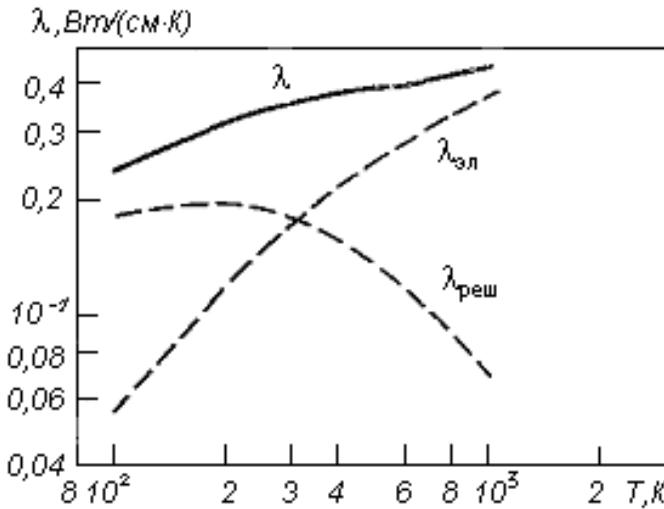


Рис. 2.27 Полная, электронная и решеточная теплопроводность  $TiC$  в функции температуры

Установленный факт, что во многих соединениях металлов решеточная компонента теплопроводности является основной и превышает по величине электронную теплопроводность соответствующего чистого металла, позволяет сделать заключение об ограниченности современных представлений касательно микроскопических механизмов теплопроводности.

При образовании гетерогенных смесей в бинарной системе теплопроводность  $\lambda$  изменяется приблизительно линейно в зависимости от объемной концентрации компонентов. Эта зависимость теплопроводности, как и в случае электропроводности, может быть распространена и на гетерогенные области диаграммы состояния, ограниченные не чистыми металлами, а твердыми растворами или промежуточными фазами  $\alpha$  и  $\beta$ . В этом случае теплопроводность каждого сплава, лежащего в гетерогенной области, можно найти по прямой линии, соединяющей значения  $\lambda_\alpha$  и  $\lambda_\beta$  для твердых растворов и промежуточных фаз предельной концентрации. Все сказанное относительно отклонения от прямолинейной зависимости электропроводности в гетерогенных смесях можно повторить также и для теплопроводности. Существенно то, что значения как электропроводности, так и теплопроводности для любого сплава гетерогенной области находятся между крайними значениями этих свойств для фаз.



## Механические и физические свойства материалов

Специальный случай гетерогенных смесей представляют собой так называемые композитные материалы, состоящие из параллельных волокон или пластин металла или сплава, равномерно распределенных в матрице из другого металла или сплава. Материалы волокна (пластины) и матрицы обычно сильно различаются по механическим и физическим свойствам. Такие структуры обычно получают методами спекания либо направленной кристаллизацией. Композитные материалы обладают особенной комбинацией физических и механических свойств и должны найти широкое применение в технике.

Теплопроводность такого материала зависит от теплопроводности его составляющих (волокон и матрицы), геометрии расположения волокон (пластин), их размеров, расстояния между ними объемной доли составляющих, а также от направления теплового потока.

В простейшем случае чередующихся параллельных пластин теплопроводность композитного материала параллельно пластинам определяется по формуле

$$\lambda^{||} = \lambda_M V_M + \lambda_n V_n, \quad (2.14)$$

где  $\lambda_M$  и  $\lambda_n$  — соответственно теплопроводности материалов матрицы и пластин;  $V_M$  и  $V_n$  — их объемные доли.

Сравнение экспериментальных значений  $\lambda^{||}$  и  $\lambda^{\perp}$  композита, образованного параллельными цилиндрическими волокнами стали типа X18H9 в матрице из алюминиевого сплава (Al — 4,5% Cu — 1,5% Mg — 0,6% Mn), с расчетными данными (по формуле аналогичной 2.14) дало хорошее совпадение. Диаметр волокон составлял 0,05 мм, объемная доля 25%.

Выведена формула и для материала, состоящего из параллельных цилиндрических волокон, распределенных в матрице таким образом, что поперечные сечения волокон образуют квадратную сетку.

### 1.10.3. Методы измерения теплопроводности

Среди методов измерения теплопроводности наибольшее распространение приобрели стационарные методы. Их принципиальная сущность заключается в том, что температура в отдельных точках измеряемого стержня не меняется в процессе эксперимента. При стационарных методах концы стержня, по которому течет теплота, поддерживаются при различных, но неизменных в процессе эксперимента температурах; таким образом, температура любой точки зависит только от ее координат, но не от времени.



## Механические и физические свойства материалов

Получается как бы установившийся тепловой поток. Стационарные методы делятся на абсолютные, относительные и косвенные.

При низких (ниже нуля) и средних температурах можно применить метод, в котором у одного конца испытуемому стержню сообщается электрическим нагревом определенная мощность ( $P$ , Вт), в то время как температура другого конца стержня остается постоянной. При достаточно хорошей теплоизоляции можно считать, что через любое сечение  $S$  бруска передается вся мощность  $P$ . Установившуюся разность температур  $T_1 - T_2$  между двумя сечениями, находящимися на расстоянии  $l$ , можно измерить при помощи дифференциальной или двух обычных термопар. Теплопроводность вычисляется из уравнения

$$\lambda = \frac{Pl}{S(T_1 - T_2)} \quad (2.15)$$

и относится к средней температуре  $(T_1 + T_2)/2$ .

Для определения теплопроводности металлов при средних температурах испытуемый стержень помещают между нагревающей баней и водяным калориметром, который служит холодильником. По нагреву воды в холодильнике судят о количестве теплоты  $Q$ , прошедшей за определенный промежуток времени по испытуемому стержню. Измеряя установившуюся разность температур термопарами между точками, лежащими на известном расстоянии  $l$ , и зная сечение стержня  $S$ , по формуле (2.15) можно рассчитать теплопроводность образца.

Для определения  $\lambda$  при низких температурах применяют также относительные методы, с помощью которых абсолютная величина теплопроводности не определяется непосредственно, а сравнивается с величиной теплопроводности заранее изученного эталона и затем вычисляется из соответствующего уравнения.

Если ряд одинаковых по сечению стержней, приготовленных из различных металлов, покрытых слоем воска, вставить в горизонтальном положении в боковую стенку сосуда с кипящей водой; то на них начнется таяние воска с концов, ближайших к этому сосуду. При этом чем выше теплопроводность стержня, тем на большей длине  $x$ , считая от стенки сосуда, оплавляется воск. При достаточно длинных стержнях можно считать, что теплопроводности прямо пропорциональны квадрату длины, на которой произошло оплавление (на этой длине, очевидно, имеется один и тот же определенный перепад температур):

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{x_1^2}{x_2^2} \quad (2.16)$$



## Механические и физические свойства материалов

Если теплопроводность одного из стержней  $\lambda_1$  известна, то, измеряя длины оплавления  $x_1$  и  $x_2$ , можно вычислить теплопроводность другого стержня  $\lambda_2$ .

Этот метод может быть достаточно точным средством определения теплопроводности, если определять распределение температуры по длине не по плавлению воска, а подвижной термомпарой, спай которой можно устанавливать на любом расстоянии от нагревателя.

Схема прибора для относительного измерения теплопроводности приведена на рис. 2.28. Образец 1 и эталон 2 ввинчиваются в медный цилиндр 3, в котором циркулируют пары воды (постоянная температура  $100^\circ\text{C}$ ), выходящие из кипятильника 4 и возвращающиеся в него через холодильник (справа) в виде конденсированной воды. Кипячение воды в холодильнике осуществляется электронагревом спирали 5. Образец и эталон покрыты слоем ртутно-серебряного иодида  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{AgJ}$ , который изменяет свою желтую окраску на оранжевую при  $45^\circ\text{C}$ . После установления стационарного состояния теплового потока измеряют  $x_1$  и  $x_2$  — расстояние от нагревающего цилиндра до границы изменения цвета, и по ним из формулы (2.16) вычисляют искомую теплопроводность. Точность этого прибора 10%, что можно считать приемлемым для ряда практических случаев.

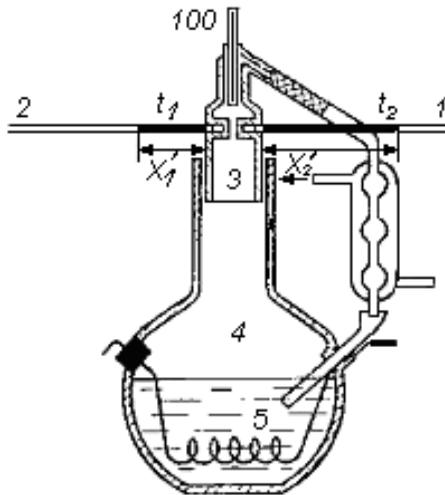


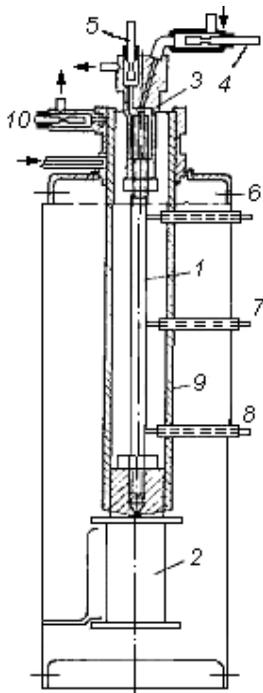
Рис. 2.28 Схема прибора для относительного определения теплопроводности



## Механические и физические свойства материалов

При высоких температурах (до  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выше) возникают значительные трудности в определении теплопроводности, так как тепловые потери путем лучеиспускания возрастают пропорционально  $T^4$ . Приборы для определения теплопроводности при высоких температурах, как правило, снабжены обогреваемой защитной трубой, которая предохраняет испытуемый стержень от охлаждения. В этих приборах подвод тепла с одного конца стержня осуществляется электрическим обогревом, а другой конец охлаждается водой либо также помещается в электропечь с более низкой, но также постоянной температурой. Эти приборы могут быть только абсолютными: относительные методы для высоких температур непригодны.

На рис. 2.29 изображен прибор для определения теплопроводности при высоких температурах. Испытуемый стержень *1* ввинчивается в медный блок *2*, вокруг которого расположена спираль для электрического нагрева. Верхняя часть стержня *1* плотно входит в медную головку *3*, которая охлаждается циркулирующей водой. Температура входящей воды измеряется термометром *4*, а выходящей — термометром *5*. Зная расход воды и разность температур при ее выходе и входе, можно подсчитать



количество теплоты, проходящее в единицу времени через сечение образца *1*, если принять, что вся проходящая теплота без всяких потерь по пути уносится охлаждающей головкой *3*. Распределение температур по длине стержня определяется тремя термопарами *6*, *7* и *8*, поставленными на определенных, точно фиксированных расстояниях. Зная сечение образца, количество теплоты, уносимое водой в единицу времени, и перепад температур на определенной длине образца (между любыми двумя термопарами), можно по формуле (2.10) подсчитать теплопроводность испытуемого стержня.

Рис. 2.29 Схема прибора для определения теплопроводности при высоких температурах



### Механические и физические свойства материалов

Для уменьшения тепловых потерь в стержне вокруг него ставят защитный металлический экран в виде трубы 9; общее падение температуры по длине экрана такое же, как и для испытуемого стержня, что исключает поперечный теплоотвод. Это обеспечивается тем, что внизу экран плотно насажен на медный блок 2, а сверху охлаждается водой до той же температуры, что и образец; расход воды в охлаждающей системе (на рис. 2.29 слева) подбирается таким образом, чтобы термометр 10 показывал ту же температуру, что и термометр 5.

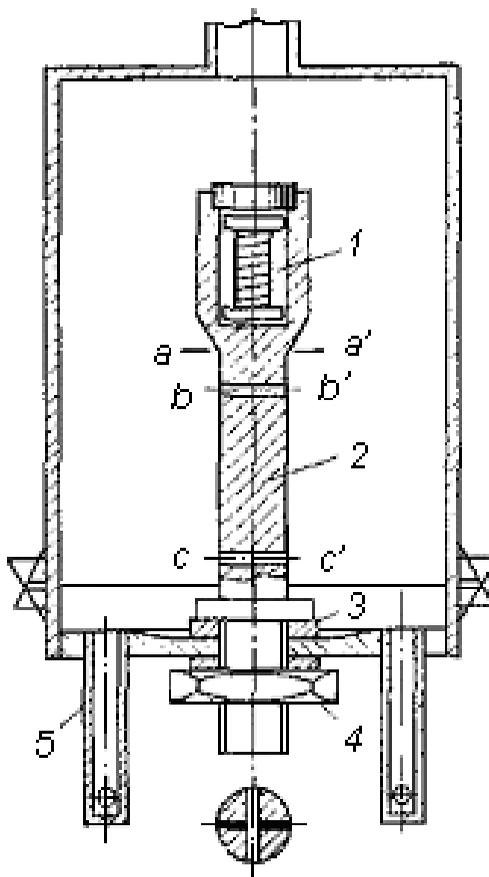


Рис. 2.30 Схема прибора с нагревателем, помещенным внутри образца

Для измерения теплопроводности при более высоких температурах вместо водяного холодильника можно применить вто-



## Механические и физические свойства материалов

рую электрическую печь, нагретую до более низкой температуры, чем нижняя печь, являющаяся источником теплового тока при стационарном состоянии образца.

Удобным и точным методом определения количества теплоты, проходящей по образцу, является измерение электрической энергии, расходуемой на его нагрев со стороны нагревателя. Этот метод имеет преимущества по сравнению с измерением количества теплоты, которая уносится отходящей водой со стороны холодильника. Для точного учета расходуемой электроэнергии элемент сопротивления (нагреватель) нужно помещать не снаружи образца, а внутри него, вследствие чего значительно сократятся неучитываемые тепловые потери. Примером может служить прибор, изображенный на рис. 2.30, в котором печь *1* помещена в высверленной головке образца *2* и закрыта сверху шайбой из испытуемого материала. Образец на резьбе проходит сквозь днище прибора, будучи уплотненным с обеих сторон теплоизолирующими прокладками *3* и затянут гайкой *4*. Образец охлаждается снизу путем помещения всей нижней части прибора в ванну постоянной температуры (прибор ставится на пустотелые ножки *5*). В сечениях *bb'* и *cc'* устанавливаются термодпары для определения разности температур. Зная эту разность температур, расстояние между указанными сечениями, площадь поперечного сечения образца *aa'* и расходуемую мощность в печи *1*, можно подсчитать теплопроводность.

Недостатком этого прибора являются тепловые потери, учесть которые можно только предварительным градуировочным экспериментом. Это обстоятельство было учтено, и прибор был видоизменен — вокруг образца расположили экран (защитная труба) с тем же перепадом температур, что и в образце.

Распространен также метод определения теплопроводности по Кольраушу. Этот метод в своих многочисленных разновидностях в основном базируется на теплоте, развиваемой в самом испытуемом стержне при прохождении через него электрического тока. Ток пропускается по испытуемому стержню, концы которого поддерживаются при постоянной температуре. В этих условиях в стержне происходит стационарное повышение температуры от его концов к середине, где получается максимальная температура. Обозначая разницу температур в середине и на конце стержня через  $\Delta t$ , можно вычислить из формулы Кольрауша теплопроводность  $\lambda$ :



$$\lambda = \frac{v^2}{8\rho\Delta t^2}, \quad (2.17)$$

где  $v$  — разность потенциалов на концах испытуемого стержня;  $\rho$  — его удельное электрическое сопротивление.

При пользовании такой методикой определения  $\lambda$  нужно в формулу (2.17) вводить поправки на тепловые потери и температурную зависимость  $\lambda$  и  $\rho$ . При развитии этого метода была введена защитная труба (экран).

На рис. 2.31 изображена схема установки для измерения теплопроводности при низких температурах. Температура образца  $1$  измеряется в восьми точках по длине с помощью термопар, закрепленных в ножевидных держателях  $3$ . Распределение температуры по длине защитной трубы  $2$  регулируется с помощью основного  $5$  и вспомогательных нагревателей  $6$ . Разницы температур между защитной трубой и образцом контролируется с помощью дифференциальных термопар, спаи этих термопар расположены вблизи крепления нагревателей. Снизу образца расположен нагреватель  $4$ , вся система помещена в сосуд с охлаждающей жидкостью  $7$ . С помощью этой установки удалось добиться точности определения теплопроводности 0,7—2,5% (в зависимости от температуры).

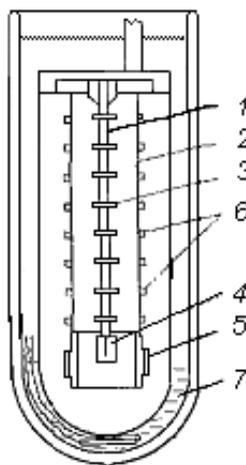


Рис. 2.31 Схема установки для измерения теплопроводности при низких температурах



## Механические и физические свойства материалов

### 1.10.4. Теплопроводность технического железа и стали

Теплопроводность железа колеблется, по различным данным, в широких пределах. Это объясняется тем, что влияние примесей, растворенных в металле, весьма значительно сказывается на теплопроводности, особенно при малых концентрациях, и значительно слабее при дальнейшем введении их в больших количествах. Поэтому величина теплопроводности железа зависит от метода его получения и степени чистоты. В табл. 29 даны значения  $\lambda$  по данным различных авторов.

Таблица 2.7

Теплопроводность железа при 0° С

Сорт железа и его состав	$\lambda$ , Вт/(см·К)
Электролитическое железо, величина зерна 1 мм	0,9467
Технически чистое железо с 0,023% С; 0,007% Si; 0,025% Mn; 0,007% P и 0,020% S	0,7434
Сталь с 0,02% С; 0,03% Mn; 0,042% P и 0,005% S	0,731
Сталь с 0,06% С	0,643
Строительная сталь	0,563



## 2. Электрические свойства

### 2.1. Основные определения

Основой изучения электрических свойств металлов и их сплавов является закон Ома, связывающий прямой пропорциональностью разность потенциалов на концах проводника  $E$  и силу тока ( $I$ ), по нему протекающего.  $E$  и  $I$  связаны коэффициентом пропорциональности — сопротивлением проводника. Неоднократно проверялась правильность закона Ома. Проведенная проверка показала, что до очень большой плотности тока ( $10^6 \text{ А/см}^2$ ) в исследованных золоте, серебре, меди, платине и вольфраме не наблюдается отклонений от закона Ома. Только при еще более высоких плотностях тока в двух последних элементах, являющихся переходными, авторы наблюдали некоторое увеличение сопротивления.

Закон Ома положен в основу экспериментального изучения электрических свойств металлов и их сплавов.

Константой, характеризующей электрические свойства металла, является его удельное сопротивление  $\rho$ . Оно определяется природой объекта и не зависит от его формы и размеров. Как известно,  $\rho$  может быть получено измерением сопротивления  $r$  на образце длиной  $l$  и сечением  $s$ ; вычисляется  $\rho$  из формулы

$$r = \rho \frac{l}{s}, \quad (2.18)$$

где  $r$  для металлических проводников, Ом;  $l$  — м;  $s$  — мм<sup>2</sup>. В этом случае  $\rho$  будет выражено в Ом·мм<sup>2</sup>/м.

Другими, также часто встречающимися обозначениями тех же величин являются мкОм, см и см<sup>2</sup>; в этом случае  $\rho$  измеряется в мкОм·см. Нетрудно подсчитать, что числовые значения  $\rho$  при первом обозначении будут в 100 раз меньше, чем при втором. Например, для технически чистого железа  $\rho = 0,10 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ , или  $10 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ . Другими словами, сопротивление  $1 \text{ см}^3$  железа равняется  $10 \text{ мкОм}$  (условное обозначение  $\rho$  в мкОм/см<sup>3</sup>).

Удельная проводимость  $\gamma$  является величиной, обратной удельному сопротивлению, и вычисляется из уравнения

$$\gamma = 1 / \rho. \quad (2.19)$$

В соответствии с этим  $\gamma$  измеряется в м/Ом·мм<sup>2</sup>, или мкОм<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, или Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Удельное сопротивление (и проводимость) сплавов, так же как и металлов, зависит от температуры. Как правило, элек-



## Механические и физические свойства материалов

тросопротивление тем больше, чем выше температура металла. Если обозначить через  $\rho_0$  и  $\rho_t$  удельные сопротивления проводника при температурах  $0^\circ\text{C}$  и  $t^\circ$ , то зависимость от температуры можно выразить следующей формулой

$$\rho_t = \rho_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \dots). \quad (2.20)$$

При высоких температурах (выше  $20^\circ\text{C}$ ) для большинства металлов и сплавов справедлива линейная зависимость ( $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д. относительно малы):

$$\rho_t = \rho_0 (1 + \alpha t). \quad (2.21)$$

Из уравнения (2.21) можно получить выражение для температурного коэффициента

$$\alpha = (\rho_t - \rho_0) / \rho_0 t. \quad (2.22)$$

Это выражение дает средний коэффициент  $\alpha$  в температурном интервале  $0-t^\circ$ . При уменьшении этого интервала (в пределе) до 0 получается истинное значение температурного коэффициента при температуре  $t$ :

$$\alpha_t = (1/\rho_t) \cdot d\rho/dt. \quad (2.23)$$

При определении температурного коэффициента удельного сопротивления  $\alpha_\rho$  необходимо учитывать термическое расширение образца. Тогда

$$\alpha_\rho = \alpha_r + \beta(1 + \Delta t \cdot \alpha_r), \quad (2.24)$$

где  $\alpha_r$  — температурный коэффициент общего сопротивления образца;  $\Delta t$  — температурный интервал, в котором определяется  $\alpha_r$ ;  $\beta$  — коэффициент линейного расширения.

### 2.2. Методы измерения электрического сопротивления

Один из наиболее распространенных методов измерения электрического сопротивления — метод двойного моста.

На рис. 2.32 изображена электрическая схема двойного моста.

В этой схеме измеряемое сопротивление  $X$  и эталон сопротивления  $N$  включаются последовательно друг с другом и источником тока  $P$ . Параллельно линии  $XN$  включается цепь из переменных сопротивлений  $r_1$  и  $r_2$  и между ними в точке  $B$  подключается одна клемма нулевого гальванометра  $G$ . Вторая клемма гальванометра присоединяется между второй парой сопротивлений  $r_1$  и  $r_2$  (в точке  $D$  на рис. 2.33). Эти сопротивления образуют третью параллельную ветвь, один конец которой  $C$  присоединяется к  $X$ , а другой  $E$  — к сопротивлению  $N$ . Измерение сопротивления образца  $X$  сводится к тому, что переменные сопротивления  $r_1$  и  $r_2$  подбираются такой величины, при которой гальванометр становится на нуль, т. е.  $V_B = V_D$  (буквой  $V$  обозначен потенциал). При этом электрического тока между точками  $B$  и  $D$  не будет, и по



## Механические и физические свойства материалов

всей линии  $ABF$  пойдет один и тот же ток  $i_1$ ; соответственно по линии  $CDE$  пойдет ток  $i_2$ .

Расчет показывает, что величина  $X$  здесь получается из формулы

$$X = N \cdot \frac{r_1}{r_2}.$$

Преимуществом двойного моста является то, что гальванометр  $G$  подключается не непосредственно к  $X$  и  $N$ , а через большие сопротивления  $r_1$  и  $r_2$ . В этих условиях малое сопротивление соединительных проводов и клемм  $C$  и  $E$  практически не влияет на точность измерения, так как  $r_1$  и  $r_2$  велики, и разность потенциалов  $V_C - V_E$  в цепи  $CDE$  определяется только сопротивлениями  $r_1$  и  $r_2$ . Совершенно очевидно, что ток  $i_X = i_N$  значительно больше, чем  $i_1$  и  $i_2$ , так как электросопротивление ветвей  $ABF$  и  $CDE$  значительно больше, чем  $ACEF$ . Поскольку падение напряжения на каком-либо участке цепи определяется произведением  $ir$ , где  $i$  — сила тока в цепи, а  $r$  — сопротивление участка, небольшие изменения сопротивления в ветвях  $ABF$  и  $CDE$  не повлияют на потенциалы в точках  $B$  и  $D$ , следовательно, на показание гальванометра  $G$ , так как  $i_X$  и  $i_N$  малы. Наоборот, на участке  $X$  небольшие изменения в сопротивлении значительно

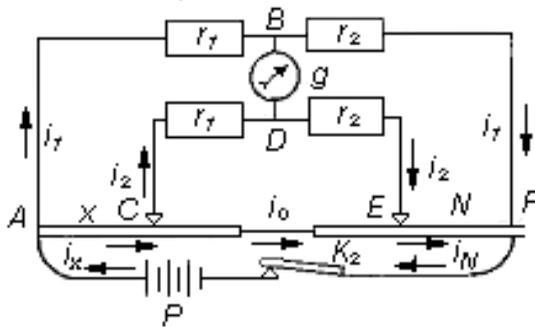


Рис. 2.32 Схема двойного моста

отразятся на потенциале точки  $C$ , так как  $i_X$  сравнительно велик. Изменение же потенциала в точке  $C$  нарушит весь режим в ветви  $CDE$ , а также потенциал в точке  $D$  и будет влиять на показания гальванометра  $G$ . Отсюда понятно, почему с помощью двойного моста можно с большой точностью измерить малое сопротивление  $X$ . Необходимо стремиться к тому чтобы между  $X$  и  $N$  было малое сопротивление, т. е. чтобы они по возможности были соединены накоротко. В противном случае сопротивление ветви



## Механические и физические свойства материалов

возрастет, и ток  $i_X$  относительно понизится, а вместе с тем понизится и точность измерения, которая обеспечивается значительно большим  $i_X$  по сравнению с  $i_1$  и  $i_2$ .

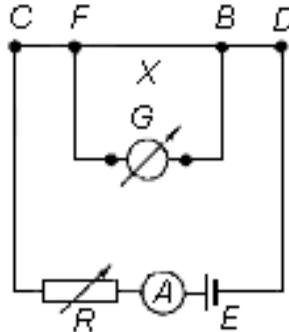


Рис. 2.33. Схема амперметр - вольтметровой установки

При достаточных навыках на двойном мосте можно измерить сопротивление порядка  $0,0001—0,001 \text{ Ом}$  с точностью  $0,2—0,3 \%$ . По схеме двойного моста собраны современные высокоточные потенциометры, измерители напряжения, которые используются для измерения сопротивления.

Следует еще упомянуть об очень простом и надежном методе определения малых и средних сопротивлений. Речь идет о так называемом методе амперметра—вольтметра. Схема его, приведенная на рис. 2.33, почти не нуждается в пояснениях. Образец  $X$  присоединяется в точках  $C$  и  $D$  к источнику постоянного тока  $E$ ; последовательно с ним включается амперметр (или миллиамперметр)  $A$  и регулировочное сопротивление  $R$ . Параллельно образцу  $X$  в его точках  $F$  и  $B$  подключается вольтметр (или милливольтметр) с внутренним сопротивлением  $G$ , измеряющий разность потенциалов  $V_F - V_B$ . На основе показаний обоих приборов можно подсчитать сопротивление  $X$  на длине  $FB$ . По закону Ома

$$X = \frac{V_F - V_B}{i}, \quad (2.25)$$

где  $i$ —показание амперметра  $A$  в амперах.

Описанный способ вполне пригоден для измерения малых сопротивлений, если сопротивление прибора  $G$  велико (сотни или тысячи ом) и если переходными сопротивлениями в точках  $F$  и  $B$ , а также и сопротивлением соединительных проводов можно пренебречь. Этим методом можно воспользоваться для измерения



## Механические и физические свойства материалов

быстро изменяющегося электросопротивления, например в процессе отпуска стали, изотермического распада аустенита и т. п., так как сравнительно просто может быть выполнена автоматическая запись изменения разности потенциалов и величины тока.

Следует указать на практическую значимость измерения электросопротивления металлов и сплавов (исключая очевидный вопрос технического использования металлов и сплавов в качестве проводников электрического тока).

В промышленности широко используются тензодатчики для измерения деформаций на поверхности крупных и малых элементов конструкций. Тензодатчик представляет собой металлический проводник (в виде тончайшей проволоки или ленты), приклеенный к поверхности детали. Действие датчика основано на чувствительности сопротивления проводника к упругой деформации. С помощью тензодатчиков можно измерять деформации при температурах от  $0,06\text{ К}$  до  $1100\text{ К}$ .

По величине электросопротивления можно судить о чистоте металлов (по величине отношения сопротивлений образца при комнатной температуре и при  $4,2\text{ К}$ ). Платиновая проволока используется в качестве эталонного термометра в интервале температур  $10\text{—}1600\text{ К}$ .

Измерение электросопротивления является удобным методом исследования атомной и магнитной структуры металлов и сплавов, полиморфных превращений, старения, упорядочения, магнитных превращений (например, переходов ферромагнетизм—парамагнетизм, антиферромагнетизм—парамагнетизм). Используя закон Видемана—Франца (установившего связь между теплопроводностью и электропроводностью в металлах), можно на основании относительно простых измерений  $\rho$  приблизительно определить техническую теплопроводность металлов, тогда как прямое определение теплопроводности (как отмечалось ранее) является сложным экспериментом.

Измерение электросопротивления является удобным (зачастую и единственным) способом контроля структурного состояния образца, например, при исследовании поведения точечных дефектов в деформированных, закаленных или облученных материалах. С помощью измерения магнитосопротивления (относительного изменения  $\rho$  в магнитном поле) высокочистых меди или висмута можно измерять напряженность магнитного поля при низких температурах.

### *2.3. Зависимость электрического сопротивления чистых металлов от температуры и давления*



## Механические и физические свойства материалов

При теоретическом определении температурной зависимости электропроводности принимается, что электроны проводимости совершенно свободны. Если предположить, что тепловые колебания отдельных атомов независимы, то электрическая проводимость должна падать прямо пропорционально температуре. Однако, предположение о независимости атомных колебаний справедливо лишь для высокой температуры. Поэтому при высокой температуре сопротивление чистых металлов увеличивается прямо пропорционально температуре согласно выражению (2.21).

Для всех чистых металлов за исключением переходных, входящий в выражение (2.21) температурный коэффициент электрического сопротивления  $\alpha$ , равен приблизительно  $4 \cdot 10^{-3}$ . Переходные металлы и особенно ферромагнетики имеют более высокое значение (порядка  $10^{-2}$ ).

Учет взаимодействия между колебаниями атомов и электронов проводимости для случая низких температур выполняется с помощью методов квантовой статистики. При этом для  $\rho$  получается выражение, получившее название закона Грюнайзена, согласно которого сопротивление в области низких температур пропорционально  $T^5$ . Столь сильная зависимость сопротивления от температуры представляет собой квантовое явление.

При низких температурах электросопротивление меняется как  $T^5$  для многих металлов, различающихся как по валентности, так и по типу кристаллической решетки. Эта зависимость наблюдается у одновалентных объемно- и гранецентрированных кубических металлов, у двухвалентных Cd и Zn (оба имеют гексагональную плотноупакованную решетку), у трехвалентного In (тетрагональная решетка), четырехвалентных Sn (тетрагональная решетка) и Pb (гранецентрированная кубическая решетка), у переходных металлов Ti (гексагональная плотноупакованная решетка) и Mo (объемноцентрированная кубическая решетка).

У большинства переходных металлов (включая лантаниды и актиниды) при температурах ниже характеристической (температуры Дебая) температурная зависимость электросопротивления описывается членом  $T^n$ , где  $n$  меняется от 2,0 до 5,3 (у актинидов  $n$  меняется в пределах от 2,0 до 3,2).

Проведенные теоретические и экспериментальные работы показывают, что в переходных металлах при низких температурах наряду с рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки действуют и другие механизмы рассеяния. Механизмы эти могут действовать одновременно, что и приводит (наряду с влиянием примесей) к различным, в том числе и нецелочисленным, показателям



## Механические и физические свойства материалов

телям  $n$ . Возможным механизмом является переход валентных  $s$ -электронов на  $d$ -уровень, тогда в температурной зависимости электросопротивления появляется член  $T^3$ .

У многих переходных металлов температурная зависимость электросопротивления описывается выражением вида  $\rho \sim AT^2 + BT^5$ , где  $A$  и  $B$  — постоянные. Появление слагаемого с  $T^2$  обусловлено рассеянием электронов на электронах. Составляющая температурной зависимости электросопротивления вида  $T^2$  наблюдается, например, у Pt, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, W. Для Fe в интервале  $0,38 - 4,2$  K, для Co и Ni в интервале  $1,3-4,2$  K наблюдали зависимость  $\rho \sim AT + BT^2$ .

Сложную температурную зависимость электросопротивления имеет ванадий, у которого при  $4,2-22$  K  $\rho \sim T^3$ , а в интервале  $22-58$  K  $\rho \sim AT^3 + BT^4$ .

Сказанное относилось к аномалиям температурной зависимости переходных металлов при низких температурах (ниже характеристической). Аномальное изменение электросопротивления переходных металлов наблюдается и при температурах выше характеристической. На рис. 2.34 показаны температурные зависимости электросопротивления для металлов  $IV$  (Ti, Zr, Hf),  $V$  (V, Ta, Nb) и  $VI$  (Cr, W, Mo) групп периодической системы]. За исключением ванадия, температурная зависимость электрического сопротивления указанных металлов отклоняется от линейной (линейная зависимость обозначена штриховой линией). При этом отклонение от линейности у металлов  $IV$  и  $V$  групп отрицательное (более медленный рост сопротивления), у металлов  $VI$  группы отклонение от линейности положительное (ускоренный рост сопротивления). Перегибы на кривых для Ti и Zr соответствуют аллотропическому превращению.

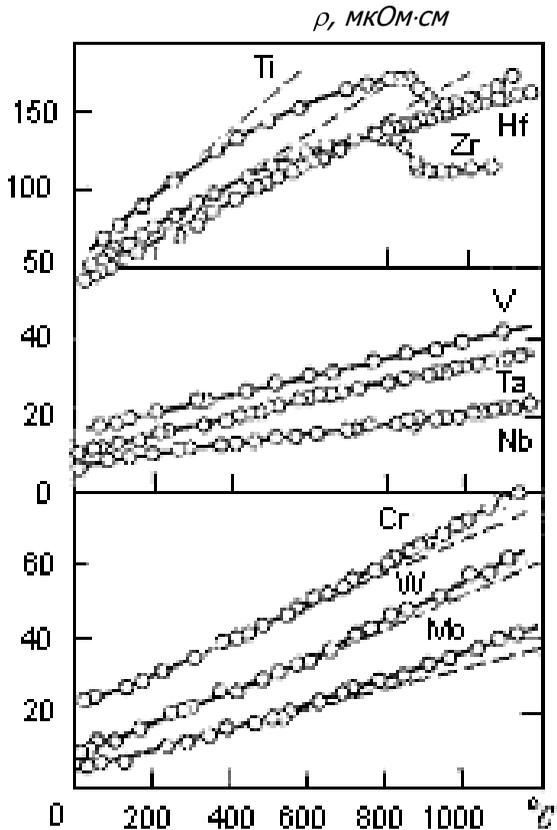


Рис. 2.34 Температурная зависимость электросопротивления переходных металлов (штриховая - теоретическая линейная зависимость)

У ферромагнитных металлов температурная зависимость электрического сопротивления имеет дополнительные аномалии, обусловленные наличием спонтанной намагниченности. В Fe, Co, Ni ферромагнитные аномалии становятся заметными при температурах около  $0,25\theta_c$  (температуры Кюри). Выше точки Кюри электросопротивление изменяется нормальным образом, как у парамагнитных металлов.

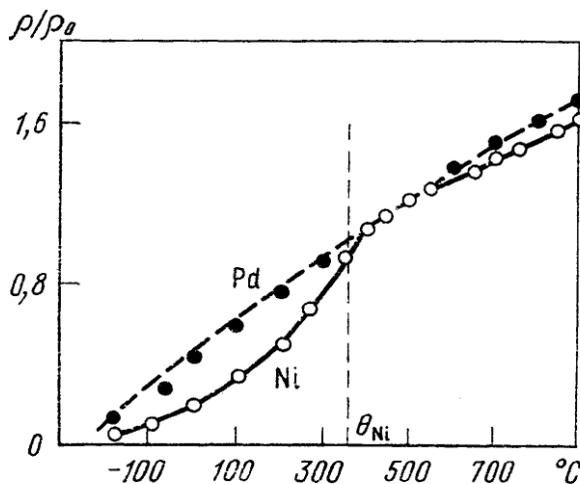


Рис. 2.35 Температурная зависимость  $\rho/\rho_\theta$  никеля и палладия

На рис. 2.35 приведено относительное изменение электрического сопротивления никеля и палладия с температурой, причем для сравнения масштаб подобран соответствующим образом. В точке Кюри  $\rho/\rho_\theta$  принято равным единице. Здесь  $\rho$  - сопротивление при любой температуре,  $\rho_\theta$  — при температуре  $\theta_c$  (точка Кюри).

Из рис. 2.35 следует, что при понижении температуры ниже  $\theta_c$  ( для Ni) сопротивление ферромагнетика падает резко, чем парамагнитного металла, что, согласно С. В. Вонсовскому, обусловлено взаимодействием s- и d-электронов, ответственным за спонтанную намагниченность. Видно также, что температурный коэффициент электросопротивления при нагревании никеля возрастает до точки Кюри и затем резко падает. То же самое относится и к другим ферромагнетикам.

Температурный коэффициент сопротивления ферромагнетиков выше точки Кюри, когда они становятся парамагнитными, все же больше, чем у простых металлов.

При температуре плавления  $T_s$  электрическое сопротивление жидкого металла приблизительно в 1,5—2 раза больше, чем твердого, что можно объяснить нарушением строгого порядка атомов при плавлении, а также некоторым изменением межатомной связи, приводящим и к изменению объема при переходе металла в жидкое состояние.

Такое скачкообразное изменение электросопротивления



## Механические и физические свойства материалов

наблюдается у большинства металлов (за исключением Ga, Hg, Sb, Bi).

Нагрев жидкого металла также приводит к повышению электрического сопротивления. Некоторые металлы как при плавлении, так и в жидком состоянии характеризуются аномальным изменением электрического сопротивления.

Среди четырех-, пяти- и шестивалентных элементов с последовательно заполненными электронными уровнями имеются неметаллы и простые металлы.

В ряду элементов IV группы таблицы Менделеева при увеличении атомного веса (C, Si, Ge, Sn, Pb) неметаллический характер элементов заменяется металлическим, возрастают ионные радиусы и меняется характер связи между атомами. Удобно сравнить первые четыре элемента, так как все они, включая серое олово, имеют решетку алмаза. Ковалентная связь, ярко выраженная у алмаза, в большей своей части заменяется металлической у германия и серого олова. В связи с этим и электрические свойства изменяются так, что алмаз — изолятор, кремний, германий и серое олово — полупроводники. Белое олово и свинец по своей структуре и проводимости — металлы. Аналогичное изменение наблюдается среди элементов V (P, As, Sb, Bi) и VI (S, Se, Te, Po) групп.

На рис. 2.36 приведена зависимость удельного электрического сопротивления от температуры для калия, натрия и сурьмы. Первые два металла ведут себя обычным образом, как вещества, обладающие металлической связью. Их электрическое сопротивление при плавлении возрастает приблизительно в 2 раза. Электрическое сопротивление сурьмы при нагревании также возрастает. Однако при плавлении оно уменьшается. В твердом состоянии сурьма имеет слоистую пространственную решетку с малым координационным числом и с ковалентной связью, выраженной в достаточной степени. При плавлении эта связь разрушается и заменяется металлической. Падение электрического сопротивления при плавлении Bi и Ga также объясняется изменением характера ближнего порядка в расположении атомов. По-видимому, изменением характера межатомной связи определяется не только падение электросопротивления, но и аномальное увеличение плотности при плавлении Sb, Bi, Ga.

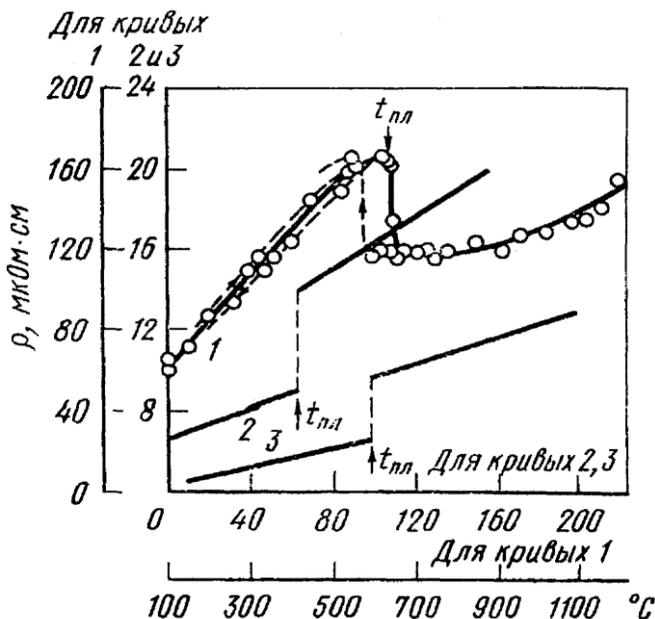


Рис. 2.36 Температурная зависимость удельного электрического сопротивления сурьмы (1), калия (2) и натрия (3)

Электрическое сопротивление жидкой сурьмы почти не меняется от температуры плавления до 900 °C. Это можно объяснить постепенным разрушением ковалентной связи при нагревании (вблизи температуры плавления), чем компенсируется увеличение электросопротивления с температурой из-за уменьшения подвижности электронов.

Германий, кристаллизующийся с образованием пространственной решетки типа алмаза с координационным числом 4, характеризуется ковалентной связью. В твердом виде он является полупроводником. При плавлении электросопротивление германия уменьшается в 13 раз, координационное число возрастает до 8 и в жидком состоянии он приобретает металлическую, уменьшающуюся с температурой проводимость и, по-видимому, металлическую связь. От температуры плавления (958 °C) до 1100 °C электросопротивление германия практически не меняется, что, так же как и для Sb, может быть объяснено продолжающимся выше 958 °C разрушением «кристаллического ближнего порядка», компенсирующим обычное температурное возрастание электри-



ческого сопротивления в металлах.

Аналогичным образом ведет себя и теллур. Кристаллы теллура построены из цепочек атомов с явно выраженными направленными ковалентными связями. Разрушение этих связей при плавлении ( $453\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) приводит к увеличению электропроводности в 15,5 раза, что объясняется появлением металлической связи. В твердом состоянии теллур — полупроводник и при нагревании его проводимость возрастает. Такова же температурная зависимость проводимости жидкого теллура, несмотря на его металлический характер. Объяснение этого явления также заключается в том, что ковалентные связи продолжают разрушаться и выше температуры плавления, т. е. в жидком веществе.

Некоторым подтверждением сказанного является аномалия плотности теллура при плавлении; она не уменьшается, как обычно, а возрастает. По-видимому, возрастает при плавлении и координационное число.

Селен является полупроводником в твердом и жидком состоянии. При плавлении его электрическое сопротивление возрастает в 3000 раз. Кристаллы селена также построены из цепочек (спиральных) с ясно выраженной ковалентной связью. Однако при плавлении плотность его резко уменьшается, расстояния между цепочками увеличиваются, ослабевает их взаимодействие и направленная связь в пределах цепочек усиливается. Жидкость становится молекулярной, чем и объясняется резкое возрастание электрического сопротивления.

Таким образом, изменение электрического сопротивления металлов с высокой валентностью при плавлении характеризует изменение существующего типа связи.

У большинства металлов при всестороннем сжатии (под давлением до  $1200\text{ МПа}$ ) электрическое сопротивление уменьшается, что можно объяснить сближением атомов в кристалле. Удельное сопротивление под давлением

$$\rho_p = \rho_0 (1 + \varphi p), \quad (2.26)$$

где  $\rho_0$  — удельное сопротивление в вакууме;  $p$  — давление,  $\text{H}/\text{см}^2$ ;  $\varphi$  — отрицательный коэффициент давления.

Сопротивление некоторых металлов (Li, Ca, Sr, Sb, Bi) под давлением повышается, что нужно рассматривать как аномалию.

При всестороннем сжатии уменьшается также и объем тела. Поэтому нужно различать коэффициент давления для общего сопротивления  $\varphi_n$  и коэффициент для удельного сопротивления  $\varphi_p$ . Если коэффициент сжимаемости обозначить  $\kappa$ , то



$$\varphi_r \approx \varphi_\rho + \frac{1}{3} \kappa; \quad (2.27)$$

$$r_p \approx r_0 \left( 1 + \varphi_r p \right); \quad (2.28)$$

$$\rho_p \approx \rho_0 \left( 1 + \varphi_\rho p \right); \quad (2.29)$$

где  $p$  — давление всестороннего сжатия.

Для железа  $\varphi_\rho = -2,74 \cdot 10^{-7}$ ,  $\text{см}^2/\text{Н}$ .

При упругом растяжении или кручении увеличиваются межатомные расстояния и электрическое сопротивление металлов возрастает.

Влияние упругого растяжения при условии пропускания тока вдоль действующей силы вычисляется из формулы

$$r = r_0 (1 + \alpha_r \sigma), \quad (2.30)$$

где  $r_0$  — сопротивление без нагрузки;  $\sigma$  — напряжение,  $\text{Н}/\text{мм}^2$ ;  $\alpha_r$  — коэффициент напряжения.

По данным различных авторов, у железа  $\alpha_r$  при комнатной температуре колеблется от  $2,11$  до  $2,13 \cdot 10^{-7}$ . При температуре жидкого воздуха  $\alpha_r = +1,72 \cdot 10^{-7}$   $\text{мм}^2/\text{Н}$ .

#### 2.4. Влияние наклепа и отжига металлов

Удельное электрическое сопротивление чистых металлов (Al, Si, Ag, Fe и др.), измеренное при комнатной температуре, даже при значительном наклепе возрастает всего лишь на несколько процентов (приблизительно на 2—6 %). Среди изученных металлов исключением является вольфрам, электрическое сопротивление которого при большом обжатии возрастает на десятки процентов.

Увеличение электрического сопротивления металлов можно объяснить прежде всего тем, что при наклепе искажается пространственная решетка кристаллов.

По-видимому, влияет и изменение межатомной связи, вызванное наклепом. Это изменение приводит также к увеличению межатомных расстояний. При понижении температуры до абсолютного нуля сопротивление ненаклепанного металла будет понижаться и стремиться к нулю, а сопротивление наклепанного металла будет понижаться, оставаясь при любой температуре выше, чем у отожженного металла. При абсолютном нуле наклепанный металл имеет электрическое сопротивление конечной величины, называемое остаточным сопротивлением. В отсутствие тепловых колебаний ионов, образующих пространственную решетку, оно характеризует ту часть электрического сопротивле-



## Механические и физические свойства материалов

ния, которая вносится наклепом в общее сопротивление металла. Удельное сопротивление  $\rho = \rho_m + \rho'$ , где  $\rho_m$  — удельное сопротивление отожженного металла, зависящее от температуры;  $\rho'$  — остаточное сопротивление. Опыт показывает, что  $\rho'$  не зависит от температуры или, другими словами  $d\rho/dT$  не зависит от степени наклепа.

Из этого параллелизма в изменении  $\rho$  с температурой следует, что отношение остаточного сопротивления  $\rho'$  к общему сопротивлению  $\rho$  будет тем больше, чем меньше  $\rho$ .

Таким образом, отношение  $\rho'/\rho$  растет с понижением температуры. Очевидно, изучать наклеп методом электросопротивления лучше при низких температурах, когда полное сопротивление мало, а остаточное относительно возрастает.

На рис.2.37 показаны экспериментальные зависимости вызванного деформацией приращения электросопротивления  $\Delta\rho$  танталовых проволок от степени деформации кручением  $\bar{\gamma}$ . Измерения сопротивления проводили в процессе деформации при 77 и 298 К. Экспериментальные кривые на рис. 2.37 иллюстрируют относительное возрастание остаточного сопротивления при понижении температуры.

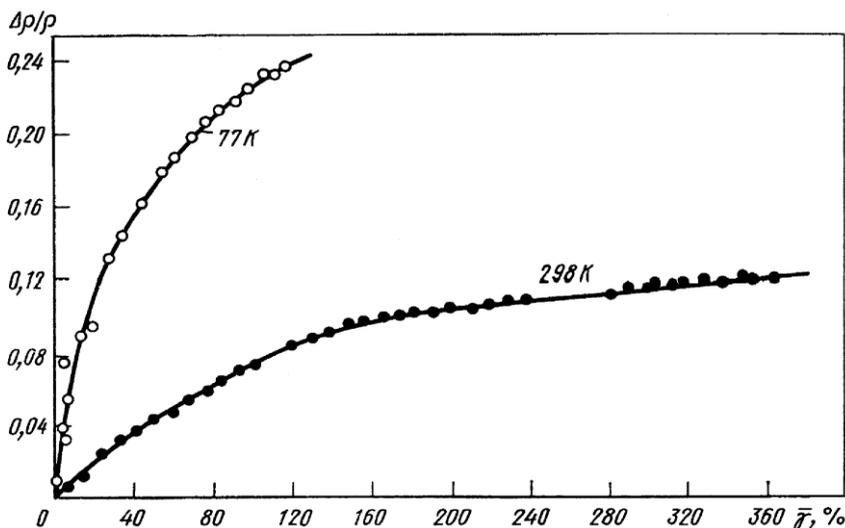


Рис. 2.37 Относительное изменение электросопротивления

$\Delta\rho/\rho$  в зависимости от сдвиговой деформации  $\bar{\gamma}$  при кручении танталовой проволоки



Изменение электросопротивления  $\Delta\rho$  с увеличением степени сдвиговой деформации  $\gamma$  описывается эмпирической формулой

$$\Delta\rho = c\gamma^P, \quad (2.31)$$

где  $c$  — коэффициент, зависящий от содержания примесей;  $P$  — постоянная, для большинства металлов  $\leq 2$ .

В табл. 2.8 приведены значения абсолютного прироста электросопротивления некоторых чистых металлов под влиянием различных дефектов. Значения прироста электросопротивления в случае точечных дефектов отнесены к 1 % (ат.) вакансий или межузельных атомов, для границ зерен — к единице площади границ зерен в единице объема, для дислокаций — к единице длины дислокационной линии в единице объема.

Как видно, вклад дислокации очень мал по сравнению с вкладом точечных дефектов. Действительно, при возврате (до начала рекристаллизации), который характеризуется аннигиляцией точечных дефектов, электросопротивление почти полностью восстанавливается и падает до значений, которые были до холодной деформации.

Любое воздействие на металл, приводящее к увеличению в нем дефектов кристаллического строения (нарушению периодичности решетки), приводит к увеличению электрического сопротивления. Наряду с деформацией такими воздействиями являются закалка от высоких температур, облучение частицами высоких (порядка миллиона электрон-вольт) энергий — нейтронами, электронами, ионами.

Таблица 2.8

Вклад дефектов кристаллического строения в электросопротивление металлов

Тип дефекта	Порядок величины	Al	Cu	Ag	Au
Вакансии	<b><i>мКОм·см/% (ат.)</i></b>	2,2	1,6	1,3±0,7	1,5±0,3
Межузельные атомы	<b><i>мКОм·см/% (ат.)</i></b>	4,0	2,5	-	-



## Механические и физические свойства материалов

Границы зерен	$10^{-7} \text{ мкОм} \cdot \text{см} / \frac{\text{см}^2}{\text{см}^3}$	13,5	31,2	-	35,0
Дислокации	$10^{-13} \text{ мкОм} \cdot \text{см} / \frac{\text{см}}{\text{см}^3}$	10,0	1,0	-	-

Например, после закалки чистого золота от 800 °С его сопротивление, измеренное при 4,2 К, возрастает на 35%, после закалки чистой платины от 1500 °С ее остаточное сопротивление возрастает в 2 раза. Как известно, концентрация вакансий в металле с повышением температуры возрастает. При закалке фиксируется высокотемпературное состояние металла с повышенной концентрацией вакансий. Согласно расчетам, концентрация вакансий в Au и Pt при температуре, близкой к температуре плавления, составляет около 0,1%. Многочисленные эксперименты подобного типа с закалкой чистых металлов позволили установить вклад вакансий в электросопротивление.

Отжиг деформированного, закаленного или облученного металла приводит к снижению электросопротивления вследствие частичного устранения дефектов решетки. Как правило, при температурах отжига, соответствующих температуре рекристаллизации, электросопротивление становится приблизительно равным исходному.

Падение избыточного сопротивления, обусловленного наличием в металле дефектов решетки, начинается уже при низких температурах. На рис. 2.38 показаны кривые изменения электросопротивления чистого железа и железа, содержащего 0,004 и 0,015% углерода, в зависимости от температуры отжига. Предварительно образцы были облучены при 20,4 К потоком электронов с энергией 3 МэВ. Время отжига при каждой температуре составляло 3—10 мин.

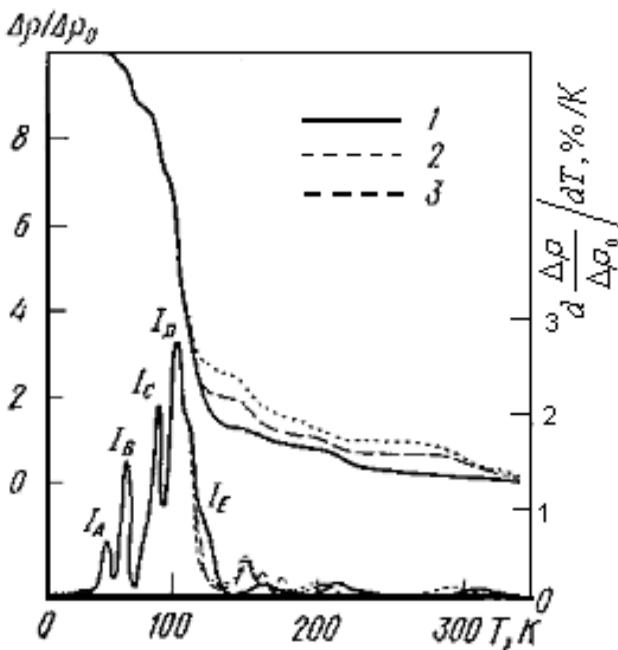


Рис. 2.38 Возврат электросопротивления железа различной чистоты в процессе отжига после облучения: 1 – чистое железо; 2 – Fe + 0,004% С; 3 – Fe + 0,015% С

Как видно из этого рисунка, заметное снижение электросопротивления начинается уже при температурах около 50 К. Характерно, что падение (возврат) сопротивления происходит неравномерно, при некоторых температурах оно идет быстрее, что отчетливо видно на нижних кривых производной сопротивления по температуре отжига. Постадийный возврат электросопротивления проявляется на этих кривых в виде пиков. Различные стадии возврата электросопротивления соответствуют исчезновению (вследствие миграции) дефектов различных типов. Измерение кривых возврата электросопротивления, подобных кривым на рис. 2.39, является хорошим средством изучения дефектов кристаллического строения и их поведения (миграции, аннигиляции, образования комплексов и скоплений дефектов).

Электрическое сопротивление кристаллов чистых металлов с кубической решеткой не зависит от кристаллографического направления. Иначе обстоит дело в металлах с гексагональной решеткой (кобальт, цинк и др.). Здесь приходится учитывать ани-



## Механические и физические свойства материалов

зотропию электрических свойств в объекте с малым числом крупных кристаллов. Если  $\rho_{\perp}$  и  $\rho_{\parallel}$  — удельные сопротивления перпендикулярно и параллельно главной кристаллографической оси соответственно, то для псевдоизотропного поликристаллического материала приблизительно

$$\rho = \frac{1}{3} (\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp}). \quad (2.32)$$

Строгий теоретический расчет приводит к следующему выражению для электропроводности  $\gamma$  поликристаллического тела при отсутствии текстуры:

$$\gamma = a^2 \cos\left[\frac{\varphi}{3}\right];$$

$$\varphi = \arccos\left[\frac{2}{b^3} \frac{a}{a}\right]; \quad (2.33)$$

$$a = \frac{\gamma_1\gamma_2 + \gamma_2\gamma_3 + \gamma_3\gamma_1}{3}; b = \gamma_1\gamma_2\gamma_3,$$

где  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  - проводимость кристалла по трем направлениям.

При  $\gamma_2 = \gamma_3 \neq \gamma_1$ , например, в гексагональных и тетрагональных кристаллах:

$$\gamma = \frac{\rho_2}{4} \left( + \sqrt{1 + 8m} \right);$$

$$m = \gamma_1/\gamma_2. \quad (2.34)$$

Сравнение электропроводности, вычисленной по формулам (2.33) и (2.34), дает расхождение около 4% при  $\tau=2$ .

Это позволяет вести расчет по формуле (2.34) для большинства металлов и сплавов, так как среди чистых металлов только в белом олове отношение  $\tau$  достигает 1,5, а в остальных случаях оно значительно меньше.

Формула (2.33) позволяет рассчитывать также теплопроводность и магнитную проницаемость, не зависящую от напряженности поля, т. е. для пара- и диамагнитных веществ.

Влияние анизотропии электрического сопротивления



## Механические и физические свойства материалов

нужно учитывать при образовании текстуры, например при наклепе, рекристаллизации, электролитическом осаждении и т. п.

### 2.5. Электрическое сопротивление твердых растворов

При образовании твердого раствора электропроводность металла снижается. Это является общим правилом даже в том случае, когда в металле  $A$  с низкой электропроводностью растворяется металл  $B$  с высокой электропроводностью. При размещении в пространственной решетке растворителя  $A$  чуждых атомов растворенного вещества  $B$  электрическое поле решетки растворителя искажается и рассеяние электронов увеличивается.

Повышение электросопротивления при образовании твердого раствора (легировании) может быть весьма значительным. Например, введение 0,2 ат. % As или Fe в золото приводит к повышению электросопротивления последнего при 0 °C в 2 раза.

Искажение решетки является не единственной причиной роста электрического сопротивления твердых растворов. Электрические свойства твердого раствора обусловлены также химическим взаимодействием компонентов.

Как показал Н. С. Курнаков и его последователи, в непрерывном ряду твердых растворов электросопротивление тем больше, чем дальше по своему составу сплав отстоит от чистых компонентов. Максимум сопротивления в двойных сплавах, как правило, лежит при 50% (ат.). При этом он может в несколько раз превышать сопротивление компонентов.

Сопротивление приблизительно пропорционально соотношению  $c(1 - c)$ , где  $c$  — атомная доля одного из компонентов.

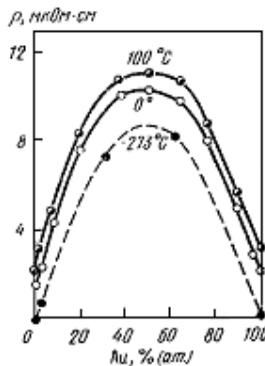


Рис. 2.39 Зависимость удельного электросопротивления сплавов Ag – Au от состава



## Механические и физические свойства материалов

На рис. 2.39 приведена зависимость сопротивления Ag — Au сплавов от концентрации при абсолютном нуле, 0 °С и 100 °С. Твердые растворы ферромагнетиков и сильно парамагнитных металлов ведут себя по-иному. Их максимальное сопротивление может соответствовать концентрации, отличной от 50 % (ат.).

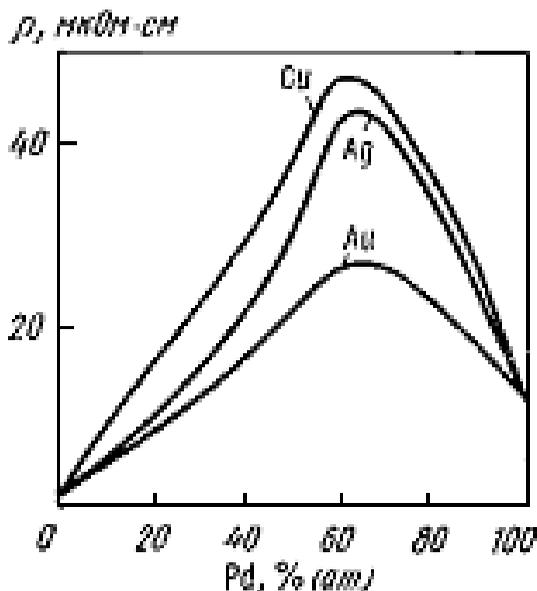


Рис. 2.40 Удельное электросопротивление сплавов Cu, Ag, и Au с Pd

Например, сопротивление растворов благородных металлов и металлов переходных (при больших концентрациях) аномально высоко (рис. 2.40) вследствие того, что валентные электроны могут переходить на глубже лежащие недостроенные  $d$ - или  $f$ -уровни переходных металлов и число электронов, создающих электрический ток, уменьшается.

Такой переход электронов следует рассматривать как усиление химического взаимодействия компонентов раствора, если среди них имеется хотя бы один переходный металл.

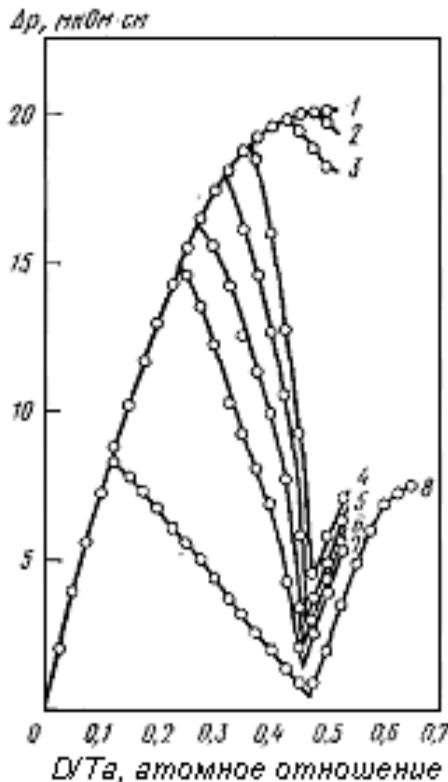
Сказанное относилось к твердым растворам замещения. Установлено, что в твердых растворах внедрения тантал — дейтерий и тантал — водород электросопротивление также меняется пропорционально  $c(1-c)$ . На рис. 2.41 показана зависимость избыточного (относительно сопротивления чистого Ta) сопротивления твердых растворов Ta — D от содержания дейтерия (вы-



## Механические и физические свойства материалов

раженного в атомных отношениях) при разных температурах. Резкий минимум сопротивления при понижении температуры вызван упорядочением твердого раствора внедрения (влияние упорядочения на электросопротивление твердых растворов будет обсуждено далее).

Рис. 2.41 Зависимость избыточного электросопротивле-



ния  $\Delta\rho$

от состава твердых растворов тантал-дейтерий при температурах:

72-160°C (1), 70°C (2), 60°C (3), 50°C (4), 40°C (5), 30°C (6), 22,5°C (7), 0°C (8)

При нагревании твердых растворов их сопротивление, как правило, растет, однако не так значительно, как у чистых металлов. Температурный коэффициент  $\alpha$  всегда ниже, чем для чистых металлов, и меняется в зависимости от состава аналогич-



но проводимости.

Понижение температурного коэффициента электросопротивления слабо концентрированных твердых растворов объясняется следующим образом.

Согласно правилу Матиссена — Флеминга, электрическое сопротивление слабо концентрированного твердого раствора

$$\rho = \rho_o + \rho', \quad (2.35)$$

где  $\rho_o$  — сопротивление основного компонента (растворителя);  $\rho'$  — остаточное сопротивление, равное  $c\xi$ , где  $c$  — атомное содержание примеси;  $\xi$  — добавочное сопротивление на 1% (ат.) примеси.

Из этого правила следует, что электросопротивление сплава складывается из двух составляющих: 1) сопротивления растворителя, которое зависит от температуры и повышается вместе с ней и 2) из составляющей, обусловленной присутствием в основной решетке посторонних атомов, которые искажают эту решетку и главным образом нарушают периодичность электрического потенциала решетки, благодаря чему электрическое сопротивление повышается. Этот фактор — второе слагаемое в формуле (2.35) — не зависит от температуры, его влияние при нагреве не повышается.

Отсюда следует, что  $dp/dT$  для данного ряда твердых растворов (при одном и том же растворителе) является величиной постоянной, не зависящей от концентрации примеси, и температурный коэффициент электросопротивления  $\alpha_T = (dp/dT) (1/\rho_T)$  тем меньше, чем больше  $\rho_T$  или чем меньше проводимость  $\gamma_T$  при постоянной температуре  $T$  в данном ряду твердых растворов.

Упорядочение твердых растворов следует рассматривать как усиление химического взаимодействия компонентов, в результате чего электроны связываются сильнее, чем в статистическом твердом растворе. Это должно привести к уменьшению числа электронов проводимости и увеличению остаточного электросопротивления. Однако электрическое поле ионного остова решетки становится при упорядочении более симметричным, что уменьшает остаточное электросопротивление. Как правило, электросопротивление при упорядочении уменьшается, так как второе воздействие преобладает.

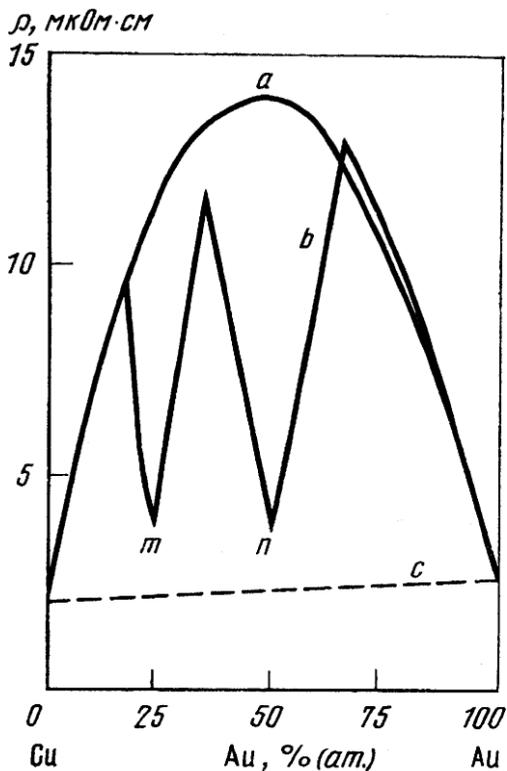


Рис. 2.42 Электрическое сопротивление сплавов Cu и Au

На рис. 2.42 показана кривая сопротивления Cu — Au сплавов в зависимости от концентрации. Кривая *a*, аналогичная кривым на рис. 2.39, соответствует закаленным сплавам, имеющим неупорядоченную структуру твердого раствора. Сплавы были закалены с температуры выше точки Курнакова, т. е. выше температуры, при которой в процессе нагрева твердый раствор полностью переходит из упорядоченного в неупорядоченное состояние. Если произвести отжиг этих сплавов при температуре несколько ниже точки Курнакова, то электрическое сопротивление их вблизи концентраций  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}$  понизится (кривая *b*). Если бы в полностью упорядоченных сплавах  $\text{CuAu}$  и  $\text{Cu}_3\text{Au}$  не было остаточного сопротивления, то точки *m* и *n* на кривой *b*, соответствующие этим сплавам, опустились бы еще ниже и легли бы на штриховую линию *c*, характеризующую температурозависимую часть электрического сопротивления, аддитивно сложен-



## Механические и физические свойства материалов

ную из сопротивлений золота и меди. Расстояние этих точек от штриховой линии характеризует остаточное сопротивление упорядоченных сплавов  $\text{CuAu}$  и  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

По-видимому, это остаточное сопротивление обусловлено не только усилением ковалентной связи, но и неполнотой упорядочения, т. е. асимметрией поля решетки. Этим объясняется тот факт, что при исследовании монокристаллов упорядоченных твердых растворов при низких температурах было обнаружено значительное остаточное сопротивление.

Сказанное выше относится и к упорядоченным сплавам  $\text{Cu} - \text{Pt}$ ,  $\text{Fe} - \text{Pt}$ ,  $\text{Fe} - \text{Pd}$ ,  $\text{Au} - \text{Mn}$  и многим другим.

### 2.б. Химические соединения металлов и промежуточные фазы

Электропроводность химического соединения (химическим соединением условно названа промежуточная фаза постоянного состава) сравнительно мала. Как правило, она значительно меньше электропроводности элементов, из которых состоит соединение (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Удельная электропроводность химических соединений  $\mu \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

$\text{gCu}_2$	$\text{g}_2\text{Cu}$	$\text{g}_2\text{Al}_3$	$\text{nAl}_3$	$\text{eAl}_3$	$\text{iAl}_3$	$\text{g}_3\text{Al}$	$\text{g}_3\text{Al}_2$	$\text{gMg}_3$	$\text{u}_3\text{As}$
3.0	3.0	3.0	2.7	1.0	.51	8.1	8.1	8.1	4.1
4.1	4.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	3.0	.85
9.4	.38	.63	.20	.71	.47	.75	.85	.16	.70

П р и м е ч а н и е. Цифры в первом ряду — удельная электропроводность первого элемента, образующего соединение, во втором ряду — второго элемента и в третьем ряду — электропроводность соединения.

Уменьшение электропроводности при химическом взаимодействии компонентов объясняется тем, что металлическая связь между атомами, по крайней мере частично, заменяется ковалентной или даже ионной и концентрация носителей тока, свободных



## Механические и физические свойства материалов

электронов, уменьшается. Это изменение характера межатомной связи при химическом взаимодействии металлов приводит часто к тому, что получающееся соединение становится даже полупроводником.

Таким образом, в результате химической реакции различных металлов металлическая проводимость исчезает. Если состав химического соединения меняется в узких пределах, то очень небольшое (менее 1 ат. %) отклонение состава от стехиометрического может во много раз уменьшить электросопротивление соединения.

Это было показано при исследовании систем  $Mg - Sb$ ,  $Mg - Sn$ ,  $Sb - Zn$ ,  $Cs - Sb$ ,  $Mg - Pb$  и других, образующих химические соединения. Максимальные значения электросопротивления соответствуют соединениям стехиометрического состава, например  $Mg_3Sb_2$ ,  $Mg_2Sn$ ,  $SbZn$ ,  $Cs_3Sb$ ,  $Mg_2Pb$ . Как и у других электронных полупроводников, электрическое сопротивление таких металлических соединений уменьшается при нагревании.

В настоящее время проведены измерения электросопротивления широкого круга химических соединений металлов, в том числе алюминидов, силицидов, германидов, и фаз внедрения, образуемых переходными металлами.

### *2.7. Электрическая проводимость гетерогенных сплавов*

Электрическая проводимость сплава, состоящего из двух или более фаз, складывается, естественно, из проводимостей этих фаз. Однако расчет проводимости сплава подчас невозможен ввиду того, что она является структурно-чувствительным свойством.

Прежде всего, как и в однофазных системах, на электрическую проводимость образца влияет величина зерна. Это влияние, связанное с искажением пространственной решетки по границам зерен, незначительно. Большое влияние оказывает такая дисперсность, при которой размеры кристалликов одной из фаз (включений) соизмеримы с длиной свободного пробега электронов проводимости, и тогда происходит дополнительное их рассеяние на этих включениях. Максимальный эффект рассеяния, а следовательно, и максимальное повышение электрического сопротивления соответствуют размерам включений порядка  $1,0 \text{ нм}$ . При этом повышение электрического сопротивления может достигать 10—15%.

Определенное влияние оказывает также и текстура образца, если кристаллы относятся к некубической системе.

Электропроводность сплава, состоящего из двух (или бо-



## Механические и физические свойства материалов

лее) фаз, можно рассматривать как свойство, аддитивно складывающееся из проводимостей фаз, если влиянием перечисленных выше факторов можно пренебречь. Это возможно только тогда, когда сплав отожжен, нетекстурован, состоит из сравнительно крупных равноосных кристаллов и проводимости фаз из которых он состоит близки (отношение проводимостей приблизительно 0,75—1,75). В таком случае можно принять (на основе многочисленных экспериментальных данных), что электропроводность  $\gamma$  изменяется линейно в зависимости от объемной концентрации компонентов (если они не образуют твердых растворов и соединений).

В этом случае электрическое сопротивление, как величина, обратная проводимости, должно было бы изменяться по гиперболе. Более правильной и универсальной является зависимость

$$\rho = \rho_1^p \rho_2^q, \quad (2.36)$$

где  $\rho_1, \rho_2$  — удельные сопротивления смеси и компонентов;  $p, q$  — объемные концентрации последних ( $p + q = 1$ ).

Обе эти кривые [гипербола и вычисленная по формуле (2.36)] слабо изогнуты книзу и очень незначительно отклоняются от прямой линии, соединяющей крайние ординаты ( $\rho_1$  и  $\rho_2$  для компонентов). Если же по оси абсцисс откладывать не объемные, а весовые проценты концентрации, то электросопротивление практически изменяется прямолинейно в функции состава, и во всяком случае ее значение для любого сплава находится между крайними значениями электросопротивления для компонентов. Указанная линейная зависимость электропроводности может быть распространена и на гетерогенные области диаграмм состояния, ограниченные не чистыми металлами, а твердыми растворами.

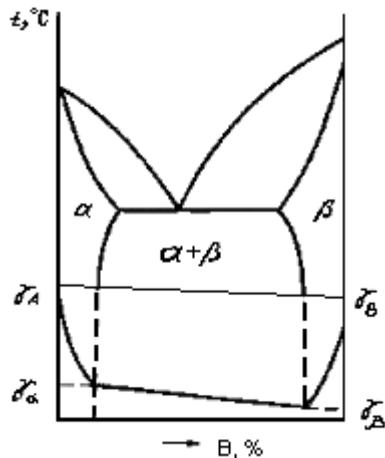


Рис. 2.43 Изменение электропроводности в сплавах с ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Здесь для каждого сплава, лежащего в гетерогенной области, электропроводность можно найти по прямой линии, соединяющей значения  $\gamma_\alpha$  и  $\gamma_\beta$  для твердых растворов предельной концентрации (рис. 2.43).

Такого рода зависимость проводимости от состава впервые была обнаружена и подробно изучена Н. С. Курнаковым и его учениками и сыграла огромную роль в развитии физико-химического анализа.

Заметное отклонение от правила аддитивности было обнаружено еще в 1914г. при изучении электрических свойств эвтектических сплавов золото — кадмий. В дальнейшем это было найдено и во многих других сплавах. Эвтектические сплавы по сравнению со смежными сплавами неэвтектического состава, состоящими из тех же фаз, обладают, даже после длительного отжига, заметно пониженными значениями проводимости и температурного коэффициента сопротивления. Уменьшение величины этих свойств свидетельствует об увеличении остаточного сопротивления, что, по-видимому, хотя бы частично, объясняется тем, что, в дисперсной эвтектической смеси сильнее сказываются искажения решётки по развитым границам кристаллов, входящих в эвтектику. Эффект относительного повышения сопротивления достигает в этих случаях значительной величины – около 5%, что



## Механические и физические свойства материалов

заставляет предполагать влияние другого фактора – неблагоприятного (поперечного) расположения кристаллов фазы с низкой проводимостью.

### *2.8. Применение электрического анализа в металловедении*

Зависимость электрических свойств от фазового и структурного состояния гомогенных и гетерогенных сплавов позволяет решать ряд научных и практических задач металловедения экспериментальным путем. Ниже приводятся некоторые случаи таких решений.

Как уже было показано в отожженном металле, содержащем примеси, электросопротивление при стремлении температуры к абсолютному нулю определяется главным образом остаточным сопротивлением, обусловленным присутствием примесей, а сопротивление металла-растворителя стремится к нулю. На этом обстоятельстве основан один из современных методов контроля чистоты металла, особенно эффективный при малых содержаниях примесей.

В качестве показателя чистоты используют отношение остаточных сопротивлений образца при 300 и 4,2 К ( $R_{300}/R_{4,2}$ ). Очевидно, что с повышением чистоты металла величина этого отношения увеличивается. На рис. 2.44 показано увеличение отношения  $R_{300}/R_{4,2}$  при рафинировании железа — удалении примесей углерода, кислорода и азота.

Согласно предложенной классификации, при анализе чистоты металлов по величине относительного остаточного сопротивления их можно условно разделить на три группы:

1)  $R_{300}/R_{4,2} < 100$  — для этих металлов технической чистоты измерение удельного сопротивления при комнатной температуре применимо;

2)  $50 < R_{300}/R_{4,2} < 1000$  — для определения чистоты таких металлов с методом электросопротивления конкурируют другие методы;

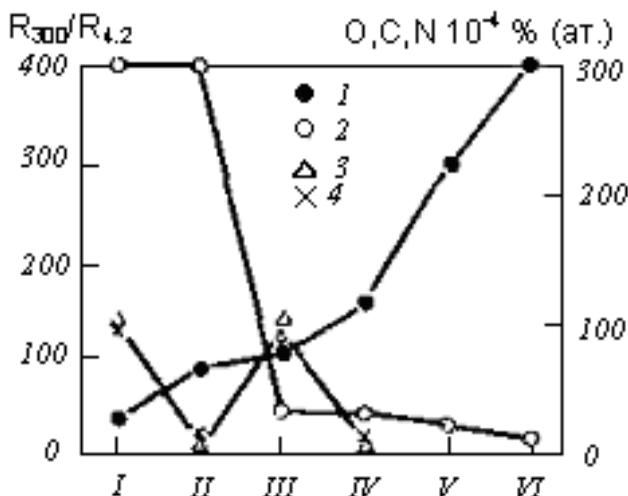


Рис. 2.44 Зависимость отношения  $R_{300}/R_{4,2}$  (1) и содержания примесей С (2), О (3), N (4), от обработки: I –отжиг при  $890^{\circ}\text{C}$  (исходный материал); II – зонная очистка в сухом водороде; III – отжиг  $770^{\circ}\text{C}/200$  ч во влажном водороде; IV – дополнительная зонная очистка в сухом водороде; V – двукратная зонная очистка в сухом водороде; VI – девятикратная зонная очистка (2 прохода во влажном водороде, 5 проходов в вакууме, 2 прохода в сухом водороде)

3)  $R_{300}/R_{4,2} > 1000$  —для этой группы металлов контроль чистоты по относительному остаточному сопротивлению наиболее целесообразен.

С помощью этого метода контролируют зонное рафинирование металла по длине слитка, измеряя относительное остаточное сопротивление образцов, вырезанных из разных участков слитка.

Величина относительного остаточного сопротивления для металлов высокой чистоты лежит в пределах от 100 до 100 000. На рис. 2.44 показана зависимость  $R_{300}/R_{4,2}$  от количества примесей для разных металлов. Естественно, что величина  $R_{300}/R_{4,2}$  зависит также и от природы примеси, в том числе ее валентности.

Значения  $\rho$  при одних и тех же содержаниях углерода для закалённой стали значительно выше, чем для отожжённой. Чем выше содержание углерода, тем значительнее разница



## Механические и физические свойства материалов

удельных сопротивлений отожжённой и закалённой стали. После отжига сталь представляет собой смесь  $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ , в то время как после закалки она в основном является твёрдым раствором углерода в  $\alpha\text{-Fe}$ , сопротивление которого, очевидно, всегда больше, чем у гетерогенной смеси.

Электросопротивление тем больше, чем выше содержание углерода в стали, т.е. чем больше углерода перешло при закалке в твёрдый раствор (мартенсит + остаточный аустенит).

При отпуске закаленной стали ее электрическое сопротивление уменьшается в связи с переходом твердого раствора в гетерогенную смесь.

Для изучения изотермического распада аустенита был применен метод амперметра и вольтметра, позволяющий быстро делать отсчёты. Применение мостовой схемы не дало бы возможности быстро фиксировать изменение электросопротивления в процессе изотермического распада аустенита.

На рис. 2.45 приведены изотермы электрического сопротивления для температур распада 175—375 °С.

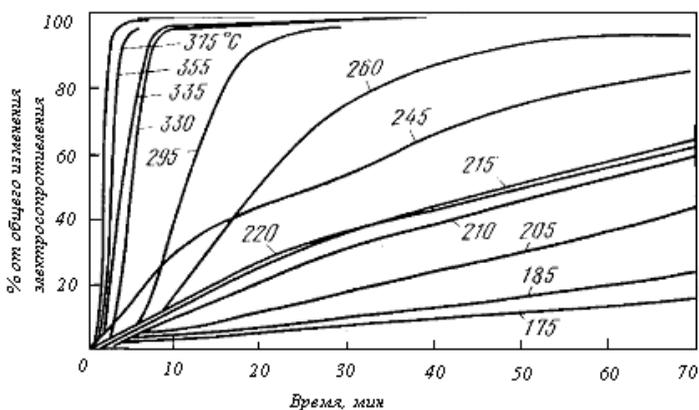


Рис. 2.45 Изотермы электросопротивления при 175–375<sup>0</sup> С. Сталь У9

Точная количественная оценка степени распада по этим кривым усложняется тем обстоятельством, что электросопротивление является структурно чувствительным свойством, зависящим не только от количества, но и от взаимного расположения структурных составляющих. Учесть влияние этого последнего фактора практически невозможно. Если пренебречь этим обстоятельством, то и тогда количественный подсчет возможен лишь для верхней и



## Механические и физические свойства материалов

средней частей S-образной кривой, соответствующих выпадению гетерогенных смесей  $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$  (перлит, бейнит). Измерением отожженного или высокоотпущенного образца можно найти электросопротивление, соответствующее 100 %-ному распаду аустенита на феррито-карбидную смесь. Для низких температур изотермического превращения аустенита, когда образуется мартенсит, невозможно определить сопротивление, соответствующее 100 % мартенсита, по которому можно было бы судить о степени перехода аустенита в мартенсит. Это обусловлено тем, что при закалке на мартенсит наряду с ним обязательно образуется остаточный аустенит. При отпуске же на  $230^\circ\text{C}$  (температура перехода аустенита в мартенсит) разлагается не только аустенит, но и частично мартенсит, с образованием гетерогенной смеси  $\alpha\text{-Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ . Нужно также отметить то, что разница в электросопротивлении аустенита и смеси  $\alpha\text{-Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$  сравнительно велика, в то время как между аустенитом и мартенситом в этом отношении большой разницы нет, так как оба они являются твердыми растворами. Поэтому на рис. 2.45 по оси ординат нанесли не процент превращенного аустенита, а изменение сопротивления в процентах по отношению к изменению этого свойства во время длительного отпуска на ту же температуру, что и изотермическая выдержка. Полное изменение сопротивления при отпуске принято, таким образом, за 100 %. Это недостаточно обоснованное допущение, так как ни откуда не следует, что структура отпуска будет иметь такое же сопротивление, что и структура, полученная в результате изотермического распада аустенита при той же температуре.

Сравнительный анализ результатов применения магнитного и электрического методов приводит к заключению, что моменты начала и конца превращения лучше и точнее улавливаются вторым методом, однако в отношении количественной расшифровки изотермы превращения аустенита более надежным (в случае достаточно сильного поля) является магнитный метод.

Измерением электропроводности можно изучать не только внутренние превращения, идущие при закалке, отпуске, изотермическом распаде аустенита и других обработках, но также явления, происходящие при дисперсионном твердении ферритных и аустенитных сталей, не испытывающих аллотропического превращения.

Так, например, измерением электрического сопротивления аустенитной стали и сплава типа нихром было обнаружено, что оно увеличивается в результате распада твердого раствора, сопровождающегося выделением карбидов, а не уменьшается, как



следовало бы ожидать из сказанного выше о влиянии легирования на электросопротивление. Это необычное изменение сопротивления может быть следствием того, что при значительной легированности твердого раствора выделение из него небольших количеств легирующих компонентов мало изменяет его сопротивление, в то время как выпадающие фазы, в рассматриваемом случае карбиды, имеют высокое собственное сопротивление. Получившаяся в результате распада двухфазная система, таким образом, может обладать большим сопротивлением, нежели исходный твердый раствор. Этот эффект может быть значительным, если выделяющаяся фаза располагается по границам зерен твердого раствора.

### 3. Магнитные свойства

#### 3.1. Основные величины

Намагниченный стержень имеет два полюса: северный и южный. Возникновение двух полюсов называется магнитной поляризацией.

Представим себе, что на одном конце намагниченного стержня сосредоточен весь северный магнетизм, а на другом — южный. Обозначая магнитный заряд в каждом полюсе данного магнита  $\tau$  и расстояние между ними  $l$ , получаем произведение

$$P = \tau l, \quad (2.37)$$

называемое магнитным моментом магнита. Обозначая поперечное сечение намагниченного стержня через  $S$ , а поверхностную плотность магнитного заряда через  $\tau$ , получим  $\tau = P/S$  и магнитный момент

$$P = \tau l = \tau S l. \quad (2.38)$$

Магнитный момент, отнесенный к единице объема, называется намагниченностью и обозначается буквой  $I$ . Из формулы

$$I = \frac{P}{Sl} = \tau \quad (2.39)$$

следует, что намагниченность равна поверхностной плотности магнитного заряда на концах стержня. Величина  $I$  измеряется в А/м. Из (2.39) может быть получен магнитный момент на 1 г вещества

$$\sigma = \frac{\mu_0 I}{d}, \quad (2.40)$$

где  $d$  — плотность металла;  $\mu_0$  — магнитная постоянная,



Механические и физические свойства материалов

равная проницаемости вакуума,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м. Размерность  $\sigma$  — Тл·см<sup>3</sup>/г.

Между напряженностью магнитного поля  $H$ , в котором тело намагничивается, и его намагниченностью имеется зависимость

$$I = \chi H \tag{2.41}$$

В системе СИ  $I$  и  $H$  измеряют в А/м или А/см, индукцию  $B$  — в Тл, относительные восприимчивость  $\chi$  и проницаемость  $\mu$  — безразмерны. Чтобы выразить  $I$  в А/см, следует  $4\pi I$  в Гс умножить на 0,063. Объемная восприимчивость в системе СИ в  $4\pi$  раз больше значения, выраженного в единицах СГС.

Величины  $I$  и  $H$  связаны коэффициентом  $\chi$ , который называется магнитной восприимчивостью.

Между восприимчивостями одного моля  $\chi_A$  (М<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>), одного килограмма  $\chi_r$  (М<sup>3</sup>·кг<sup>-1</sup>) и одного кубического метра  $\chi$  существует следующая связь:

$$\chi_r = \chi / \delta \text{ и } \chi_A = \chi V = \chi_r A, \tag{2.42}$$

где  $\delta$  — плотность;  $V$  — атомный объем;  $A$  — атомная масса.

Металлические элементы по их магнетизму можно разбить на два больших класса: 1) магнитно неупорядоченные и 2) магнитно упорядоченные. Первый класс распространяется на диамагнитные и парамагнитные металлы, второй — на ферромагнитные и антиферромагнитные.

Магнитная восприимчивость металлов первого класса очень мала (порядка  $10^{-5}$ — $10^{-6}$ ) и является величиной постоянной в обычных условиях, не зависящей от величины приложенного поля  $H$ . Для парамагнитных металлов  $\chi$  является величиной положительной, а для диамагнитных — отрицательной. Это соответствует тому, что намагниченность парамагнитных металлов совпадает по своему направлению с полем, а для диамагнитных — намагниченность направлена навстречу полю.

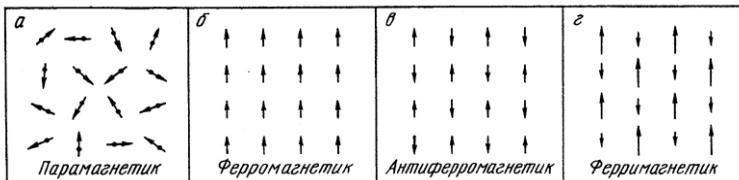


Рис. 2.46 Схема упорядочения атомных моментов



Механические и физические свойства материалов

Элементарные магнитные моменты металлов первого класса хаотично распределены в пространстве (рис. 2.46, а), в металлах второго класса моменты расположены упорядоченно (рис. 2.46, б и в). Указанные типы упорядочения имеются не только среди чистых металлов, но и среди их сплавов. Бывают и более сложные типы магнитного упорядочения, в частности среди редкоземельных металлов, что будет обсуждаться далее. В ионных соединениях в ряде случаев имеет место ферримагнетизм (рис. 2.46, г), т. е. нескомпенсированный антиферромагнетизм. В простейших случаях антиферромагнетизм и ферримагнетизм являются магнетизмом двух подрешеток. В каждой подрешетке магнитные моменты атомов параллельны и создают суммарный момент подрешетки. Суммарные моменты подрешеток антипараллельны и если они равны, то получается антиферромагнетизм. Если один больше другого, то получается ферримагнетизм.

Таблица 2.10  
Атомная восприимчивость металлов при 293 К,  $10^{-8}$  м<sup>3</sup>/моль

	1	2	3	4	5	6	7	8
2	Li +30.9	Be -11.4						
3	Na +26.9	Mg +16.69	Al +2 1.0					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
	+20.3	+55.4	+3 59. 2	+20 2.2	+37 1.8	+20 1.6	+ 66 .2	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru
	+22.9	+114.9	+2 46. 2	+15 2.0	+26 6.3	+10 3.6	+ 27 0	+55. 3
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os



## Механические и физические свойства материалов

	+37.6	+25.7	+1 40. 7	+70	+19 0.9	+69 .1	+ 81 .6	+11. 9
	9	10	11	12	13	14	15	16
4	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
			-6.81	-14.4	-27.3	-11.2	- 6.9	-33.4
5	Rh	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
	+126.8	+690.8	-27.1	-24.8	-15.9	+5.5	- 134 .4	-51.4
6	Ir	Pt	Au	Hg	Tl- $\alpha$	Pb	Bi	Po
	+44.0	+244	-37.2	-41.9	-73.1	- 31.1 2	- 357 .8	-

Издревле известное природное соединение (магнетит)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$  — это ферримагнетик. Оно имеет структуру обращенной шпинели. В нем ионы кислорода, существенно более крупные, чем ионы железа, образуют гранецентрированную решетку. Она содержит тетраэдрические (*A*) и октаэдрические (*B*) поры, окруженные ионами кислорода. В соединении  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  трехвалентные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , которых в два раза больше, чем двухвалентных ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , распределены поровну между порами *A* и *B*. Магнитные моменты ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в порах *A* и *B*, антипараллельны и компенсируют друг друга, т. е. их общий момент равен нулю.

Двухвалентные ионы  $\text{Fe}^{2+}$  - расположены в порах *B*, и только эти ионы создают суммарный магнитный момент соединения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Поскольку один ион  $\text{Fe}^{2+}$  на молекулу дает четыре магнетона Бора, то по расчету на один атом железа в этом соеди-



нении приходится средний момент  $\mu_{\text{ср}} = \frac{4}{3} \mu_B$  или  $1,33\mu_B$ , что близко к экспериментальному значению —  $1,36\mu_B$ .

Магнитное поведение антиферромагнетиков в полях не очень сильных близко к таковому для парамагнетиков, ферромагнетики по своему поведению близки к ферромагнетикам.

Что касается ферромагнитных металлов, то они намагничиваются весьма сильно при внесении их в магнитное поле сравнительно небольшой напряженности. Они обладают высокой магнитной восприимчивостью.

В табл. 2.10 приведена зависимость восприимчивости металлов от их положения в периодической системе элементов. Элементы первых десяти групп парамагнитны или магнитно упорядочены (Cr, Mn, Fe, Co, Ni и лантаноиды), остальные — диамагнитны.

Можно считать, что магнитные свойства металлов и их сплавов - обусловлены магнитным моментом электрона. Магнитный момент ядра почти в 2000 раз меньше магнитного момента электрона. Несмотря на то, что планетарная модель атома Бора является устаревшей, тем не менее ряд физических, в частности магнитных явлений, хорошо описывается этой моделью.

### **3.2. Магнетизм элементов**

Рассмотрим магнетизм элементов в связи с их положением в таблице Менделеева.

Инертные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, как уже говорилось, диамагнитны. В изолированном атоме магнитные моменты его электронов скомпенсированы и в газообразном состоянии их слабое взаимодействие не меняет магнетизма газа, который является одноатомным (молекулы не образуются). В связи с этим ионы щелочных и щелочноземельных металлов также диамагнитны. Изменение их магнитной восприимчивости (в растворах) показывает, что однократно ионизированный натрий ( $\text{Na}^+$ ) имеет  $\chi < 0$  и близкую к восприимчивости Ne,  $\text{K}^+$  — к таковой для Ar, двухвалентный кальций, дважды ионизированный ( $\text{Ca}^{2+}$ ) — также имеет  $\chi$ , как Ar, и т. д. Знак + указывает на то, что у иона отсутствуют внешние электроны, и его электронная структура такая же, как у ближайшего инертного газа. Металлоиды тоже могут приобрести диамагнитную восприимчивость, если к их электронной структуре добавить электроны, приблизив их в магнитном отношении к инертным газам.

На рис. 2.47 показана восприимчивость инертных



## Механические и физические свойства материалов

газов, а также анионов (-) и катионов (+) в зависимости от  $Z$  числа электронов в оболочке. Видно, что в каждой группе с увеличением  $Z$  абсолютное значение восприимчивости растет благодаря росту ионного радиуса и падает вдоль ряда ближайших соседей в таблице Менделеева (Cl<sup>-</sup>, Ar, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> или Br<sup>-</sup>, Kr, Rb<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) из-за увеличения заряда ядра. В металлическом состоянии (кристаллы) щелочные и щелочно-земельные металлы — это парамагнетики, так как парамагнитная восприимчивость коллективизированных  $s$ -электронов преобладает над диамагнетизмом ионной решетки. Восприимчивость этих металлов не зависит от температуры. Имеется только одно исключение — это Be, являющийся диамагнетиком.

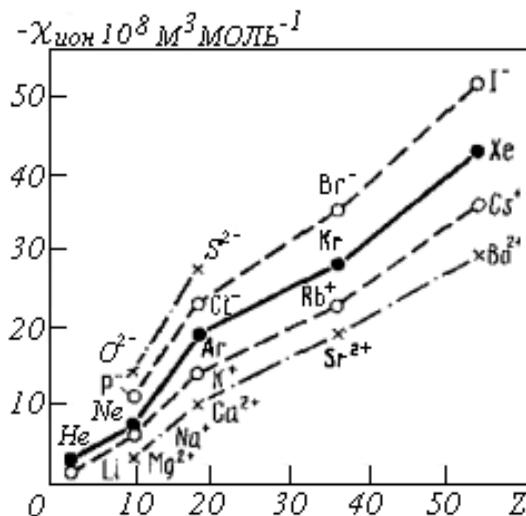


Рис. 2.47 Диамагнитная восприимчивость инертных газов (атомная) и щелочных металлов (ионная)

В табл. 2.11 приведены восприимчивости простых (непереходных) металлов, из которой видно, что, кроме щелочных и щелочноземельных, большинство из них ( $B$ -металлы I–V группы) диамагнетики (исключение—это алюминий и белое олово). В простых  $B$ -металлах диамагнетизм ионной решетки преобладает над парамагнетизмом коллективизированных  $s$ - и  $p$ -электронов.

В табл. 2.12 приведены данные о магнетизме переходных металлов. Благодаря незавершенности их внутренних электронных  $d$ -уровней эти металлы парамагнитны, т. е. обладают собственным магнитным момен-



## Механические и физические свойства материалов

приемчивость значительно выше (на один порядок), чем у щелочных и щелочноземельных (I и II группы), и заметно зависит от температуры. Эти металлы классифицируют по незавершенному уровню электронов следующим образом:

- 1)  $3d$ -металлы (группа железа за исключением Cr, Mn, Fe, Co, Ni), т. е. Sc, V, Ti;
- 2)  $4d$ -металлы (группа палладия), т. е. Y, Zr, Nb, Mo, Te, Ru, Rh, Pd;
- 3)  $5d$ -металлы (группа платины), т. е. Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt.

### Таблица 2.11

АТОМНАЯ ( $\chi_A$ ) и ОБЪЕМНАЯ ( $\kappa$ ) ВОСПРИИМЧИВОСТИ СЛАБОМАГНИТНЫХ (ДИА- И ПАРАМАГНИТНЫХ) ПРОСТЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ( $\sim 300$  К)

Металл	$\chi_A \cdot 10^8$ м <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup>	$\kappa \cdot 10^6$
Li	+30,9	+2,37
K	+20,3	+8,5
Na	+26,9	+5,9
Rb	+22,9	+4,1
Cs	+37,6	+5,3
Cu	-6,81	-9,5
Ag	-27,1	-26,38
Au	-37,2	-36,42
Be	-11,4	-22,98
Mg	+16,69	+11,9

### Таблица 2.12

ПАРАМАГНИТНАЯ АТОМНАЯ

( $\chi_A$ ) и ОБЪЕМНАЯ ( $\kappa$ ) ВОСПРИИМЧИВОСТИ,

ЗНАК ПРОИЗВОДНОЙ  $d\chi_A / dT$  И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ  $\gamma$  ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ (сэл-γТ) ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	$\chi_A \cdot 10^8$ , м <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup>	$\kappa \cdot 10^6$	Знак $d\chi / dT$	$\gamma \cdot 10^3$ Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-2</sup>
Sc	359,2	238,6		11,3
Ti	202,2	180,9	+	3,3
V	371,8	358,0	-	9,1
Y	246,2	102,6		10,2
Zr	152,0	105,5	+	2,9
Nb	266,3	237,4	-	7,8
Mo	103,6	106,8	+	2,0
Ta	339,1	31,4	-	8,3
Ru	55,3	65,1	+	3,04
Rh	126,9	155,7	+	4,8



## Механические и физические свойства материалов

Ca	+55,4	+21,35
Sr	+114,9	+3с3,28
Ba	+25,7	+7,0
Zn	-14,4	-15,6
Cd	-24,8	-19,1
Hg	-41,9	-28,26
Al	+21,0	+21,0
Ga	-27,3	-23,1
In	-15,9	-10,05
$\alpha$ -Ti	-73,1	-42,3
Sn $\left\{ \begin{array}{l} \text{белое} \\ \text{серое} \end{array} \right.$	+5,7	+3,47
	-4,7	-2,3
Pb	-31,12	-17,08
As	-6,9	-5,28
Sb	-134,8	-74,1
Te	-51,4	-25,12
Bi	-357,8	-163,28

Rd	690,8	797,6	-	10,6
La	140,7	61,9	—	
Yb	314,0	99,9	—	
Lu	422,0	234,9		11,27
Hf	87,9	57,8	+	2,16
Ta	190,9	174,6	-	5,9
W	69,1	70,3	+	0,95
Re	81,6	92,1	-	2,48
Os	11,9	1,38	+	2,3
Ir	44,0	51,0	+	2,9
Pt	237,4	261,2	-	6,8
Rh	165,8	80,9	—	
U	520,0	663,2	—	
R	787,5	652,0	—	

Температурная зависимость их восприимчивости ( $d\chi/dT$ ) может быть больше или меньше нуля. Она связана с электронной теплоемкостью. При малой  $\gamma$  [ $<5$  мДж/(моль  $\cdot$  К<sup>2</sup>)]  $\chi$  растет с температурой, при больших значениях  $\gamma$  — падает.

Сильно выраженный парамагнетизм  $d$ -металлов объясняется коллективизацией части (неспаренной)  $d$ -электронов, которые вместе с  $s$ -электронами обладают парамагнитной восприимчивостью (собственным магнитным моментом). Вблизи энергии Ферми плотность состояний  $d$ -электронов велика, она больше, чем  $s$ -электронов, т. е. число  $d$ -состояний на атом велико, а сама  $d$ -зона узка; таким образом, большое количество коллективизированных  $d$ -электронов находится по своей энергии вблизи энергии Ферми и участвует как в создании теплоемкости, так и парамагнетизма.

Электронная теплоёмкость  $\gamma$  переходных металлов выше, чем простых.

У коллективизированных  $s$ - и  $p$ -электронов, плотность которых велика, кинетическая энергия значительно больше, чем



энергия электростатического отталкивания. При малой плотности электронного газа взаимодействием электронов нельзя пренебречь, так как их суммарная кинетическая энергия невелика — значительно меньше, чем потенциальная энергия их взаимодействия. Чтобы ее уменьшить, электроны упорядочиваются в пространстве, и возникает магнитноупорядоченный магнетизм (ферромагнетизм и антиферромагнетизм). Такой магнетизм имеет место в  $3d$ -металлах (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) и  $4f$ -металлах (Ce, Pr, Nb, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). Подробно этот вопрос будет обсуждаться далее.

В  $3d$ -металлах упорядочиваются моменты коллективизированных  $4s$ - и некомпенсированных (неспаренных)  $3d$ -электронов. В  $4f$ -металлах упорядочиваются моменты некомпенсированных  $4f$ -электронов. Последние можно считать локализованными (не коллективизированными), так как  $4f$ -уровни атомов экранированы электронами  $5s$ ,  $5p$  и  $6s$ .

В табл. 2.10 приведены значения атомной восприимчивости металлов в связи с их положением в таблице Менделеева. Переходные металлы имеют большую  $\chi_A > 0$  (группы 3-10), простые —  $\chi_A < 0$  (группы 11-16).

### 3.3. Спонтанный магнетизм

Из теоретических работ Розинга (1892 г.) и Вейсса (1907 г.) следует, что ферромагнетизм возникает благодаря наличию в кристалле внутреннего молекулярного поля  $H_i$  вдоль которого ориентируются атомные моменты.

Величину этого поля можно оценить из уравнения  $\varepsilon = k\theta_c \approx \mu_0 \mu_B H_i$ ; где  $k$  — постоянная Больцмана;  $\theta_c$  — температура Кюри;  $H_i$  — внутреннее поле;  $\mu_B$  — магнетон Бора (атомный момент). В этом равенстве  $\varepsilon$  — это энергия взаимодействия атомного момента с полем  $H_i$ . При  $\theta_c$  тепловая энергия ( $k\theta_c$ ) равна магнитной, и выше  $\theta_c$  ферромагнитный порядок разрушается. Из равенства следует, что  $H_i > 10^9$  А/м, а  $\mu_0 H_i \mu_B \approx 10^{20}$  Дж.

Как расчет, так и эксперимент показывают, что представление о спонтанном магнетизме, как о магнитном взаимодействии, было бы неверным, так же как и представление о внутреннем магнитном поле как причине магнитного упорядочения.

Если рассчитать  $\varepsilon = \mu_0 \mu_B^2 / a^3$  ( $a$  — межатомное расстояние) как результат магнитного взаимодействия двух соседних атомов в решетке, то  $\varepsilon \approx 10^{-23}$  Дж, т. е. на три порядка меньше  $\mu_0 H_i \mu_B$ . Однако указанный выше порядок величин может быть по-



## Механические и физические свойства материалов

лучен из расчета электростатического взаимодействия  $\epsilon = e^2/4\pi\epsilon_0$   
 $a \approx 10^{-19}$  Дж ( $e$ —заряд электрона,  $\epsilon_0$ —электрическая постоянная,  
 равная  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м). Из прямого опыта Я. Г. Дорфмана (1927 г.)  
 было получено значение  $H_i < 10^7$  А/м. Это значение было рассчитано по отклонению пучка электронов, проходящих через намагниченную ферромагнитную фольгу (никель). При таком значении  $H_i$  точка Кюри имела бы значение всего только 1—10 К.

В 1927 г. Я. И. Френкель и В. Гейзенберг, независимо друг от друга, высказали предположение, что в ферромагнетике минимум электростатической энергии взаимодействия получается при параллельном расположении спинов электронов.

Из развитой теории следует, что суммарная энергия обменного взаимодействия

$$W_{обм} = -2 \sum_{ij} A_{ij} \vec{s}_i \vec{s}_j, \quad (2.43)$$

где  $\vec{s}_i, \vec{s}_j$  — векторы электронных спинов атомов  $i$  и  $j$  в единицах  $\hbar$ ;

$A_{ij}$  — так называемый обменный интеграл для двух соседних атомов, являющийся материальной константой.

В теории постулируется, что обменное взаимодействие приводит к магнитному упорядочению. Так как  $s = \pm 1/2$ , то произведение в скобках  $\pm(1/4)$ . Чтобы энергия уменьшалась, необходимо, чтобы  $W_{обм}$  была отрицательной, т. е.  $A_{ij}$  должен быть положительным при одинаковых знаках  $\vec{s}$  (ферромагнетизм) и  $A_{ij} < 0$  при разных знаках  $\vec{s}$  (антиферромагнетизм).

Поскольку обменное взаимодействие  $3d$ -электронов быстро убывает с увеличением межатомного расстояния, можно ограничиться расчетом этого взаимодействия между ближайшими соседями. Если их число равно  $z$ , то при полной параллельности спинов

$$W_{обм} = -NzA, \quad (2.44)$$

где  $A = A_{ij}$  для ближайших соседей;  $N$  — число взаимодействующих атомов в рассматриваемом объеме металла.

Если ограничиться одной координационной сферой, то

$$zA = 2k\theta_c. \quad (2.45)$$

Очевидно, что по значению  $\theta_c$  можно оценить величину обменного интеграла.

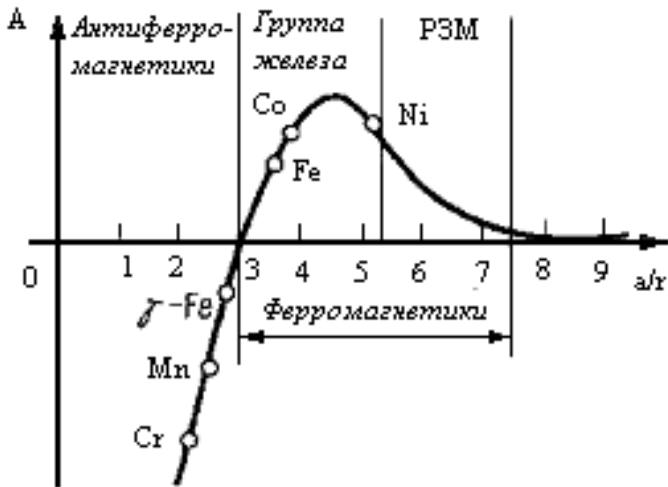


Рис. 2.48 Схематическая зависимость обменного интеграла  $A$  от отношения  $a/r$

Из устаревшего в настоящее время первоначального квантово-механического расчета (Бете—Слетер) обменного интеграла следовало, что соседние атомы должны находиться на достаточно большом расстоянии друг от друга. При этом электронная оболочка с большим орбитальным числом  $l$  не должна быть заполнена, чтобы суммарный спиновый момент не равнялся нулю. Отношение  $a/r$  (периода решетки к радиусу незаполненной оболочки) должно быть больше 3 (рис. 2.48). Из рис. 2.50 видно, что при  $a/r < 3$  возникает антиферромагнетизм  $3d$ -элементов (Mn, Cr) с  $A < 0$ .

Из 24  $d$ -металлов только три ферромагнитны (Fe, Co, Ni) и два — антиферромагнитны (Cr, Mn), остальные парамагнитны. Это объяснялось тем, что  $d$ -оболочки близко расположены друг к другу и в большинстве из них имеет место коллективизация  $d$ -электронов, приводящая к сильному парамагнетизму. Иначе обстоит дело в редкоземельных  $4f$ -металлах (РЗМ). Они магнитно упорядочены, за исключением Yb и Lu. Типичной решеткой для них является гексагональная, и атомы достаточно удалены друг от друга. Недостроенная  $4f$ -оболочка сравнительно близка к ядру, за ней следуют заполненные оболочки —  $5s$ ,  $5p$ ,  $6s$ .

Ферромагнитны элементы с большим атомным весом — так называемые тяжелые редкоземельные металлы Gd, Tb, Dy, Ho, Er,



## Механические и физические свойства материалов

Tm (атомный номер 64—69) и антиферромагнитны так называемые легкие Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu (атомный номер 58—63).

### 3.4. Ферромагнитные свойства (опытные данные)

Из металлов с особыми физическими свойствами широкое применение имеют ферромагнетики Fe, Co, Ni, PЗМ и их сплавы. Само явление ферромагнетизма имеет огромное практическое значение.

Рассмотрим сначала основные особенности ферромагнетиков, полученные из опыта.

1. Ферромагнетики по сравнению с парамагнетиками имеют очень большую восприимчивость и могут быть намагничены до насыщения в сравнительно малых полях.

2. Они обладают остаточной намагниченностью и магнитным гистерезисом.

Если ферромагнитный стержень намагнитить, поместив его в магнитное поле, то после удаления источника намагничивания стержень сохранит некоторую остаточную намагниченность, величина которой обозначается  $I_r$ . Из теоремы Гаусса, излагаемой в курсе электротехники, следует, что число магнитных силовых линий, проходящих через  $1 \text{ см}^2$  равномерно намагниченного тела, равно  $\mu_0 I$ . Если поле  $H$ , намагнитившее стержень, не снято, то число силовых линий, проходящих через  $1 \text{ см}^2$  стержня, равно  $\mu_0 I + \mu_0 H$ , т. е. к его намагниченности добавляется еще величина, равная внешнему приложенному полю  $H$ . Эта сумма называется магнитной индукцией и обозначается буквой  $B$

$$B = \mu_0(I+H). \quad (2.46)$$

Величина  $B$  возрастает вместе с увеличением  $H$ . Отношение этих величин называется магнитной проницаемостью и обозначается  $\mu$ .

$$B = \mu_0 \mu H. \quad (2.47)$$

Приравнивая правые части уравнений (2.45) и (2.47) и подставляя вместо  $I$ , согласно уравнению (2.41),  $\chi H$ , получаем

$$\mu = \chi + 1. \quad (2.48)$$

В системе СИ в отличие от ранее применявшейся системы единиц СГСМ напряженность магнитного поля  $H$  и магнитная индукция  $B$  имеют различные размерности. В соответствии с этим формулы, связывающие  $B$  и  $H$ , для единиц СИ имеют иной вид, чем для единиц СГСМ:

$$\begin{aligned} & \text{СГСМ} \\ B &= H + 4\pi I \\ I &= \chi H \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{СИ} \\ B &= \mu_0 (H+I) \end{aligned}$$



$$I = \chi H$$

$$B = \mu H \quad B =$$

$$\mu \mu_0 H$$

$$\mu = 1 + 4\pi\chi$$

$$\mu = 1 + \chi$$

$\mu_0$  — проницаемость вакуума:

$$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ Гн} \cdot \text{м}^{-1} \text{ (Дж} \cdot \text{А}^2 \cdot \text{м}^{-1}\text{)}.$$

Из сопоставления формул следует, что объемная восприимчивость в системе СИ в  $4\pi$  раз превышает соответствующие значения  $\chi$ , выраженные в единицах СГСМ.

Численные значения проницаемости  $\mu$  в обеих системах одинаковы.

Рассмотрим поведение ферромагнитного, например железного, цилиндрического образца в магнитном поле. На рис. 2.49 этот образец помещен в соленоид, по которому течет электрический ток, создавая внутри катушки магнитное поле. При пропускании тока в направлении  $i_1$  в соленоиде справа образуется северный полюс  $N$ , а слева — южный  $S$  (пунктирная стрелка вверх); при этом образец намагничивается в направлении магнитного поля соленоида  $H$ , что показано на рис. 2.49 сплошной стрелкой (сплошная стрелка 1). При увеличении силы тока возрастает магнитное поле  $H$ , а вместе с ним индукция  $B$ : сначала круто на участке кривой  $Oa$  (рис. 2.50 этот вопрос рассматривался ранее при общем описании магнитных явлений в ферромагнитных материалах), затем полого на участке  $ab'$ . Линия  $Oab'$  на рис. 2.50 называется первоначальной кривой намагничивания.

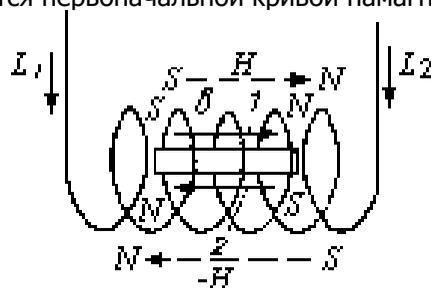


Рис. 2.49 Цилиндрический образец в соленоиде



Механические и физические свойства материалов

Впервые А. Г. Столетовым было показано, что восприимчивость  $\chi$  при увеличении  $H$  достигает максимума и затем понижается.

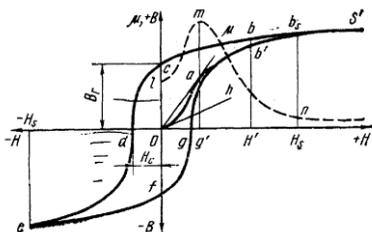


Рис. 2.50 Кривая намагничения и петля гистерезиса

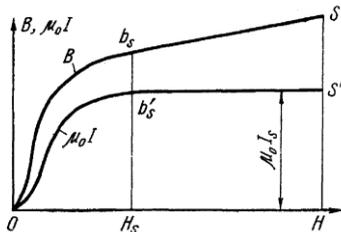


Рис. 2.51 Зависимость  $B$  и  $\mu_0 I = B - \mu_0 H$  от напряженности магнитного поля

Ход магнитной проницаемости на рис. 2.50 дан кривой  $Imn$ , из рассмотрения которой следует, что проницаемость сначала возрастает на участке  $It$  (до точки  $a$  на кривой намагничения), затем падает по ветви  $tn$  (соответственно намагничиванию  $ab'$ ), приближаясь асимптотически к единице в сильных полях.

Посмотрим, чем обусловлено приближение проницаемости к единице. Выше было указано, что  $B = \mu_0 (I + H)$ ; здесь только одно из слагаемых —  $I$  — зависит от степени намагниченности образца. Величина  $I$  может возрастать до определенного предела, называемого намагниченностью насыщения или магнитным насыщением, обозначаемого  $I_s$ . Величина  $I_s$  достигается в определенном для каждого материала поле  $H_s$ . При дальнейшем повышении поля сверх  $H_s$  индукция увеличивается только за счет  $H$ , и кривая намагничивания за точкой  $b_s$  (рис. 2.50) становится прямолинейной. Считая, что намагниченность (и индукция) возрастает в результате постепенного поворота элементарных магнитиков, т. е. магнитных моментов электронов, магнитное насыщение достигается в том случае, когда все элементарные магнитики в металле полностью ориентированы вдоль поля. Из рис. 2.51 следует, что в поле  $H_s$  наступает магнитное насыщение и при дальнейшем увеличении поля на участке  $b'S'$  значение  $I_s = \text{const}$ . Индукция  $B$  на участке  $b_s S$  возрастает прямолинейно за счет слагаемого  $H$ . При очень большом значении  $H$  проницаемость  $\mu = (I_s + H)/H$  стремится к единице, если  $I_s$  мало по срав-



нению с  $H$ . Соответственно восприимчивость  $\chi$  стремится к нулю.

При измерении в очень сильных полях можно заметить, что  $I_s$  незначительно возрастает при увеличении  $H$ . Это возрастание намагниченности (называемое парапроцессом) очень мало, как и в парамагнитных веществах. При измерении намагниченности ферромагнетика влиянием парапроцесса можно пренебречь. Восприимчивость парапроцесса  $\chi_p$  в большинстве случаев очень мала, порядка  $10^{-3}$ — $10^{-4}$ . Только в некоторых сплавах она достигает заметной величины. Эти так называемые инварные сплавы.

Величина  $Ol$  (рис. 2.50) называется начальной проницаемостью  $\mu_a$ , она равняется  $\operatorname{tg}$  угла  $hOg$ , угла касательной в начальной точке кривой намагничивания с осью абсцисс;  $\operatorname{tg}$  угла  $aOg$  равняется максимальной проницаемости  $\mu_{max}$ . Касательная  $Oa$  из всех прямых, соединяющих точки, кривой намагничивания с началом координат, образует наибольший угол с осью абсцисс.

Процессы намагничивания характерны своей необратимостью. Так, если при первоначальном намагничивании стержня поле увеличивается с  $H'$  до  $H_s$  (рис. 2.50), то индукция образца возрастает от  $b'$  до  $b_s$ . При обратном процессе размагничивания уменьшение поля  $H_s$  до  $H'$  влечет за собой падение индукции от  $b_s$  до  $b$ , причем  $b > b'$ . В этом заключается явление магнитного гистерезиса. Участок  $b_s S'$  является безгистерезисным участком кривой намагничивания.

Если в соленоиде (рис. 2.19) ток  $i$  после доведения его до значения, соответствующего  $H_s$  (рис. 2.50), уменьшить до нуля, то индукция не вернется к нулю, а сохранит определенное значение  $O_c$ , называемое остаточной индукцией, или реманенцем. Реманенц, обозначаемый  $B_r$ , является той полезной величиной, которую стремятся сохранить в постоянном магните после его намагничивания. Если после доведения тока  $i_1$  в соленоиде до нуля включить его в обратном направлении ( $i_2$  на рис. 2.49), то полюсы соленоида переменят свои места: слева станет  $N$ , а справа  $S$ . Поле  $H$  будет направлено навстречу индукции образца (пунктирная стрелка снизу). Если теперь увеличивать это поле обратного знака (увеличением  $i_2$ ), то оно будет размагничивать образец. На рис. 2.50 этот процесс соответствует участку  $cd$  на кривой размагничивания. При определенной величине тока  $i_2$  мы получим поле  $Od$ , при котором индукция образца падает до нуля — он будет размагничен. Это поле, обозначаемое  $H_c$ , называется коэрцитивной силой. Она имеет большое значение в технике. При увеличении отрицательного поля  $H$  сверх  $Od$  образец после пол-



## Механические и физические свойства материалов

ного размагничивания снова намагничивается, но уже в противоположном направлении. Его полюсы меняют свои места (на рис. 2.49 сплошная стрелка 2), полюс S становится справа, а N — слева. Индукция  $B$  снова совпадает по направлению с полем  $-H$ . Этот процесс на рис. 2.50 характеризуется участком  $de$ . Индукция в поле  $-H_s$ , равном по абсолютной величине  $+H_s$ , равна индукции  $b_s$ . Разница только в противоположном расположении полюсов образца.

При уменьшении отрицательного поля до нуля и последующем увеличении его до  $+H_s$  индукция изменяет свои значения по кривой  $efgb_s$ . Она понижается до нуля в точке  $g$ , затем меняет свой знак с минуса на плюс.

Кривая  $efgb_s$  симметрична и подобна кривой  $bcde$ ;  $Od = Og$  и  $Of = Os$ . При изменении поля от  $+H_s$  до  $-H_s$  и снова до  $+H_s$  индукция изменяется по замкнутой кривой  $b_s c d e f g b_s$ , которая называется петлей гистерезиса.

Площадь, ограниченная петлей гистерезиса, пропорциональна работе  $Q$ , Дж/м<sup>3</sup>, затрачиваемой на перемагничивание 1 м<sup>3</sup> металла за один цикл:

$$Q = \oint H dB . \quad (2.49)$$

$Q$  называется величиной потерь на гистерезис. По Штейнмецу

$$Q = \eta B^{1.6} , \quad (2.50)$$

где  $B$  — индукция насыщения, соответствующая  $H_s$ ,  $\eta$  — коэффициент Штейнмеца, зависящий от свойств материала.

При перемагничивании железа в переменном магнитном поле, например, в сердечнике трансформатора, потери на гистерезис превращаются в теплоту. Чтобы уменьшить потери на гистерезис, нужно получить наименьшую площадь петли гистерезиса.

Поле  $H \mu_{max}$  соответствующее  $\mu_{max}$ , приблизительно равно коэрцитивной силе. Как видно из рис. 2.50, отрезок  $Og' \approx Od$ . Можно считать, что

$$H \mu_{max} \approx 1,3 H_c \quad (2.51)$$

В поле, в котором идет интенсивное намагничивание, происходит и резкое размагничивание, если знак этого поля изменяется на обратный.

Форма кривой намагничивания и петли гистерезиса зависит как от свойств материала, так и от размеров образца. Если нужно измерить в чистом виде магнитные свойства материала, то



измерения проводят на очень длинном образце, у которого полюсы очень сильно удалены друг от друга (в пределе — на бесконечно большое расстояние), или на кольцеобразном (тороидальном) образце, в котором магнитный поток замкнут и полюсы вообще отсутствуют.

3. Ферромагнетизм в любом ферромагнетике ослабевает с повышением температуры (степень спинового или спин-орбитального упорядочения уменьшается) и исчезает при некоторой температуре  $\Theta_c$  называемой точкой Кюри. Точка Кюри и намагниченность насыщения при  $0\text{ K}$  ( $I_0$ ) различны для разных ферромагнетиков. Однако связь относительных значений намагниченности ( $I_s/I_0$ ) и температуры ( $T/\Theta_c$ ) подчиняется определенной закономерности. При низких температурах (теория Блоха)

$$I_s/I_0 = 1 - aT^{3/2} \quad (2.52)$$

где  $a$  — коэффициент, зависящий от типа решетки и обменной энергии. При высоких температурах (вблизи  $\Theta_c$ ) — из теории Вейсса—

$$I_s/I_0 = \beta \sqrt{1 - T/\Theta_c}, \quad (2.53)$$

где  $\beta = 1,5 \div 2$  (для никеля  $\sqrt{5}$ , для железа  $\sqrt{4,3}$ ). Уравнение (2.52) описывает пологий, уравнение (2.53) — крутой спад  $I_s$  при повышении  $T$  (рис. 2.52).

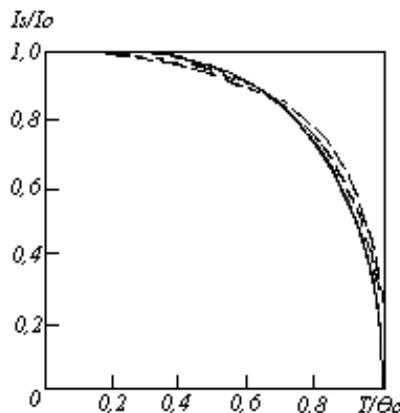


Рис. 2.52 Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности (теоретическая кривая нанесена в виде сплошной линии)



## Механические и физические свойства материалов

Выше  $\theta_c$  ферромагнетик находится в парамагнитном состоянии. Рассмотрим попутно температурную зависимость  $I_s$  ферромагнетиков. На рис. 2.53, *a* показаны возможные формы кривых  $I_s(T)$ .

Сложные зависимости на рис. 2.53, *a*) определяются разнообразием температурной зависимости намагниченности каждой подрешетки. Рост суммарной намагниченности  $I_s$  с температурой можно объяснить тем, что одна из подрешеток при нагревании слабо меняет свою намагниченность, а другая (антипараллельная) — сильно. Если намагниченности обеих подрешеток делаются равными, то суммарная  $I_s=0$ , хотя магнитное упорядочение сохраняется. Соответствующая температура называется температурой компенсации ( $\theta_k$  на рис. 2.53, *a*). Выше  $\theta_N$  (температура Нееля) тело парамагнитно.

Для антиферромагнетиков восприимчивость растет с температурой, достигает максимума при  $\theta_N$  и затем падает, как обычно, в парамагнитном состоянии (рис. 2.53, *б*).

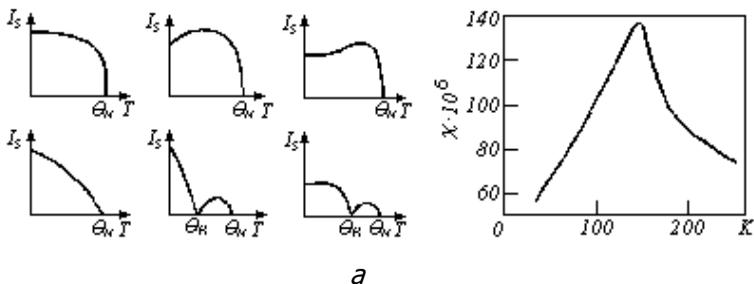


Рис. 2.53 Типы зависимости  $I_s$  от  $T$  для ферромагнетиков (а), типичная зависимость  $\chi$  от  $T$  для антиферромагнетиков (б)

4. Фундаментальной особенностью ферромагнетика является то, что при  $T < \theta_c$  он во всех случаях состоит из областей, намагниченных до насыщения.

Такие области называют доменами, а их размеры и относительное расположение — доменной структурой. Если намагниченность ферромагнитного тела (в частности, кристалла) при  $T < \theta_c$  равна нулю, то это значит, что векторы  $I_s$  доменов, из которых состоит тело, скомпенсированы и векторная сумма равна нулю. На рис. 2.54 приведена доменная структура размагниченного монокристалла.

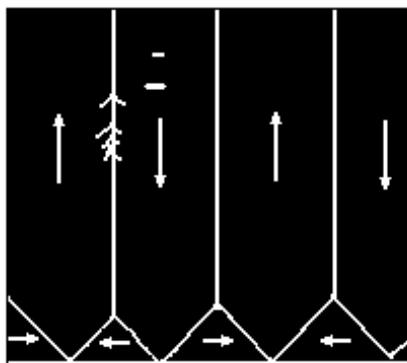


Рис. 2.54 Доменная структура, видимая в плоскости  $\langle 001 \rangle$  монокристалла Fe – 3%Si, полученного методом осаждения ферромагнитной суспензии

Домены (темные) разделены светлыми линиями. Стрелки указывают, что векторы  $/s$  скомпенсированы. Число их, направленных вверх и вниз или вправо и влево (на рисунке внизу), одинаково. Если кристалл очень маленький (порядок  $10 \text{ нм}$ ), то у него ниже точки Кюри намагниченность не равна нулю, так как его разделение на домены энергетически не выгодно из-за наличия поверхностной энергии границ.

Процесс намагничивания в многодоменном теле сводится к поглощению одних доменов другими под влиянием внешнего поля. Строение междоменных границ и связь между доменной структурой и намагничиванием будет рассматриваться далее.

5. При переходе тела из парамагнитного состояния в ферромагнитное в процессе охлаждения изменяется его объем. Объем его может увеличиться ( $\Delta V > 0$ ) и уменьшиться ( $\Delta V < 0$ ) в зависимости от природы тела. При этом меняются линейные размеры. Относительное изменение линейных размеров называется магнитострикцией и обозначается  $\lambda$  ( $=\Delta l / l$ ).

Линейные размеры ферромагнитного тела изменяются также и при его намагничивании при постоянной  $T < \theta_c$ . В этом случае его объем изменяется, как правило, незначительно. Если продольный размер стержня увеличивается, то диаметр его уменьшается, и наоборот, что также зависит от природы тела;  $\lambda$ , связанная с возникновением ферромагнетизма, обозначается  $\lambda_D$  и называется магнитострикцией парапроцесса.  $\lambda$  при намагничивании называется магнитострикцией технического намагничивания. Она достигает максимума при магнитном насыщении ( $\lambda_s$ ).



## Механические и физические свойства материалов

6. Рассмотренные выше магнитные свойства, как и все свойства тел, могут быть структурно чувствительными и структурно нечувствительными. Структурная чувствительность — это зависимость свойства от структуры тела (величина зерна, его ориентировка, наличие двойников и дефектов упаковки, величина и разориентировка блоков, наличие дислокации и точечных дефектов). В наиболее общей форме структурную чувствительность можно определить, как зависимость свойства от дефектов решетки.

Такие свойства, как  $I_s, \theta_c, \lambda_H$  — структурно нечувствительны,  $H_c, \mu, \chi, I_r$  — структурно чувствительны. Первые из упомянутых свойств связаны с наличием или температурным изменением магнитного порядка, вторые — с намагничиванием, т. е. с изменением доменной структуры. Современная теория ферромагнетизма в основном делится соответственно на два раздела — теорию спонтанного магнетизма (магнитного упорядочения) и теорию технического намагничивания (кривая намагничивания, петля гистерезиса).

Необходимо заметить, что как структурно чувствительные, так и структурно нечувствительные свойства зависят от фазового состояния твердого тела (состав и относительное содержание фаз, их атомное упорядочение).

Спонтанный магнетизм рассмотрен выше. Что касается технического намагничивания, то для его описания нужно прежде всего рассмотреть магнитную энергию ферромагнетика и его доменную структуру.

### 3.5. Теория коэрцитивной силы

Явление гистерезиса (остаточная индукция, коэрцитивная сила) обусловлено необратимым намагничиванием. Необратимое намагничивание соответствует крутому подъему кривой намагничивания (участок  $Oab_s$  на рис. 2.50) или крутой части гистерезисной петли, где намагничивание проходит через нуль. Из формулы (2.49) видно, что поле, соответствующее наибольшей проницаемости, приблизительно равно коэрцитивной силе.

Необратимое намагничивание обусловлено смещением междоменной границы, если тело состоит из крупных ферромагнитных кристаллов, непосредственно соприкасающихся друг с другом. Если же тело состоит из мелких однодоменных ферромагнитных частиц, изолированных одна от другой слабомагнитным веществом так, что их магнитное взаимодействие пренебрежимо мало, то необратимое намагничивание обусловлено вращением вектора  $I_s$  каждого изолированного домена.



## Механические и физические свойства материалов

Рассмотрим процесс смещения границы. Коэрцитивная сила приблизительно равна критическому полю  $H_c$ , в котором происходит смещение границы, если она пришла в движение под влиянием более сильного поля  $H_s$ , называемого полем старта.

Теория коэрцитивной силы при наличии неферромагнитных включений (Е. И. Кондорский) основана на допущении, что константа, кристаллической энергии  $K_1 \gg \lambda_3 \sigma$ . Это означает, что на процесс намагничивания преимущественно влияет кристаллическая анизотропия. Из теории следует и экспериментально подтверждается, что при возникновении полей рассеяния возле включений образуется доменная субструктура, так называемая структура «шлейфа» (рис. 2.55). Магнитный поток как бы обходит включение и внутри домена возле включения (на рис. 2.55, *a* — заштрихованный квадрат) образуются малые домены «треугольной» формы. Длинными сторонами треугольника на рис. 2.55, *a* изображены дополнительно возникшие междоменные границы.

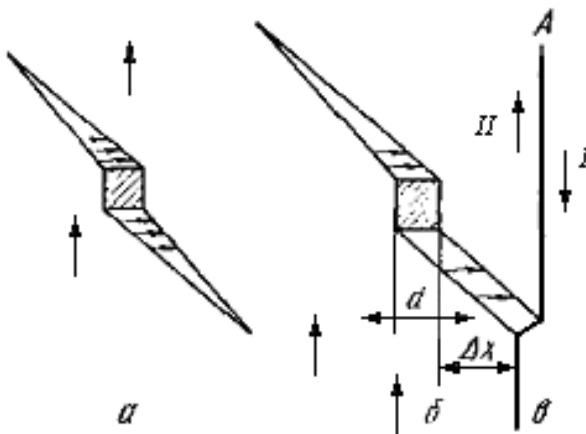


Рис. 2.55 Схема смещения границы при образовании структуры «шлейфа» (по Кондорскому - Неелю)

При росте домена  $I$  за счет домена  $II$ , т. е. при переходе границы  $AB$  (рис. 2.55, б) через включение размером  $d$ , происходит увеличение поверхностной энергии на величину  $\gamma d \Delta x$ , где  $\Delta x$  — смещение границы.

Согласно теории Е. И. Кондорского, для гетерогенных материалов



$$H_c = \frac{\gamma}{2\mu_0 I_s d} a^{2/3} = \frac{K_1 \delta}{2\mu_0 I_s d} a^{2/3}, \quad (2.54)$$

где  $a$  — объемное содержание включений. Принято, что  $\gamma = K_1 \delta$ . Макроскопические поры действуют так же, как и неферромагнитные включения.

Уравнение (2.54) справедливо для  $\delta \ll d$ .

При более точной теории зависимость  $H_c$  от  $\delta/d$  — не монотонная, а проходит через максимум при  $\delta/d = 1$ . Следовательно, по порядку величины  $H_c < K/\mu_0 I_s$ , так как в реальных сплавах  $a$  имеет порядок 0,01—0,1, не более.

В теории напряжений (Е. И. Кондорский), наоборот, принято, что влияют преимущественно внутренние напряжения ( $\sigma_i \lambda_s \gg K_1$ ). В таком случае изменение энергии границы  $d$  ( $F\gamma$ ) =  $F d\gamma$ , где  $F = \text{const}$ . Эта энергия приравнивается энергии намагничивания в объеме  $V = F dx$  ( $F$  — площадь междоменной границы) и

$F d\gamma = F dx H_c \mu_0 I_s$ , а так как  $\gamma = \sigma_i \lambda_s \delta$ , то

$$H_c = \frac{1}{\mu_0 I_s} \frac{d\gamma}{dx} = \frac{\lambda_s \delta}{\mu_0 I_s} \left( \frac{d\sigma_i}{dx} \right). \quad (2.55)$$

Видно, что основное значение имеет градиент напряжений. При линейно напряженном состоянии (рис, 53)

$$H_c \approx \frac{\lambda_s}{2\mu_0 I_s} \Delta\sigma_i \frac{\delta}{l}, \quad (2.56)$$

где принято, что  $d\sigma_i/dx = \Delta\sigma/l$ .

### 3.6. Магнитные свойства металлов и металлических фаз

Структурно чувствительные свойства ( $\mu_r$ ,  $H_c$ ,  $B_r$ ) определяются техническим намагничиванием, а структурно нечувствительные свойства ( $I_s$ ,  $\theta_c$ ) зависят от обменного взаимодействия (спонтанный магнетизм).

Рассмотрим сначала  $I_s$  и  $\theta_c$ . Из  $I_s$  при 0 К можно рассчитать число магнетонов Бора на 1 атом ( $n$ ) ( $n = I_s A / dN\mu_B$ ,  $I_s = I_s$  при 0 К,  $A$  — атомная масса,  $d$  — плотность,  $N$  — число Авогадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора). Расчет дает нецелочисленные значения: для Fe — 2,22, Co — 1,72 и Ni — 0,61. В первом приближении теория исходит из того предположения, что эти значения равны числу неспаренных электронов на 3d-уровне одиночного атома, т. е. для Fe — 4, Co — 3, Ni — 2. Экспериментально такие значения получаются из температурной зависимости парамагнитной восприимчивости Fe, Co и Ni выше точки Кюри, т. е. в отсутствие ферромагнитного



## Механические и физические свойства материалов

(обменного) взаимодействия. Нецелочисленные более низкие значения, получающиеся в ферромагнитном состоянии, объясняются  $s$ - $d$ -обменной теорией С. В. Вонсовского. Для указанных элементов точки Кюри равны 1043 (Fe), 1403 (Co) и 631 K (Ni). Ферромагнитные редкоземельные металлы имеют следующие значения числа магнетонов Бора на 1 атом ( $n$ ) и точки Кюри ( $\theta_c$ ):

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
$n$ .....	7,98	9,77	10,64	11,2	9,9	7,61
$\theta_c$ , K.....	298	219	85	20	20	25

Значения  $n$  для этих  $4f$ -металлов достаточно хорошо совпадают с значениями для одиночных атомов благодаря тому, что недостроенная  $4f$ -оболочка (модель Бора) экранирована оболочками  $5s$ ,  $5p$  и  $6s$ .

Рассмотрим свойства твердых растворов. В твердых растворах на базе ферромагнитного металла наблюдается понижение намагниченности насыщения, если растворен диамагнитный металл.

Из рис. 2.56 видно, что число магнетонов Бора на один атом (величина, пропорциональная намагниченности насыщения при абсолютном нуле) уменьшается пропорционально атомному содержанию примеси, причем это уменьшение тем значительнее, чем больше валентность примеси. Можно предположить, что  $4s$ -электроны Cu, Zn, Al, Si и Sb переходят на недостроенную  $3d$ -полосу никеля и уменьшают его ферромагнитность. В этом предположении расчет показывает, что один атом Cu отдает один  $4s$ -электрон, Zn — 2, Al — 3, Si — 4 и Sb — 5, т. е. каждый атом примеси отдает свои валентные электроны. Влияние Ge количественно такое же, что и Si, так как эти элементы находятся в одной группе (IV B) таблицы Менделеева.

Найденное в никелевых растворах закономерное изменение намагниченности скорее является исключением, чем правилом. В других случаях имеются более сложные зависимости, не поддающиеся в настоящее время расчету. Особенно это относится к растворам парамагнитных (переходных) и ферромагнитных примесей в ферромагнетике. Можно только сказать, что введение парамагнитных и диамагнитных примесей понижает  $I_s$ .



## Механические и физические свойства материалов

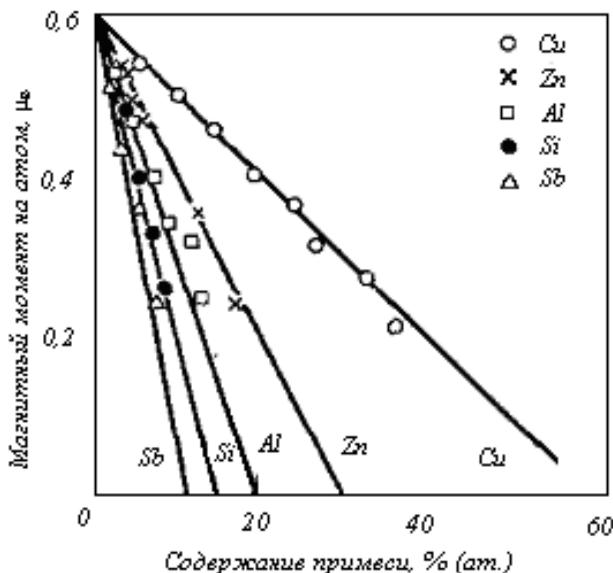
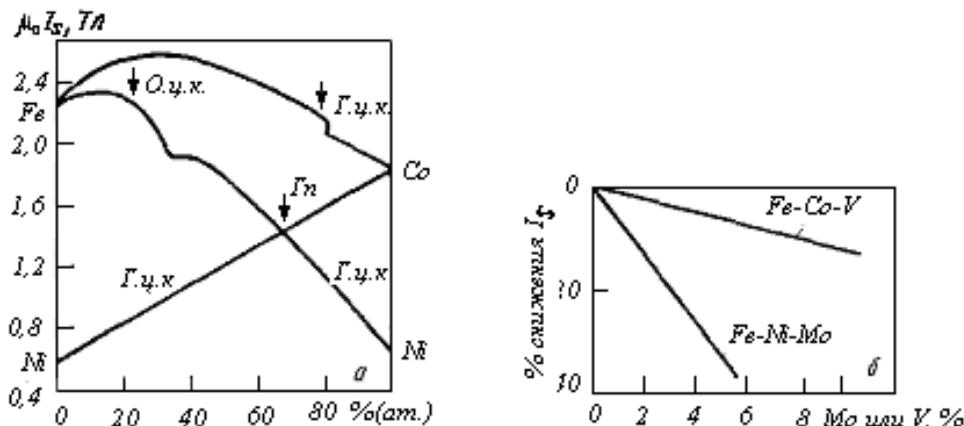


Рис. 2.56 Зависимость числа магнетонов Бора на атом от степени легированности никеля

Исключение составляют Ni—Mn, Fe—Ir, Fe—Rh и Fe—Pt - растворы, в которых при небольшом содержании второго компонента  $I_s$  растет. В Ni—Pd-растворах  $I_s$  не меняется до концентрации 25 % (ат.) Pd. Эти случаи объясняются тем, что растворенное вещество является сильно парамагнитным переходным металлом. Такие металлы с недостроенными  $d$ -уровнями являются как бы потенциальными ферромагнетиками. Действительно, в ряде случаев твердые растворы, содержащие эти металлы и другие неферромагнитные элементы (чаще всего простые металлы или неметаллы), ферромагнитны.

Известны ферромагнетики на базе антиферромагнитных компонентов: марганца с As, Bi, B, C, H, N, P, S, Sb, Sn, O, Pt; Си и Al; Cu и Sn, Ag и Al, а также хрома с Te, Pt, O, S.

На рис. 2.57,а показано, что в Ni—Co и Fe—Ni твердых растворах величина  $I_s$  монотонно меняется с концентрацией. В Fe—Co - сплавах имеется максимум при содержании 30 % (ат.) Co. Только в этой системе имеются промышленные сплавы с большей намагниченностью, чем таковая чистого железа (гиперко — 35% Co и пермендюр — 50% Co).



а)

б)

Рис.2.57 Изменение намагниченности сплавов Fe-Ni, Fe-Co и Co-Ni от состава и легированности третьим компонентом: а-бинарные сплавы (при 0 К); б-трояные сплавы

Если при растворении простых металлов на величину  $n$  влияет число  $s$ -электронов на 1 атом, то при растворении переходных металлов влияние оказывает сумма  $s + d$ -электронов на 1 атом ( $e_{s+d}$ ) растворенного вещества. Из рис. 2.58 видно, что это влияние немонотонно в системах Fe—Co и Ni—Mn.

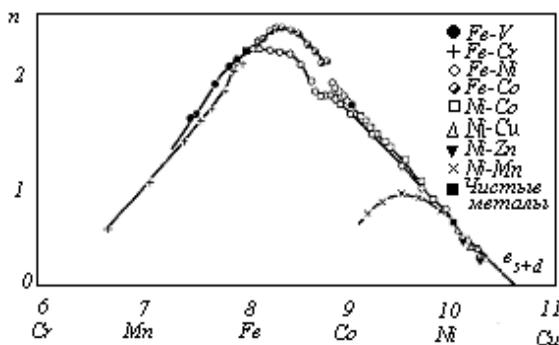


Рис. 2.58 Зависимость числа магнетонов Бора на атом от концентрации  $s+d$ -электронов в двойных твердых растворах переходных металлов



При образовании твердых растворов ферромагнитных редкоземельных металлов магнитные моменты, как правило, изменяются аддитивно

Рассмотрим, каково влияние упорядочения (образования сверхструктуры) твердого раствора на его ферромагнитные свойства. На рис. 2.59,а приведена зависимость магнитного насыщения Ni—Mn-растворов от содержания марганца. Кривая 2, соответствующая закаленным сплавам с неупорядоченным (статистически случайным) расположением атомов, показывает, что по мере повышения содержания марганца намагниченность насыщения (после незначительного подъема до 10% Mn) непрерывно понижается и сплав, содержащий 25% Mn, уже неферромагнитен. Отжиг при 450 °С, приводящий к упорядочению раствора (кривая 7), заметно увеличивает магнитное насыщение в сплавах, содержащих больше 17% (ат.) Mn. В области концентрации от 24 до 34% (ат.) Mn отжиг превращает неферромагнитные сплавы в ферромагнитные. При концентрации (около 25%), соответствующей Ni<sub>3</sub>Mn, намагниченность насыщения максимальна, она даже выше, чем у чистого никеля.

Если сплав состава Ni<sub>3</sub>Mn в состоянии упорядочения подвергнуть пластической деформации (рис. 2.59,б, кривая 1), то магнитное насыщение понижается тем более значительно, чем больше степень обжатия; это объясняется тем, что при наклепе происходит нарушение порядка в расположении атомов. Кривая 2 (рис. 2.59,б) соответствует сплавам, предварительно закаленным на неупорядоченный твердый раствор. В этом случае магнитное насыщение при наклепе почти не меняется.

В сплаве состава Ni<sub>3</sub>Fe упорядочение повышает намагниченность насыщения на 11%, что видно из сравнения отожженного и деформированного образцов с большим обжатием. После закалки предварительно отожженного образца его  $I_s$  падает на 6%, так как закалкой не удается полностью помешать упорядочению.

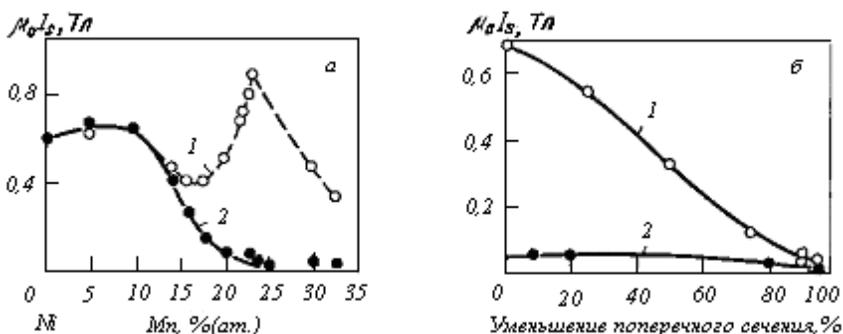


Рис. 2.59 Зависимость  $\mu_0 I_s$  никельмарганцевых сплавов от состава и упорядочения (а) и влияние на  $\mu_0 I_s$  холодной деформации (б)

По-видимому, спонтанная намагниченность изменяется вместе с атомным упорядочением на близких расстояниях. Намагниченность насыщения не во всех сплавах возрастает с упорядочением. Так, в сплаве состава CoPt она непрерывно уменьшается при увеличении степени порядка. В настоящее время не установлена причина изменения  $I_s$  при упорядочении — увеличение ли расстояний между одноименными атомами, или изменение характера связи (обмен  $s$ — $d$ -электронов), или то и другое одновременно.

В связи с тем, что при упорядочении меняются константы  $K$  и  $A_s$ , термическую обработку сплавов с высокой проницаемостью типа пермаллой нужно производить с учетом образующейся атомной структуры.

Теория локализованных электронов Гейзенберга—Блоха—Вонсовского позволяет рассчитать точку Кюри двухкомпонентных неупорядоченных твердых растворов в зависимости от содержания компонентов и обменных интегралов взаимодействия атомов. Для твердых растворов на основе никеля теоретические (полученные расчётом) и экспериментальные значения хорошо совпадают. То же самое наблюдается для сплавов на основе Fe.

Точка Кюри ферромагнетиков почти всегда понижается при растворении в них неферромагнитных компонентов. Исключение составляют твердые растворы Fe—V и Ni—W. В них при увеличении содержания V или W точка Кюри сначала повышается, достигает максимального значения и затем падает.



### Механические и физические свойства материалов

В тройных сплавах дело обстоит сложнее (см. рис. 2.57, б). Так, введение V в сплав 50% Fe—Co очень мало изменяет  $\lambda_s$ , а введение Mo в сплав 75% Ni—Fe изменяет  $\lambda_s$  весьма значительно.

Намагниченность насыщения твердых растворов, как и чистых металлов, не является структурно чувствительным свойством и практически не зависит от наклепа (в отсутствии упорядочения), величины зерна, кристаллической ориентировки и т. д.

Константы анизотропии и магнитострикции  $K$  и  $\lambda_s$  также можно считать структурно нечувствительными свойствами.  $K$  и  $\lambda_s$  зависят от состава ферромагнитного твердого раствора, хотя указать на какие-либо общие закономерности этой зависимости в настоящее время не представляется возможным. В большинстве случаев  $K$  уменьшается с увеличением легированности.

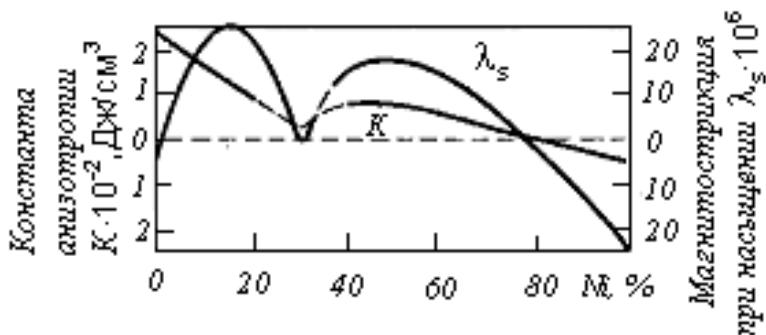


Рис. 2.60 Зависимость константы анизотропии и магнитострикции насыщения от состава Fe-Ni сплавов

На рис. 2.60 показано изменение  $\lambda_s$  и  $K$  с составом в сплавах Fe—Ni. При нагревании  $K$  и  $\lambda_s$  понижаются и в точке Кюри достигают нулевой величины.

Обнаружено, что небольшие количества примесей, растворяясь путем внедрения в сплавах Fe—Co, очень сильно влияют на их магнитострикцию. Этот неожиданный результат нуждается в теоретическом объяснении.

Рассмотрим структурно чувствительные свойства.



## Механические и физические свойства материалов

Магнитная проницаемость в средних и сильных полях понижается при нагреве и в точке  $\theta_c$  падает до нуля. Проницаемость в слабых полях и особенно начальная проницаемость при нагреве возрастают и в точке  $\theta_c$  резко падают до нуля. Зависимость от температуры магнитной проницаемости железа в поле 24 и 320 А/м приведена на рис. 2.61, а.

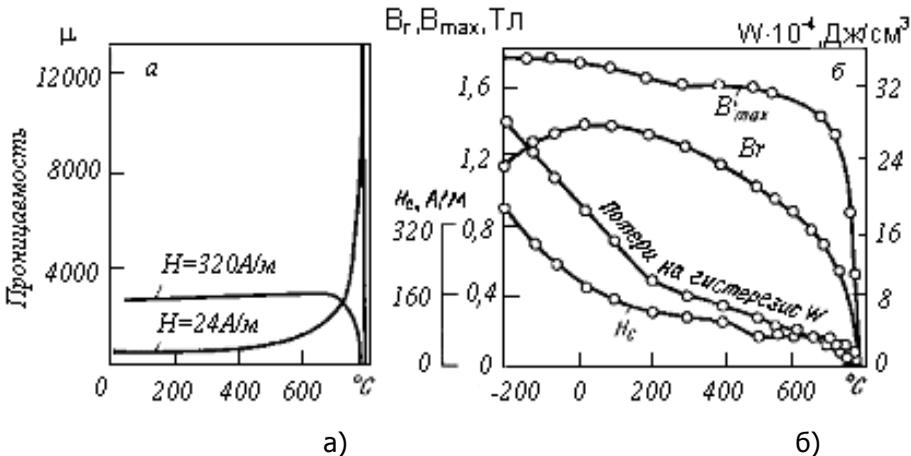


Рис. 2.61 Температурная зависимость проницаемости (а),  $B_{\text{max}}$ ,  $B_r$ ,  $H_c$  и потерь на гистерезис (б)

Повышение проницаемости в слабых полях обусловлено падением при нагреве  $K$  и  $\lambda_s$  (процесс смещения доменной стенки облегчается), в больших полях  $\mu$  (следовательно  $B$ ) понижается из-за того, что при нагреве падает индукция насыщения. Температурная зависимость индукции насыщения, остаточной индукции, потерь на гистерезис и коэрцитивной силы железа показана на рис. 2.61, б. Все эти величины при нагреве уменьшаются, падая до нуля в точке Кюри. Лишь остаточная индукция при нагреве от  $-200$  до  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  возрастает, а затем падает.

Как известно, пластическая холодная деформация (ниже температуры рекристаллизации) вызывает искажения пространственной решетки. Внутренние напряжения, обусловленные искажением решетки, затрудняют процессы намагничивания и размагничивания железа и прочих ферромагнитных металлов. Магнитная проницаемость при наклепе понижается, и тем значительнее, чем больше степень обжатия; коэрцитивная сила, наоборот, возрастает с повышением степени обжатия.

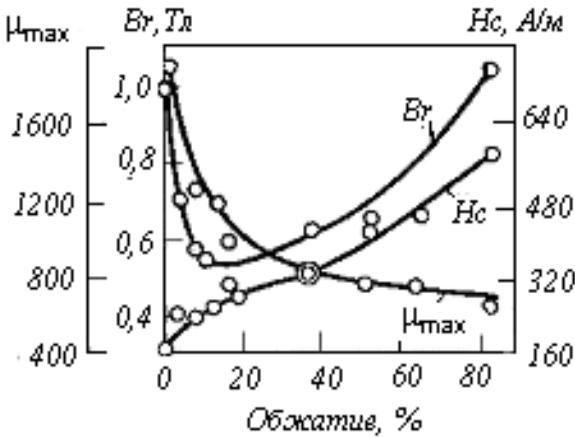


Рис. 2.62 Зависимость магнитных свойств от степени обжатия при наклепе

На рис. 2.62 показаны соответствующие зависимости  $H_c$  и  $\mu_{max}$ , полученные при испытании железной проволоки с 0,07% С. Различные степени обжатия получали путем холодной протяжки отожженных проволок диаметром 4,1 — 9,7 мм на один и тот же размер 4,0 мм. Ввиду того, что проницаемость зависит от напряженности поля и меняется на всем протяжении кривой намагничивания, для характеристики материалов обычно берут либо начальную проницаемость  $\mu_n$ , либо максимальную  $\mu_{max}$ . Потери на гистерезис, так же как и  $H_c$  при наклепе возрастают (на рис. 2.62 не показано). Остаточная индукция ведет себя несколько своеобразно. При критической степени обжатия (около 5—8%) она резко падает, а при дальнейшем увеличении наклепа постепенно возрастает.

Отжиг, вызывающий рекристаллизацию, действует противоположно наклепу. Рекристаллизационный отжиг повышает проницаемость и понижает коэрцитивную силу и потери на гистерезис, приводя значения этих свойств приблизительно к исходным величинам, которые имели место до наклепа. Изменения начинаются уже при температурах, лежащих ниже температуры рекристаллизации (для железа 520 °С), что обусловлено процессом возврата, идущим при этих температурах. При полной рекристаллизации остаточная индукция также возвращается к исходному состоянию.

В том же направлении, что и наклеп, влияет на магнитные свойства железа измельчение зерна (увеличение зернограницной поверхности). Чем мельче зерно феррита, тем больше коэрцитив-



## Механические и физические свойства материалов

ная сила и потери на гистерезис и тем меньше магнитная проницаемость. Это объясняется тем обстоятельством, что границы зерен также являются фактором, препятствующим распространению намагничивания. По границам зерен, на стыке двух различно ориентированных кристаллитов, имеется искажение пространственной решетки.

При увеличении размера зерна очень чистого железа от 0,1 до 11 мм  $\mu_{max}$  возрастает от 4090 до 8050.

Аллотропическое превращение железа, вызывая напряжения, обусловленные объемным эффектом превращения, повышает  $H_c$  и понижает проницаемость. Поэтому для уменьшения  $H_c$  железо полезно отжигать дважды:

1) нагревая выше точки  $A_{c3}$  для выращивания зерна и 2) несколько ниже  $A_{c3}$  для снятия напряжений аллотропического превращения.

В твердых растворах внедрения коэрцитивная сила растет вместе с содержанием растворенной примеси (рис. 2.63), причем в значительной степени при малых концентрациях. Поэтому сплавы с высокой проницаемостью нужно всемерно очищать от примесей, растворенных путем внедрения, в первую очередь от углерода, кислорода и азота. Наоборот, для получения высокой коэрцитивной силы сталь, например, нужно закаливать на мартенсит, т. е. получать сильно пересыщенный твердый раствор внедрения на базе  $\alpha$ -железа.

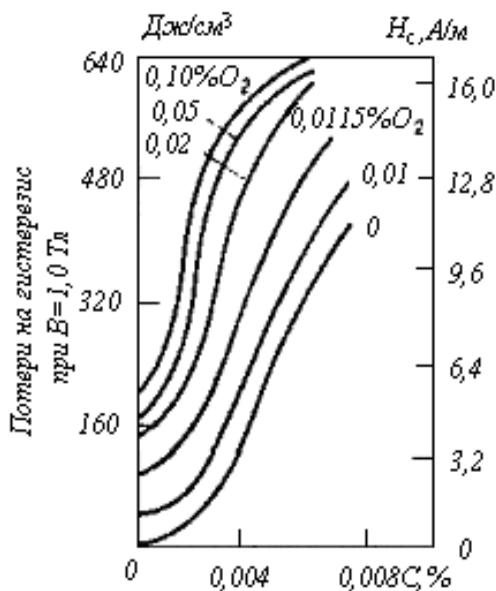


Рис. 2.63 Влияние углерода и кислорода на коэрцитивную силу и потери на гистерезис железа

Что касается влияния наклепа на ферромагнитные свойства неупорядоченных твердых растворов, то оно в основном такое же, как и для чистых металлов.

Остаточная индукция понижается при получении пересыщенного твердого раствора путем переохлаждения закалкой высокотемпературного раствора.

Этим обстоятельством, а также падением  $B_r$  при деформации с небольшим обжатием (см. рис. 2.62) пользуются для получения изопермов, т. е. материалов с малыми  $H_c$  и  $B_r$  с узкой наклонной гистерезисной петлей. Изопермы характеризуются постоянством проницаемости в слабых и сильных полях и ее обратимостью при намагничивании и размагничивании.

На рис. 2.62 показана зависимость магнитного насыщения и коэрцитивной силы сплава  $Ni_3Mn$  от температуры нагрева; путем длительного отжига структура сплава была предварительно приведена в состояние упорядочения, затем производились нагревы на все повышающиеся температуры с последующим охлаждением в воде для фиксации высокотемпературных состояний.

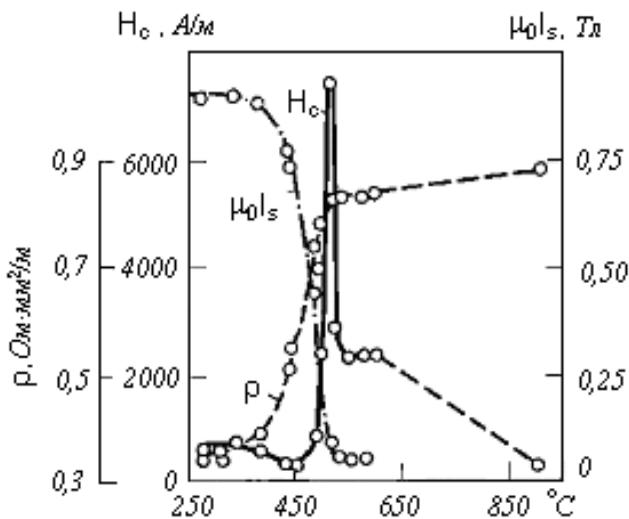


Рис. 2.64 Изменение свойств сплава  $Ni_3Mn$  при переходе от упорядоченного состояния к неупорядоченному

Кривые на рис. 2.64 показывают, что полный переход сплава в неупорядоченное состояние наступает при  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Этому структурному превращению сопутствует падение магнитного насыщения. Коэрцитивная сила сравнительно невелика как при упорядоченном, так и неупорядоченном состоянии сплава. Максимальное значение коэрцитивной силы получается в переходной зоне, где можно предполагать сосуществование участков кристаллической решетки — как упорядоченных, так и неупорядоченных. По-видимому, в этой температурной области искажения решетки и связанные с ними напряжения достигают значительной величины.

Рассмотрим свойства промежуточных фаз, в частности, постоянного состава, так называемых химических соединений.

Согласно эмпирическому правилу, химические соединения ферромагнетиков с парамагнитными и диамагнитными металлами и промежуточные фазы с достаточно выраженной химической связью (с большой теплотой образования) парамагнитны. Таковы соединения  $Fe_7Mo_6$ ,  $FeZn_7$ ,  $Fe_3Au$ ,  $Fe_3W_2$ ,  $FeSb_2$  и др., а также  $\beta$ -фазы  $NiAl$  и  $CoAl$  и др.

Интересно взаимодействие переходных металлов, образующих  $\sigma$ -фазы. Установлено, что  $\sigma$ -фазы, состоящие из двух или



## Механические и физические свойства материалов

трех металлов первого длинного периода, ферромагнитны при низких температурах. Из рис. 2.65 следует, что точка Кюри возрастает вместе с расчетным магнитным моментом на один атом (в магнетонах Бора). Магнитный момент рассчитан авторами по сумме магнетонов Бора, вносимых каждым атомом. Для железа, кобальта и никеля взяты экспериментальные значения 2,218; 1,715 и 0,604 соответственно, а для ванадия, хрома и марганца, согласно теории Полинга, 0; 0,22 и 1,22 магнетона Бора. Для молибдена было принято значение 0,22.

Низкая точка Кюри свидетельствует об уменьшении обменной энергии при химическом взаимодействии компонентов. Например, переохлажденный  $\alpha$ -раствор Fe—Cr, содержащий 50 % (ат.) хрома, должен иметь точку Кюри около 650 K (интерполяция), а при образовании  $\sigma$ -фазы такого же состава  $\theta_c = 163$  K.

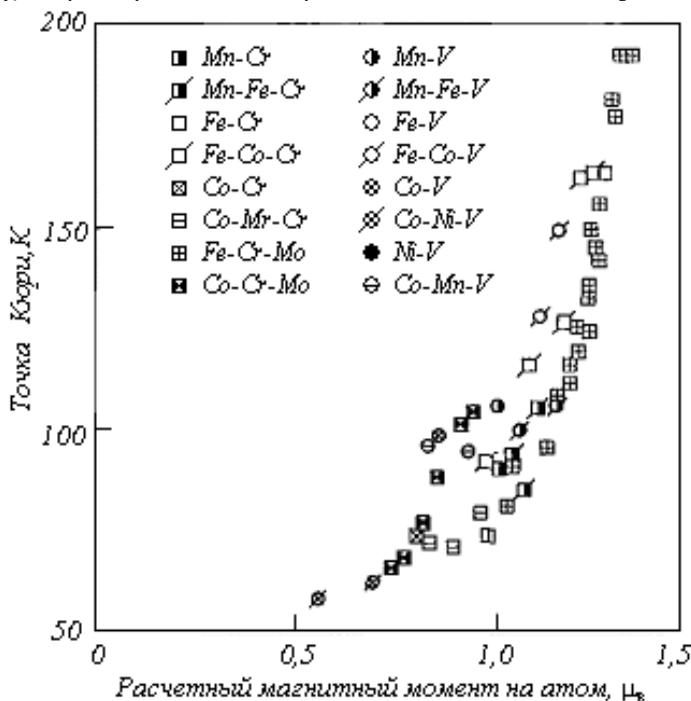


Рис. 2.65 Точка Кюри  $\sigma$ -фаз

Соединения ферромагнетиков с неметаллами —FeSi<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS и др. —ферримагнитны, карбид Fe<sub>3</sub>C и нитрид Fe<sub>4</sub>N —ферромагнитны.

Практическое значение соединений 3d- (Fe, Co, Ni) и 4f-металлов (РЗМ) привело к их детальному исследованию. Эти со-



единения обозначаются —  $RCo_5$ ,  $R_2Co_{17}$ ,  $R_2Co_7$  и т. п., где  $R$  — это РЗМ. Такие соединения имеют гексагональную или ромбоэдрическую решетку. Эта решетка состоит из двух подрешеток, как обычно при наличии атомного упорядочения. В одной из подрешеток расположены атомы  $3d$ -металлов, в другой — РЗМ. Каждая подрешетка имеет свой суммарный магнитный момент, и взаимодействие намагниченностей подрешеток определяет магнитные свойства соединения в целом.

Рассмотрим свойства соединений  $RCo_5$ , некоторые из которых являются основой постоянных магнитов. Для атомов тяжелых РЗМ (с атомным номером большим, чем у Gd) полный момент количества движения  $J = L + S$ , где  $L$  — суммарный орбитальный момент атома, а  $S$  — спиновый. Моменты  $S$  и  $L$  параллельны друг другу, но суммарный момент  $J$  антипараллелен пятикратному моменту (спину, так как орбитальный заморожен) кобальта. В результате получается вычитание моментов, т. е. ферримагнетизм (две подрешетки, Co и РЗМ), а также точка компенсации. То же получается и в  $GdCo_5$  (для гадолиния  $J = S$ ). Например, для тербия  $J = 9,3$  магнетонов Бора, для  $5Co$   $J = 1,72 \times 5 = 8,6$  и, следовательно, для  $TbCo_5$   $J = 8,6 - 9,3 = -0,7$  магнетонов Бора, что почти точно совпадает с экспериментальными результатами. Для Tm  $J = 7$ , следовательно, для  $TmCo_5$   $J = 8,6 - 7,0 = 1,6$  магнетонов Бора. На рис. 2.66 расчетные данные приведены в виде сплошной линии, идущей вниз, экспериментальные данные — точками. В соединениях  $Co_5R$  с РЗМ, атомный номер которых меньше, чем у Gd, спиновые и орбитальные моменты  $4f$ -электронов антипараллельные ( $J = L - S$ ), но результирующий момент связан с моментом Co ферромагнитны. На рис. 2.66 сплошная линия, идущая вверх, — это результат расчета, а точки (Sm, Pr, Nd) — экспериментальные значения числа магнетонов Бора на одну формульную единицу  $SmCo_5$ ,  $PrCo_5$  и  $NdCo_5$ . Эксперименты и расчеты дают хорошее совпадение. Соединение  $YCo_5$  (на оси ординат рис. 2.66) имеет момент пяти атомов Co, так как Y не содержит  $4f$ -электронов.

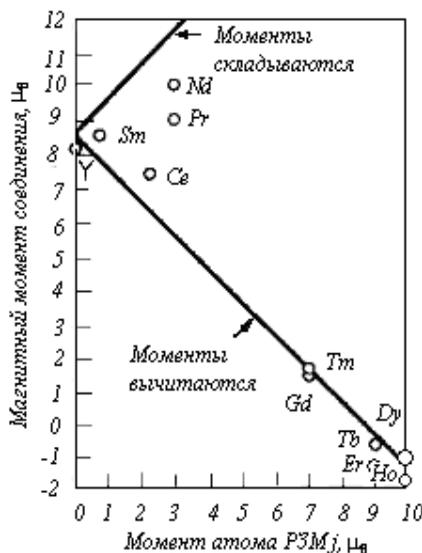


Рис. 2.66 Зависимость магнитных моментов соединений  $\text{Co}_5\text{R}$  от полного момента  $\text{R}3\text{M } J$

Для расчета магнитных моментов фаз Лавеса типа  $\text{RAl}_2$  принимаются, что спиновый момент  $s$  неспаренных  $4f$ -электронов редкоземельного металла поляризует спины  $6s$ -электронов проводимости, и в решетке спины ионов РЗМ и проводимости образуют антиферромагнитный порядок. Величина и знак поляризации электронов проводимости в фазах  $\text{RAl}_2$  были определены экспериментально методами ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса. На рис. 2.67 сопоставлены теоретические (линии) и экспериментальные (точки) значения магнитных моментов этих фаз. Более низкие значения по сравнению с расчетными, возможно, получились из-за того, что намагниченность измерялась в поле  $1\,400\,000\text{ А/м}$ , в котором не достигалось магнитное насыщение.

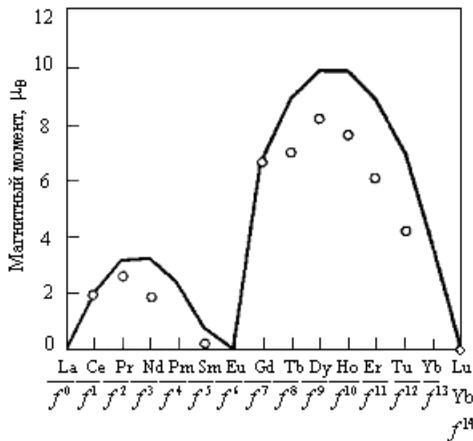


Рис. 2.67 Магнитный момент на одну формульную единицу  $RAl_2$  для всего ряда РЗМ ( $T = 1,4 \text{ K}$ ). Ионы РЗМ:  $3^+$

### 3.7. Свойства гетерогенных сплавов

В гетерогенных сплавах величина намагниченности насыщения как свойства структурно нечувствительного аддитивно складывается из соответствующих величин для фаз, составляющих сплав. Поэтому величиной  $I_s$  пользуются для количественного фазового анализа

$$I_s V = I_s' V' + I_s'' V'' + \dots, \quad (2.57)$$

где  $V, V', V'', \dots$  — объемы сплава и фаз, составляющих сплав;  $I_s, I_s', I_s''$  и т. д. — соответствующие намагниченности насыщения.

Точка Кюри зависит только от состава ферромагнитной фазы и не зависит от состава сплава, находящегося в определенной гетерогенной области диаграммы фазового равновесия, если это равновесие при нагреве достигается. При наличии в сплаве нескольких ферромагнитных фаз число точек Кюри равно числу этих фаз.

Температурная зависимость  $I_s$  гетерогенного сплава складывается из соответствующих зависимостей для каждой фазы.

Предположим, что сплав состоит из двух ферромагнитных фаз, причем каждая из них имеет свою точку Кюри  $\theta_1$  и  $\theta_2$  и намагниченность насыщения при  $0 \text{ K}$   $I_1$  и  $I_2$  (рис. 2.68). Экстраполируя правый уступ кривой к абсолютному нулю, можно найти значение той части намагниченности, которая обусловлена наличием фазы с точкой Кюри  $\theta_2$ , причем отрезок  $I_2$  пропорцио-



## Механические и физические свойства материалов

нален  $V_2 I_2$ , где  $V_2$  — объем этой фазы. Суммарное значение  $i_1 + i_2$  при  $0\text{ К}$  пропорционально сумме  $V_2 I_2 + V_1 I_1$ , в которой второе слагаемое относится к фазе с точкой Кюри  $\theta_1$ . Отношение  $i_1 : i_2 = V_2 I_2 : V_1 I_1$ . Зная  $i_1$  и  $i_2$ , беря из эксперимента  $i_1' : i_2'$ , можно вычислить количество каждой фазы ( $V_1 + V_2 = 100\%$ ). В ряде случаев можно довольствоваться вместо  $i_1 : i_2$  отношением  $i_1' : i_2'$  при комнатной температуре (рис. 2.68).

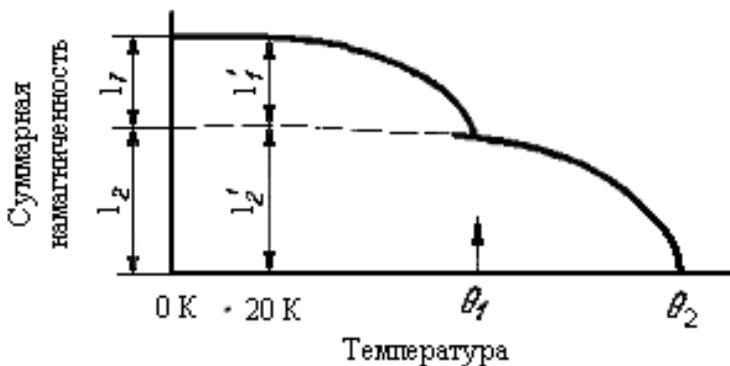


Рис. 2.68 Температурная зависимость намагниченности сплава, состоящего из двух ферромагнитных фаз

Сталь и белый чугун, например, состоят из двух ферромагнитных фаз: феррита и цементита. Описанные соотношения использованы для экспериментального определения глубины отбела серого чугуна.

Магнитострикция сплава  $\lambda_s$  также аддитивно складывается из соответствующих величин фаз, составляющих сплав.

Что касается структурно чувствительных свойств — прежде всего коэрцитивной силы — гетерогенных сплавов, то они зависят от величины и градиента напряжений, дисперсности фаз, изолированности ферромагнитных кристаллов и других факторов, влияние которых было рассмотрено выше.

### 3.8. Исследование фазовых и структурных превращений ферромагнитных сплавов

#### 3.8.1. Изучение диаграмм фазового равновесия

Пользуясь величиной намагниченности насыщения  $j_s$  (выражение (2.46) может быть записано как  $B = \mu_0 H + j$ , где  $j = \mu_0 I$ , выраженное в



## Механические и физические свойства материалов

тэслах, - значение вектора интенсивности намагниченности или внутренняя индукция;  $j_s$  – внутренняя индукция насыщения) можно установить на диаграмме равновесия границу гомогенной  $\alpha$ -области, за пределами которой появляется новая парамагнитная фаза. На рис. 2.69 приведена зависимость величины  $j_s = \mu_0 I_s$  от содержания вольфрама в бинарной системе Fe—W. Кривая постепенно понижается до 6% W, после чего это понижение идет более круто. Из этого хода кривой можно заключить, что падение  $j_s$  до содержания 6% W происходит в результате замещения атомов железа в пространственной решетке  $\alpha$ -раствора атомами парамагнитного вещества. При концентрациях выше 6% W появляется парамагнитная фаза  $Fe_3W_2$ , образующая гетерогенную смесь с  $\alpha$ -раствором предельной концентрации (6% W). Ввиду того, что при появлении  $Fe_3W_2$  на его образование расходуется железо, которое в этой фазе исчезает как ферромагнетик, магнитное насыщение падает круче. Конечно, диаграмму состояния нельзя построить на основе какого-либо одного метода, в частности магнитного, однако при комплексном исследовании системы магнитное насыщение дает количественную оценку границ той или иной области. В данном случае были взяты образцы Fe—W-сплава в отожженном (равновесном при комнатной температуре) состоянии. Перелом на кривой  $j_s$  при 6% W указывает на то, что эта концентрация является пределом растворимости вольфрама в  $\alpha$ -железе при комнатной температуре. Если нагреть эти образцы до более высокой температуры  $T$  и зафиксировать равновесное состояние, соответствующее этой температуре, путем закалки, то на основе построения кривой  $j_s$  в функции состава можно точно определить предельную концентрацию  $\alpha$ -раствора при температуре  $T$ . Очевидно, чем выше температура, тем правее, т. е. при более высоком содержании вольфрама, будет лежать перелом на кривой  $j_s$ .

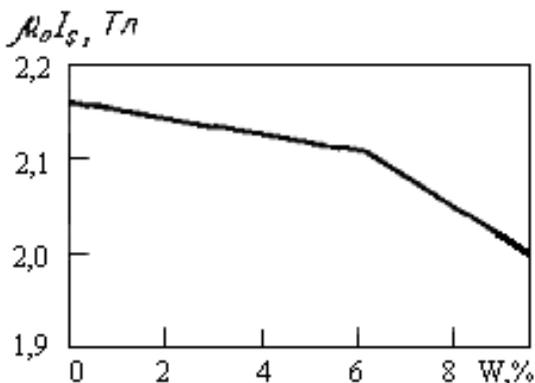


Рис. 2.69 Намагниченность насыщения ( $\mu_0 I_s$ ) Fe-W сплавов (Штеблейн)

Кроме намагниченности насыщения, при построении диаграмм равновесия хорошим показателем является коэрцитивная сила. По ее изменению в функции состава можно с большой степенью достоверности установить границу гомогенной области твердого раствора на базе  $\alpha$ -железа.

Как уже говорилось, коэрцитивная сила практически не зависит от концентрации твердого раствора замещения, если  $K$  и  $\lambda_s$  изменяются незначительно. Она резко возрастает при появлении второй фазы, которая распределяется между кристаллами основной ферромагнитной фазы. На рис. 2.70, а показана зависимость  $H_c$  от содержания молибдена в отожженных сплавах Fe-Mo. Как видно, приблизительно до концентрации 7.5% Mo  $H_c$  не меняется, что свидетельствует о наличии непрерывного ряда твердых растворов Mo в  $\alpha$ -железе до этой концентрации. При содержании выше 7.5% наряду  $\alpha$ -раствором появляется избыточная фаза  $Fe_7Mo_6$  и образуются сплавы, лежащие в гетерогенной области.

В связи с этим заметно возрастает  $H_c$ . При этом чем больше избыточной фазы  $Fe_7Mo_6$ , тем выше  $H_c$ .

Кривая / на рис. 2.70, б относится к серии медленно охлажденных (отожженных) сплавов. В этих условиях  $Fe_7Mo_6$  выделяется в виде крупных частиц, и, тем не менее, наблюдается заметное возрастание  $H_c$ .

Можно было бы обработкой на дисперсионное твердение



## Механические и физические свойства материалов

добиться значительного возрастания  $H_c$  у сплавов Fe—Mo, содержащих больше 7,5% Mo. Это еще отчетливее подчеркнуло бы предел растворимости Mo в  $\alpha$ -железе. Существенным здесь, как уже говорилось, является то, что в сплавах, содержащих до 7,5% Mo, термической обработкой нельзя вызвать повышение  $H_c$ .

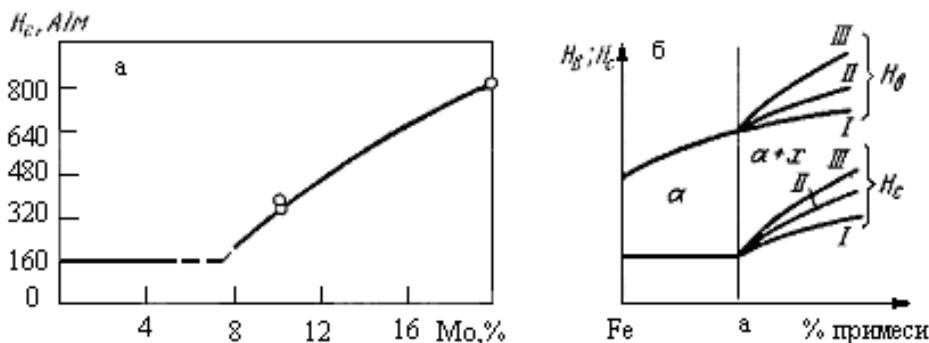


Рис. 2.70 Зависимость  $H_c$  от состава Fe-Mo сплавов (а) и схема изменения  $H_c$  и  $H_B$  в гомогенных и гетерогенных сплавах (б)

В некоторых случаях наблюдается параллелизм в изменении твердости и коэрцитивной силы. На рис. 2.70, б показана схема изменения твердости  $H_B$  и коэрцитивной силы  $H_c$  в зависимости от состава сплавов в системе с ограниченной растворимостью. Точкой *a* на оси абсцисс обозначена предельная концентрация однородного твердого  $\alpha$ -раствора. Правее концентрации *a* расположена область гетерогенных смесей  $\alpha + \chi$ , а левее—гомогенная область.

По мере увеличения содержания примеси, правее точки *a*, т. е. при возрастании количества второй фазы  $\chi$  в гетерогенной смеси, растет как коэрцитивная сила, так и твердость. Кривые I, II и III показывают, что  $H_c$  и  $H_B$  могут возрастать с различной интенсивностью в зависимости от степени дисперсности фазы  $\chi$ . Кривые I соответствуют в данном случае наибольшей коалесценции, а кривые III — наибольшей дисперсности.

Существенно в этом сопоставлении то, что твердость растет при увеличении концентрации и в гомогенной области  $\alpha$ , в то время как  $H_c$  остается постоянной до появления фазы  $\chi$ . В отожженных гетерогенных сплавах по твердости (кривая I) нельзя заметить перелома, соответствующего точке *a*. В этом случае коэрцитивная сила дает более резкие изменения, так как ее вели-



чина в  $\alpha$ -области не меняется.

В случае гетерогенных смесей значения  $H_B$  и  $H_C$  ведут себя аналогично – они возрастают с увеличением количества и степени дисперсности включений. То же относится и к искажениям пространственной решетки, возникающим при наклепе и закалке:  $H_B$  и  $H_C$  возрастают вместе с повышением степени наклепа. Что касается гомогенных  $\alpha$ -сплавов, то здесь  $H_B$  и  $H_C$  по своему поведению резко расходятся.

Описанный выше метод определения границ гомогенной  $\alpha$ -области по изменению коэрцитивной силы позволяет проследить за линией ограниченной растворимости на всем ее протяжении.

Для этого нужны бинарные сплавы различных концентраций исследовать на коэрцитивную силу после закалки от различных температур и наносить  $H_C$  в зависимости от состава (как на рис.2.70,а) для каждой температуры закалки. На каждой кривой, соответствующей определенной температуре закалки, в этом случае обозначится переломная точка, в которой начинается возрастание  $H_C$ . Концентрация, соответствующая этой точке, будет отвечать предельной растворимости второго компонента в  $\alpha$ -железе при данной температуре. По переломным точкам можно нанести кривую ограниченной растворимости в координатах концентрация – температура.

Следующим магнитным методом изучения диаграммы равновесия является определение точки Кюри сплавов и зависимости  $j_s$  (Т).

На рис. 2.71 приведена схематическая кривая  $j_s$  в зависимости от температуры для стали с содержанием 0,3%С. До 770°С сталь парамагнитна; при 770°С она становится ферромагнитной. Причем  $j_s$  резко возрастает, так как при 770°С в стали около 40% феррита (остальное - аустенит); при охлаждении до 720°С  $j_s$  заметно растет из-за постепенного выпадения кристаллов  $\alpha$ -железа; при 720°С  $j_s$  снова резко возрастает. Так как весь аустенит состава 0,8%С при постоянной температуре переходит в перлит. До 210°С наблюдается незначительный подъем магнитного насыщения, а заметное возрастание при 210°С обусловлено переходом в ферромагнитное состояние  $Fe_3C$ , содержащегося в перлитной составляющей.

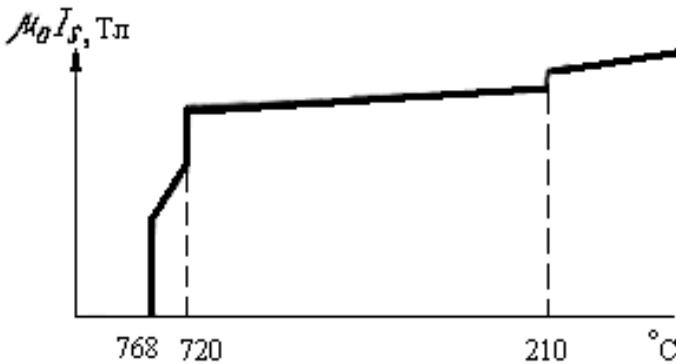


Рис. 2.71 Схема изменения внутренней индукции насыщения доэвтектоидной стали при охлаждении

Возьмем другой пример – систему Fe – Cr, в которой ферромагнитная составляющая,  $\alpha$ -фаза, изменяет свою концентрацию, образуя ряд твердых растворов (рис. 2.72). При возрастании содержания хрома в  $\alpha$ -фазе точка Кюри понижается (кривая AB на рис. 2.72).

В том случае, когда изучение магнитных свойств в зависимости от температуры для ряда сплавов переменной концентрации показывает непрерывное изменение точки Кюри, можно утверждать, что испытуемые сплавы на диаграмме состояния лежат в гомогенной области. На рис. 2.72 это соответствует  $\alpha$ -области 0—38% Cr.

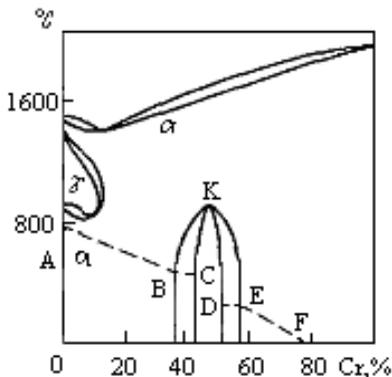


Рис. 2.72 Диаграмма фазового равновесия железо-хром



## Механические и физические свойства материалов

При содержании хрома от 38 до 43% точка Кюри лежит при постоянной температуре (горизонтальный участок  $BC$ ). Это указывает на то, что в этой области имеется гетерогенная смесь двух фаз ( $\alpha$  и  $\sigma$ ) постоянного состава, из которых одна ферромагнитна (38% Cr), а другая парамагнитна (43% Cr). Если бы обе фазы были ферромагнитны, то имелись бы две горизонтальные линии точек Кюри; каждая линия соответствовала бы одной фазе. При содержании от 43 до 53% Cr имеется однофазная область, в которой точка Кюри не отмечается, так как сплавы этой области выше  $0^\circ\text{C}$  парамагнитны. Начиная с содержания 58% Cr и выше точка Кюри снова понижается по линии  $EF$ , что свидетельствует об образовании растворов Cr в  $\alpha$ -железе в пределах гомогенной области. Область содержания 53—58% Cr гетерогенна и состоит из двух фаз — одной ферромагнитной (58% Cr) и другой парамагнитной (53% Cr). На это указывает горизонталь  $DE$  — точка Кюри  $\alpha$ -фазы, содержащей 58% Cr.

Линии  $AB$  и  $EF$  продолжают одна другую. По этим данным можно заключить, что железо и хром образуют непрерывный ряд твердых растворов, который в известном температурном интервале разделяется появлением  $\sigma$ -фазы.

По данным измерения точки Кюри можно судить о составе изолированной карбидной фазы. Из рис. 2.73 видно, что с увеличением содержания хрома в цементите его точка Кюри понижается.

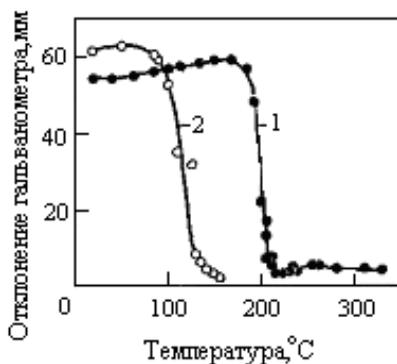


Рис. 2.73 Температурная зависимость намагниченности карбидов:

1 —  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; 2 —  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$  с содержанием 4,6% Cr



## Механические и физические свойства материалов

Нелегированный цементит был выделен из стали У10, легированный цементит, содержащий 4,6% хрома, — из стали состава 1,3% С и 0,5% Cr.

### 3.8.2. Изучение отжига, заковки и отпуска стали

Сопоставление свойств отожженной и закаленной стали приведено на рис. 2.74.

Падение намагниченности насыщения при увеличении концентрации углерода в отожженной стали объясняется тем, что появляется новая фаза,  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит), в которой содержится 93,3% Fe и 6,7% С. Таким образом, значительное количество железа связывается химически и обладает пониженной намагниченностью.  $\text{Fe}_3\text{C}$  имеет  $J_s = 1,25\text{—}1,3$  Тл. Если бы в атоме железа в цементите число магнетонов Бора не уменьшилось, то намагниченность насыщения цементита равнялась бы 1,98 Тл.

Коэрцитивная сила зависит не только от количества цементита, но и от его формы. Установлено, что в стали ШХ15 при наличии только зернистого цементита  $H_c = 795,8$ , при наличии зернистого цементита и карбидной сетки 993,7, а при структуре пластинчатого перлита 1512 А/м.

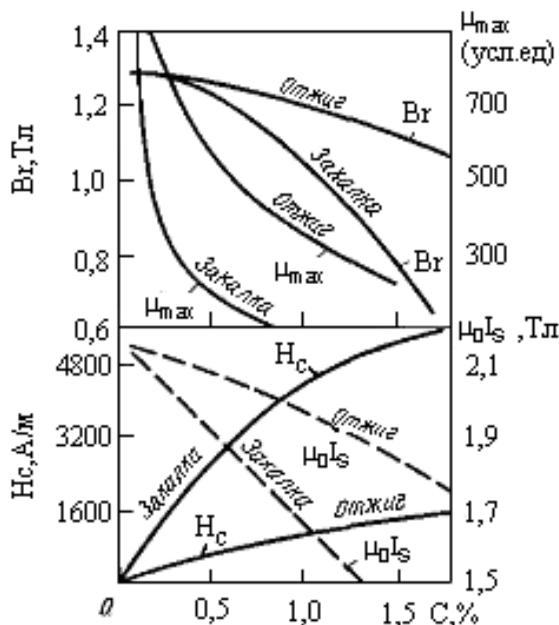


Рис. 2.74 Сопоставление магнитных свойств отожженной и закаленной стали

Из экспериментальных данных следует, что в отожженной стали ШХ15 со структурой зернистого цементита коэрцитивная сила возрастает прямо пропорционально числу зерен карбида в  $1 \text{ мм}^3$  —  $n$  и линейно связана с твердостью по Бринеллю.  $H_c \approx 6 + 0,004n$  для  $n$ , равного 250—25000  $\text{мм}^3$ ,  $H_B \approx 105 + 7,5 H_c$  для тех же пределов  $n$ . Показано также, что  $H_c$  и  $H_B$  повышаются вследствие измельчения зерен ферритной фазы при одной и той же дисперсности карбидов.

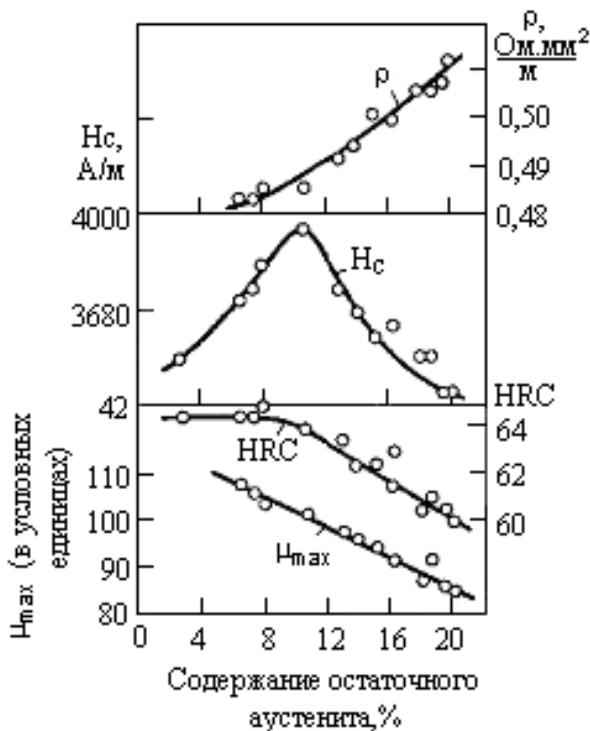
Закалка очень сильно повышает коэрцитивную силу и понижает проницаемость  $\mu_{max}$ . При этом кривые, характеризующие величину  $H_c$  отожженной и закаленной стали, расходятся по мере увеличения концентрации углерода. Влияние закалки на магнитные свойства тем больше, чем выше содержание углерода. Уменьшение величины  $j_s$  в данном случае указывает на то, что в результате закалки появляется парамагнитный аустенит и в количестве тем большем, чем выше содержание углерода в стали. Если бы удалось получить 100% мартенсита, то намагниченность



## Механические и физические свойства материалов

насыщения после закалки была бы больше, а не меньше, чем после отжига, так как все железо находилось бы в  $\alpha$ -фазе.

Повышение коэрцитивной силы в результате закалки стали обусловлено в основном образованием мартенсита. Это объясняется теорией напряжений. Некоторое дополнительное увеличение  $H_c$  получается в том случае, если наряду с мартенситом в стали присутствует остаточный аустенит, причем максимум увеличения коэрцитивной силы соответствует определенному количеству аустенита. В стали ШХ15 с содержанием 1,05 % С и 1,6 % Сг имеется максимум  $H_c$  при 11 % аустенита. Кривые на рис. 2.75 показывают изменение  $H_c$  и других свойств. В частности,  $\mu_{max}$  не проходит через минимум, когда  $H_c$  имеет наибольшее значение. Дополнительное увеличение  $H_c$  можно объяснить теорией включений. При исследовании стали ШХ15 количество аустенита изменялось путем погружения закаленных образцов в жидкий воздух и выдерживания их при его кипении различное время. При превращении аустенита его остающиеся участки измельчались, так как образующиеся иглы мартенсита как бы разделяли их на части. По-видимому, при содержании 11 % аустенит играет роль включений (в мартенсите) критического размера.



ШХ15 от количества остаточного аустенита

**Рис. 2.75 Зависимость свойств закаленной стали**

**Влияние отпуска на магнитные свойства противоположно влиянию закалки. Так, коэрцитивная сила падает, а остаточная индукция возрастает. Увеличиваются также проницаемость и намагниченность насыщения. Последняя резко возрастает при отпуске на 210–250°C в связи с превращением остаточного аустенита в мартенсит. При более высоких температурах отпуска она несколько уменьшается вследствие образования  $Fe_3C_{84}$**

Описанный выше метод Штеблейна нашел широкое применение при исследовании количества остаточного аустенита при отпуске.

Для исследования кинетики отпуска измерялось магнитное насыщение нагретых образцов. Применялась методика измерения  $j_s$ , при которой баллистическая обмотка, не находясь в зоне нагрева, все же в момент



## Механические и физические свойства материалов

измерения помещается в непосредственной близости к поверхности изучаемого нагретого образца (рис. 2.76). Основной частью установки (рис. 2.76) является мощный электромагнит, перемещающийся по наклонной плоскости. На полюсных наконечниках расположены катушки в 2000 витков каждая из 2-мм медной проволоки. При токе в 10 А в зазоре 15 мм получается поле напряженностью  $640 \cdot 10^3$  А/м. Между полюсными наконечниками расположена измерительная (баллистическая) катушка и, кроме того, на одном из полюсов — компенсационная катушка, включенная навстречу первой. Полюсные наконечники электромагнита расшверлены по центру и в отверстие вставлена кварцевая неподвижная трубка, присоединенная к вакуумному насосу. В запаянном конце этой трубки помещается образец, обогреваемый трубчатой платиновой печью, которая укреплена на остова электромагнита. В процессе отпуска электромагнит перемещается под влиянием веса по наклонной плоскости (показано стрелкой) и образец попадает в межполюсное пространство. Ток, индуцируемый при этом в измерительной катушке, вызывает отклонение баллистического гальванометра, присоединенного к катушке. Отклонение пропорционально намагниченности насыщения образца. Перемещение образца занимало около 2 с, и остывание образца, нагретого до 500 °С, не превышало 2°. Во избежание удара электромагнита на станине помещен резиновый буфер.

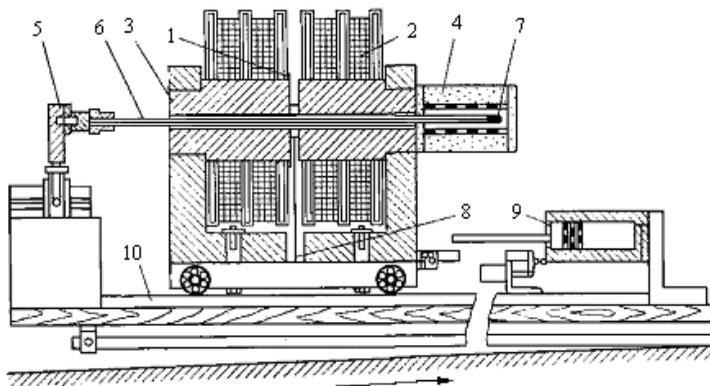


Рис. 2.76 Установка для изучения процесса отпуска:

- 1 – компенсационная катушка; 2 – намагничивающая катушка; 3 – полюсный наконечник; 4 – печь; 5 – вакуумный насос;
- 6 – кварцевая трубка;
- 7 – образец; 8 – измерительная катушка; 9 – воздушный тормоз; 10 – рельсы



На рис. 2.77 показана кривая изменения  $j_s$  при нагреве до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и последующем охлаждении предварительно закаленного образца железоуглеродистого сплава с содержанием  $0,41\%$  С. Скорость нагрева при отпуске равнялась  $1,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , а скорость охлаждения  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Из кривой нагрева видно, что при  $250\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$  повышается  $j_s$ , что обусловлено распадом остаточного аустенита. При дальнейшем нагреве выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$   $j_s$  понижается обратимо под влиянием температуры и в районе  $\sim 760\text{ }^\circ\text{C}$  падает до нуля в точке Кюри железа. Тот факт, что в районе  $400\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$   $j_s$  одинаково как при нагреве, так и при охлаждении, указывает на отсутствие фазовых превращений при отпуске выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (если не считать коагуляции  $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

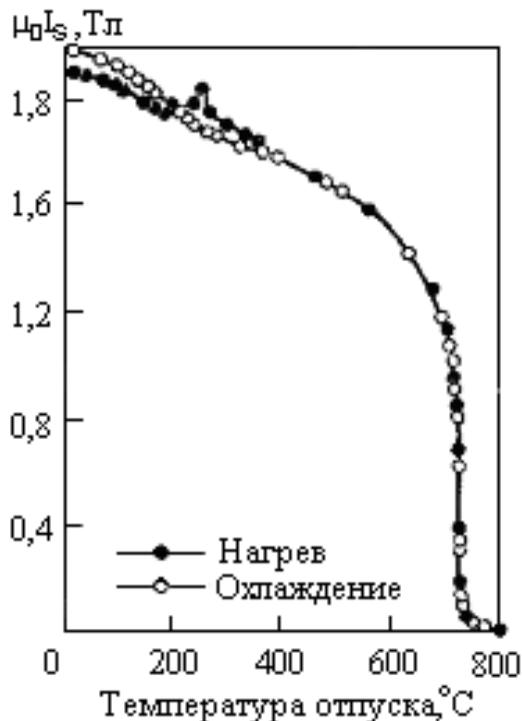


Рис. 2.77 Изменение намагниченности насыщение закаленной стали при нагреве (отпуске) и охлаждении

Кривая охлаждения при  $210\text{ }^\circ\text{C}$  имеет перелом и поднимается более круто. Это более резкое возрастание намагни-



## Механические и физические свойства материалов

ченности насыщения от  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  и ниже обусловлено переходом через точку Кюри цементита, выпавшего при нагреве в процессе отпуска.

Интересное расхождение кривых в районе  $210\text{—}410\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; как видно, кривая нагрева лежит выше кривой охлаждения. Это объясняется тем, что в процессе нагрева при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  заканчивается выделение карбида железа. При охлаждении до  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\text{Fe}_3\text{C}$  парамагнитен, вследствие чего кривая охлаждения лежит ниже кривой нагрева.

Из температурной зависимости намагниченности насыщения стали, прошедшей закалку и отпуск, видно, что в отпущенной стали имеются два карбида с точками Кюри  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) и  $265\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Fe}_2\text{C}$ ). Чем выше температура и продолжительность отпуска, тем меньше количество промежуточного карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$ , который превращается в цементит.

### 3.8.3. Изучение распада и превращения переохлажденно-го аустенита

Основной задачей при изучении распада или превращения аустенита является их количественная оценка. Ввиду того, что получающиеся из аустенита мартенсит, бейнит или перлит ферромагнитны, для определения их количества часто пользуются магнитным методом. Количество ферромагнитной составляющей характеризуется величиной  $j_s$ . Намагниченность, измеренная в слабом магнитном поле, зависит не только от количества ферромагнетика в образце, но и от его состояния (дисперсность, напряжения и т. д.). В силу этого при изучении распада аустенита особое значение приобретает выбор величины магнитного поля, в котором намагничивается измеряемый образец. Вопрос о величине магнитного поля, в котором достигается насыщение, усложняется следующим обстоятельством. Гетерогенную смесь аустенита и продуктов его распада или превращения в предельном случае следует рассматривать как сумму малых ферромагнитных частиц, разобценных между собой парамагнитным веществом. Ране была описана роль размагничивающего фактора, наличие которого заставляет повышать величину магнитного поля  $H$  тем больше, чем короче образец. В случае изучения распада аустенита выпадающие из него ферромагнитные частицы представляют собой как бы весьма мелкие магнитные стержни с малым отношением  $l : d$ , вследствие чего приходится считаться не только с внешним размагничивающим действием полюсов образца, но и с внутренним размагничивающим фактором отдельных частиц.



## Механические и физические свойства материалов

На рис. 2.78 приведена экспериментальная зависимость намагниченности образца от количества аустенита, присутствующего наряду с мартенситом, при измерении в полях различной напряженности. При  $H = 280 \cdot 10^3$  А/м зависимость почти линейная. Этой диаграммой можно пользоваться при изучении изотермического превращения аустенита в мартенсит или бейнит. В случае высокотемпературного распада переохлажденного аустенита, при котором получается перлит в виде сфероидов, кривые, соответствующие тем же значениям  $H$ , что на рис. 2.80, смещаются книзу. Пропорциональность между показаниями измерительного прибора и количеством перлита практически получается при  $H = 360 \cdot 10^3$  А/м.

Отожженный образец не является надежным эталоном для определения количества аустенита в закаленной стали. Единственно правильным эталоном был бы брусок, состоящий из 100 % мартенсита, потому что в отоженной стали часть железа образует либо парамагнитные карбиды (в легированных сталях), либо  $Fe_3C$ , намагниченность которого составляет около 2/3 от насыщения железа.

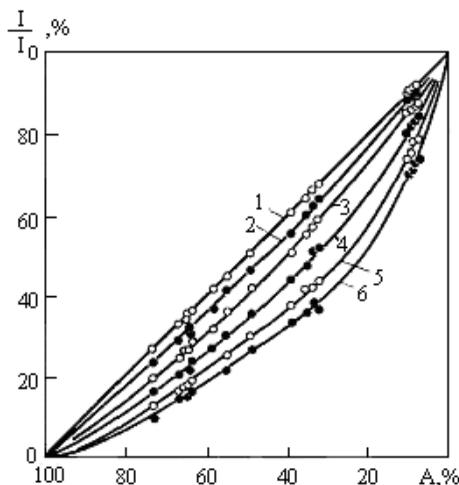


Рис. 2.78 Влияние содержания аустенита на относительную намагниченность стали: 1-  $H = \infty$ ; 2 – 240 кА/м; 3 – 80 кА/м; 4 – 24 кА/м; 5 – 8 кА/м; 6 – 4,8 кА/м

Достоверное определение только магнитным методом того, что все атомы железа находятся в  $\alpha$ -решетке, т. е. в мар-



## Механические и физические свойства материалов

тенсите, не представляется возможным. При закалке стали наряду с мартенситом всегда получается либо остаточный аустенит, либо смесь феррита с карбидами. В каждом конкретном случае *a priori* нельзя сказать, возможно ли полное разложение аустенита без того, чтобы начался распад мартенсита, при котором часть железа (как и в гетерогенной структуре отжига) связана в карбиды и как ферромагнетик проявляется очень слабо. Вероятнее всего, что оба процесса накладываются один на другой. Определить это магнитным методом можно было бы лишь в том случае, если бы удалось найти эталон данного сорта стали, соответствующий «100%-ному мартенситу». Однако, пользуясь только магнитным методом, нельзя определить, имеем ли мы такой эталон. Поэтому при определении малых количеств аустенита наряду с магнитным нужно пользоваться другими методами (определения плотности, рентгеновским и пр.).

Наилучшей установкой для исследования кинетики распада или превращения переохлажденного аустенита является анизометр Акулова. Он пригоден и для исследования кинетики любого фазового превращения, сопровождающегося изменением намагниченности насыщения образца.

Измерение  $I_s$  сводится к определению магнитного момента образца, помещенного в однородное поле под некоторым постоянным углом  $\varphi$  к направлению  $H$  (рис. 2.79, а). Образец закреплен на плоской пружине (рис. 2.79, б), по углу закручивания которой  $\Delta\varphi$  судят о величине  $I_s$ . При условии  $\Delta\varphi \ll \varphi$

$$I_s = -\frac{c}{VH \sin \varphi} \Delta\varphi, \quad (2.58)$$

где  $V$  — объем образца;  $c$  — модуль кручения пружины.



## Механические и физические свойства материалов

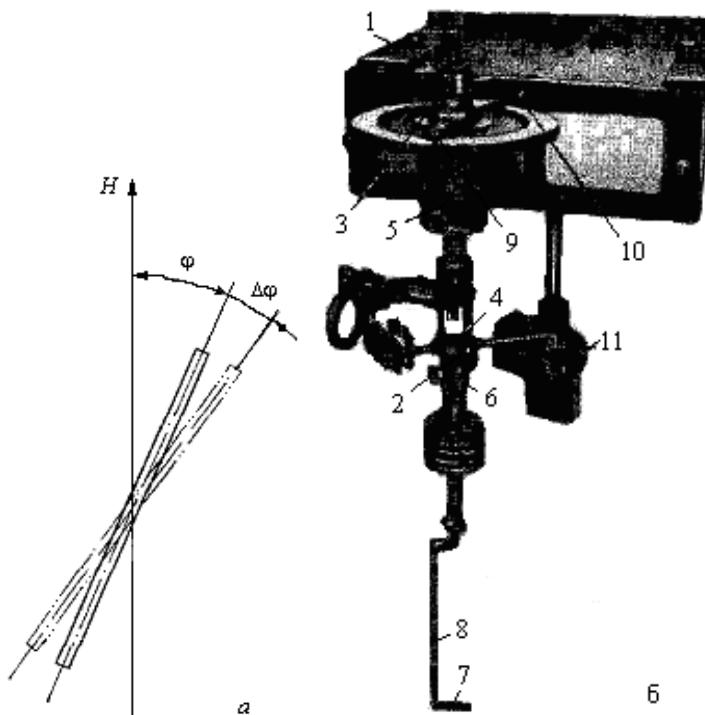


Рис. 2.79 Поворот образца в магнитном поле анизометра Акулова (а) и головка анизометра (б)

Основной частью установки является головка (рис. 2.79, б), служащая для крепления образца под выбранным углом  $\varphi$  к полю  $H$ , создаваемому в электромагните. Она служит для крепления образца 7 и установки его оси под начальным углом к направлению поля электромагнита. Смена образца без нарушения оптической настройки производится фиксатором 1. Арретирование головки и тонкое регулирование угла производится поворотным устройством 2. Для придания рабочего положения ослабляется зажимная гайка 3 и отводится вверх шток фиксатора 1, в результате чего его паз выходит из зацепления с крылом фиксатора 4. Ось головки стопорится двумя зажимными гайками 5. Нижнее конусное сочленение 6 позволяет снижать низ головки для установки образца в державке 8. При установке визир 9 лимба должен стоять на нуле. Угол между осью образца и поля задается червячной передачей 10 на лимбе. Для успокоения ко-



лебаний имеется демпфер 11.

Установка снабжена отсчетно-оптической системой, позволяющей по отклонению отраженного от подвижного зеркала луча судить о величине  $\Delta\varphi$ . Соответствующий отсчет производится на шкале; перемещение луча можно записать также на фотобумаге, которая помещается на вращающийся барабан. Длительный процесс распада аустенита записывается в течение нескольких поворотов барабана.

Для быстрого изменения температуры образца (для переохлаждения аустенита) под него ставится шарнирная каретка с двумя ваннами (заполненными металлом или солью), нагретыми на разные температуры. Ванны можно быстро сменять путем поворота ручки.

Анизометр Акулова позволяет надежно регистрировать превращение аустенита в начальной стадии даже при быстром течении процесса, например при образовании мартенсита. С его помощью было показано, что приведенная скорость образования мартенсита зависит от температуры, и эта зависимость изображается кривой с максимумом. При расчете «приведенной» скорости за 100 % мартенсита было принято его предельное количество, получающееся при той или иной температуре переохлаждения.

Принцип измерительного генератора был использован в установке для изучения распада переохлажденного аустенита в изотермических условиях и при непрерывном охлаждении. Применялся пермеаметр, в цепь которого включается исследуемый образец. Изменение фазового состояния образца изменяет магнитный поток в ярме. Величина потока определяется с помощью якоря динамо-машины, вращающегося с постоянной скоростью в цилиндрической полости ярма пермеаметра. Электрический ток, индуцируемый в обмотке якоря, выпрямляется и регистрируется осциллографом. Для медленно идущего процесса в цепь якоря вместо осциллографа можно включить гальванометр.

#### 3.8.4. Изучение старения сплавов

Исследование распада переохлажденного твердого раствора можно производить количественно, если для оценки этого распада используется величина какого-либо свойства, которое практически структурно нечувствительно и реагирует только на изменение фазового состояния. На рис. 2.80, *a* приведены результаты измерения индукции насыщения  $B_{max}$  сплава состава 81,2 % Fe + + 18,8 % Mo после отпусков на различные температуры ( ввиду постоянства поля  $H_{max}$  в эксперименте вели-



## Механические и физические свойства материалов

чина  $B_{max} = j_s + \mu_0 H_{max}$  изменялась так же, как  $j_s$ .

После отпуска намагниченность насыщения зависит только от состава  $\alpha$ -раствора и не зависит от дисперсности выделяющегося соединения  $Fe_7Mo_6$ . На рис. 2.80, б, где нанесена линия ограниченной растворимости в системе Fe—Mo, схематически показано также (широкой линией) изменение состава  $\alpha$ -фазы в процессе отпуска (2 ч) образца, предварительно закаленного на твердый раствор. Сравнение (рис. 2.80, а и б) показывает, что намагниченность насыщения принципиально так же зависит от температуры отпуска, как и состав  $\alpha$ -раствора. Минимум на кривой (рис. 2.80, а) соответствует температуре (700 °С), выше которой в системе устанавливается фазовое равновесие (точка а на рис. 2.80, б). При нагреве до 500 °С распад переохлажденного  $\alpha$ -раствора, получившегося в результате закалки от 1350 °С, еще не происходит и величина  $B_{max}$  после отпуска до этой температуры такая же, как и после закалки.

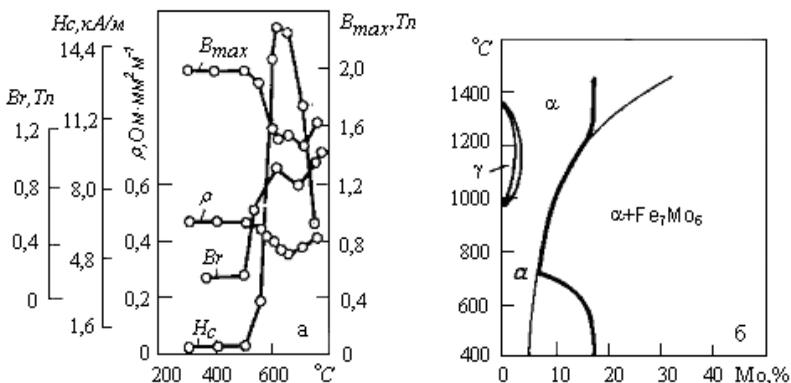


Рис. 2.80 Зависимость свойств Fe-Mo сплава от температуры отпуска (выдержка 1 ч) после закалки от 1350 °С (а) и сопоставление изменения состава  $\alpha$ -фазы при отпуске с линией ограниченной растворимости (б)

Так как в соединении  $Fe_7Mo_6$  около 50% Fe (по массе), то уход такого количества железа из ферромагнитной  $\alpha$ -фазы заметно понижает магнитное насыщение сплава. Рост  $B_{max}$  после отпуска на 750 °С указывает, что соединения  $Fe_7Mo_6$  выделилось меньше, чем при более низком отпуске, а железа в  $\alpha$ -растворе



## Механические и физические свойства материалов

осталось больше. Это соответствует повышению растворимости с температурой в состоянии фазового равновесия.

При отпуске ниже  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  не меняются также величины  $B_n$ ,  $H_c$ ,  $\rho$ . При отпуске выше  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в результате выделения  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  коэрцитивная сила растет. После закалки она имела наименьшее значение. После отпуска на  $650\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$  она падает вследствие коалесценции кристаллов  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ , а после отпуска на более высокую температуру падает еще сильнее, так как действует не только коалесценция, но и уменьшение количества  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ .

На рис. 2.80,а приведена также кривая удельного электрического сопротивления  $\rho$ , поведение которого было разобрано ранее.

Изучение проницаемости (или восприимчивости) показывает, что она в общем ведет себя обратно коэрцитивной силе. Остаточная индукция, как правило, возрастает. В данной системе  $B_r$  возрастает даже при температуре отпуска выше  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т. е. при падении  $H_c$ .

Процесс старения более подробно может быть изучен с помощью магнитных измерений в сильных полях. Приближение к магнитному насыщению ферромагнетика в полях большой напряженности описывается следующей зависимостью восприимчивости от поля  $H$ :

$$\chi = A/H^2 + B/H^3 + C/H^4 + \chi_n \quad (2.59)$$

где  $\chi_n$  — восприимчивость парапроцесса;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — числовые постоянные, характерные для данного ферромагнетика.

Величина  $\chi_n$  определяется ростом  $I_{sr}$ , который обусловлен изменением ориентации атомных моментов в пределах домена, которые из-за теплового движения не совпадали по направлению с результирующим моментом домена.

Слагаемые  $B/H^3$  и  $C/H^4$  определяются процессом вращения вектора намагниченности больших доменов, образовавшихся после того, как процесс смещения границы в основном закончен.

Что касается слагаемого  $A/H^2$  в уравнении (2.59), то он, по-видимому, появляется при наличии в ферромагнетике полностью или почти неферромагнитных включений. Они создают рассеяние и препятствуют тем самым увеличению намагниченности  $I$ , т. е. появляется внутренний размагничивающий фактор.

Если пренебречь слагаемым  $C/H^4$  для гомогенного или гетерогенного ферромагнетика, то  $\chi = (B/H^3) + \chi_n$  или  $\chi = (A/H^2) + (B/H^3) + \chi_n$  соответственно.

Экспериментально было показано, что величина  $A$ , названная коэффициентом магнитной жесткости, тем больше, чем



## Механические и физические свойства материалов

больше объемное содержание включений в ферромагнетике и почти не зависит от их дисперсности. Измерение величины  $A$  [ $H = (40—240) \cdot 10^3$  А/м] и коэрцитивной силы Fe—Mo сплава с 18% Mo показало, что в условиях изотермического старения  $H_c$  растет вследствие увеличения количества выпадающих дисперсных кристалликов  $Fe_7Mo_6$ , а падает она из-за их коалесценции. На рис. 2.81 представлена зависимость  $A$  от  $H_c$ . Кривая 1 соответствует росту  $H_c$  с увеличением выдержки при отпуске 625 °С, а кривая 2 —падению  $H_c$  в результате дальнейшего увеличения выдержки при этой температуре.

Рост  $A$  (по кривой 1) говорит о том, что на первой стадии отпуска увеличение  $H_c$  обусловлено изотермическим распадом  $\alpha$ -раствора, при котором увеличивается количество выпадающей фазы  $Fe_7Mo_6$ . Почти постоянное значение  $A$  при падении  $H_c$  (кривая 2) свидетельствует о коалесценции кристаллов  $Fe_7Mo_6$  с увеличением изотермической выдержки и практически неизменном количественном содержании этой фазы в сплаве во второй стадии изотермического отпуска при 625 °С.

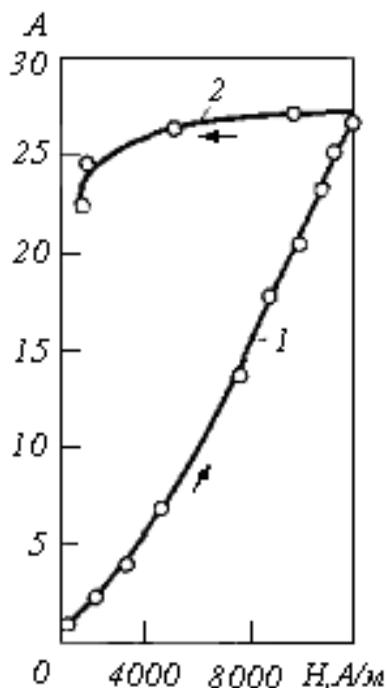


Рис. 2.81 Зависимость  $A$  от  $H_0$ , изменяющихся в результате отпуска при  $625^\circ C$

Измерением коэффициента магнитной жесткости  $A$  термически обработанной стали было показано, что он растет вместе с содержанием углерода как в образцах, закаленных на мартенсит, так и в отпущенных.

По-видимому, в процессе «закалки на мартенсит» фактически успевае пройти отпуск, который совершается на первой стадии с большой скоростью. Поскольку величина  $A$  от дисперсности не зависит, выделившиеся субмикроскопические карбиды ( $Fe_2C$ ) тем больше повышают  $A$ , чем больше в стали углерода.

### 3.9. Методы измерения ферромагнитных свойств

#### 3.9.1. Баллистический метод

Наиболее распространенный баллистический метод основан на явлении индукции и заключается в следующем. Допустим, имеется ферромагнитный образец  $A$  в виде тороида, на котором по всей его окружности расположена первичная обмотка / и вто-



ричная // на каком-то его участке (рис. 2.82). Первичная обмотка присоединена к источнику постоянного тока; концы вторичной обмотки присоединены к баллистическому зеркальному гальванометру  $G$ . При этом методе измерения нужно применять гальванометр с большим моментом инерции, т. е. с большим периодом колебания (не менее 10—20 с); такой гальванометр называется баллистическим, так же как и описываемый метод. Необходимость значительной инерции гальванометра объясняется принципом, положенным в основу метода. Этот принцип заключается в том, что в обмотку / дается импульс тока, намагничивающий образец. При этом в обмотке // индуцируется ток, действующий на гальванометр  $G$ . Показание гальванометра тем больше, чем интенсивнее намагничивается образец в том магнитном поле, которое создается первичной обмоткой /, т. е. чем больше поток индукции образца. В обмотке // может возникнуть определенная электродвижущая сила только в том случае, если в первичной обмотке сила тока будет возрастать или убывать, в частности будет изменяться от нуля до некоторого значения или, наоборот, от этого значения до нуля.

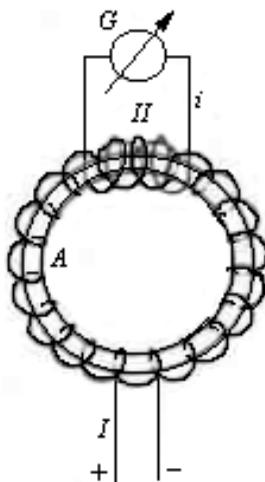


Рис. 2.82 Схема баллистического метода

Эта электродвижущая сила, а также и ток  $i$ , протекший во вторичной цепи, будут изменяться в течение периода времени  $\tau$ , в котором в цепи обмотки / происходило изменение силы тока. При баллистическом методе измерения нужно учитывать не силу ток  $i$  в амперах, прошедшего через обмотку //, а все количе-



## Механические и физические свойства материалов

ство электричества в кулонах за время  $\tau$ :

$$Q = \int_0^{\tau} i d\tau \quad (2.60)$$

Чтобы отклонение зеркальца гальванометра было пропорционально количеству электричества  $Q$ , прошедшему через подвижную катушку гальванометра за все время  $\tau$ , нужно, чтобы отклонение подвижной системы гальванометра началось только после того, как импульс закончился, т. е. после того, как в цепи / установился уже постоянный ток определенной величины. Это осуществляется увеличением инерции гальванометра, что достигается, например, навешиванием грузиков (балласта) на подвижную систему гальванометра.

$$\text{При этом } Q = c_b \alpha r \quad (2.61)$$

где  $c_b$  — постоянный коэффициент, численно равный количеству электричества в кулонах, протекшему через баллистический гальванометр при его отклонении  $\alpha = 1$ . Этот коэффициент называется баллистической постоянной.

От количества электричества  $Q$  можно перейти к индукции  $B$  тороида. При включении тока в первичной обмотке возникает поле  $H$ , благодаря которому образец намагнитится до индукции  $B$ . Этот процесс пройдет в  $\tau$  с, количество силовых магнитных линий, проходящих через образец за время  $\tau$ , т. е. магнитный поток, изменится от 0 до  $\Phi$ , причем

$$\Phi = BS, \quad (2.62)$$

где  $S$  — сечение образца (тороида).

Легко показать, что

$$Q = nBS/r \text{ и } B = (c_b r/nS) \alpha. \quad (2.63)$$

Ввиду того, что баллистическая постоянная  $c_b$ , сопротивление вторичной (баллистической) цепи  $r$ , число витков в ней  $n$  и сечение образца  $S$  являются постоянными величинами, отклонение гальванометра  $\alpha$  пропорционально индукции образца  $B$ . Баллистический гальванометр является зеркальным, и показание  $\alpha$  при измерений отсчитывается по отклонению зайчика на шкале, отстоящей от зеркальца гальванометра на расстоянии 1 — 2 м.

Формула (2.63) является основной, по которой рассчитывается индукция образца при измерении ее баллистическим методом. Магнитное поле  $H$  (в А/м), в котором тороид намагнитился до индукции  $B$ , вычисляется по известной из электротехники форму-



ле

$$H = \frac{In'}{l}, \quad (2.64)$$

где  $I$  — сила тока в цепи 1,  $A$ ;  $n'$  — число витков в этой цепи;  $l$  — длина средней окружности тороида,  $m$ .

Давая все больший ток  $I$  в цепь 1, будем увеличивать поле  $H$  и получать большие показания гальванометра  $\alpha$ .

Вычисляя по  $\alpha$  индукцию  $B$ , можно по значениям  $H$  и  $B$  построить кривую намагничивания.

Баллистическим методом можно построить также петлю гистерезиса.

### 3.9.2. Магнитометрический метод

Особо точным, хотя редко используемым в лабораториях металловедения, является магнитометрический метод. Он основан на взаимодействия изучаемого образца и магнитной стрелки, по повороту которой судят о намагниченности образца. Первоначально стрелка  $I$  устанавливается вдоль меридиана, а образец  $L$  — перпендикулярно ему. Стрелка вместе с зеркальцем подвешивается на кварцевой или шелковой нити. Зеркальце служит для оптического отсчета определения угла поворота стрелки  $\varphi$ . Намагниченность образца пропорциональна тангенсу этого угла  $I = A \operatorname{tg} \varphi$ . Коэффициент  $A$  определяется объемом образца, длиной образца и стрелки, расстоянием между горизонтальной слагающей земного поля в месте измерения.

В этом методе, как и в баллистическом, нужно вносить поправку на размагничивающий фактор.

Широкое распространение в качестве приборов для измерения магнитных свойств массивных порошковых и пленочных образцов получили вибрационные магнитометры. Вибрационный магнитометр (рис. 2.83) состоит из намагничивающего устройства 1, механической или электромагнитной систем 2, осуществляющих периодические колебания образца 3 в однородном магнитном поле, измерительных катушек 4. Электродвижущая сила  $E$ , возникающая в катушках при колебании образца, измеряется вольтметром 5, а поле  $H$  в намагничивающем устройстве — датчиком Холла 6. Величина  $E$  пропорциональна магнитному моменту образца  $M$ , амплитуде колебаний  $A$  и частоте колебаний  $\omega$ :  $E = KA\omega M$ .

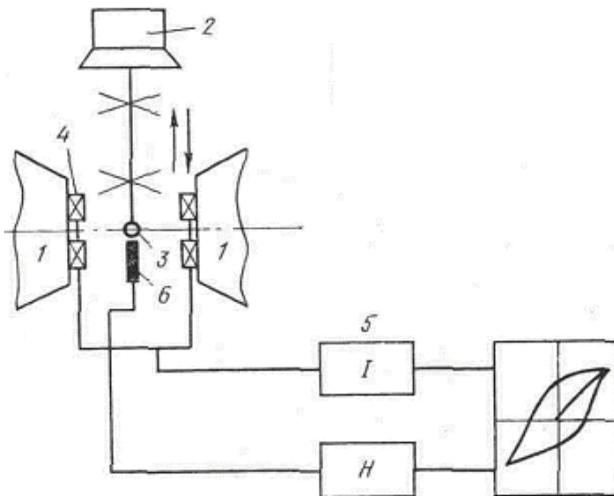


Рис. 2.83 Схема вибрационного магнитметра с двухкоординатным самописцем для записи кривой намагничивания и петли гистерезиса (стрелками показано направление колебаний)

Коэффициент пропорциональности  $K$  зависит от числа витков и формы измерительных катушек, размеров и формы образца и других трудно учитываемых факторов. В связи с затруднениями в количественном определении этого коэффициента измерения с помощью вибромагнитметра производят методом сравнения сигналов от образца с сигналами от эталона. В качестве эталонов используют материалы с известной намагниченностью насыщения, например железо или никель. Сначала в держатель, укрепленный на оси виброголовки магнитметра, помещают эталон, создают магнитное поле, достаточное для его насыщения, и отмечают показание вольтметра, пропорциональное намагниченности насыщения эталона. Затем вместо эталона в держателе укрепляют образец и, не изменяя амплитуды и частоты колебаний, отмечают показания вольтметра, пропорциональные намагниченности образца при заданных значениях напряженности  $H_x$  поля намагничивающего устройства. Если эталон и образец имеют одну и ту же форму и близкие размеры, что намагниченность единицы объема образца / в поле  $H_x$  вычисляют по формуле



$$I = \frac{I_3 V_3 \alpha}{V \alpha_3}.$$

где  $I_3$  — намагниченность насыщения эталона;  $V_3, V$  — объем эталона и образца;  $\alpha_3, \alpha$  — показания измерительного прибора, снятые в процессе колебания эталона и образца.

В случаях малых или порошковых образцов удобнее измерять не объемы  $V_3$  и  $V$ , а соответствующие им массы  $m_3$  и  $m$ . При этом находят удельную намагниченность  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{\sigma_3 m_3 \alpha}{m \alpha_3}.$$

Следует иметь в виду, что измерения проводятся в разомкнутой магнитной цепи и поэтому при вычислении намагниченности образца в поле  $H_i$  нужно вводить поправку на размагничивающий фактор. С помощью вибромагнитометра могут быть сняты как начальная кривая намагничивания, так и петля гистерезиса.

### 3.9.3. Методы измерения в замкнутой цепи

Часто поправка поля  $H$  на размагничивающий фактор является величиной того же порядка, что и сама измеряемая величина  $H$ ; это понижает точность эксперимента. Кроме того, полагая  $N$  не зависящим от материала, мы делаем известную ошибку. Вследствие недостоверностей, которые вносит учет размагничивающего фактора, часто стремятся создать замкнутую магнитную цепь для стержневого образца и тем самым избежать размагничивающего действия его концов. Это достигается тем, что образец по концам замыкается железным ярмом или вводится в межполюсное пространство электромагнита.

На рис. 2.84, *a* дана схема ярма с образцом  $P$ ; штриховыми линиями указан путь замкнутого магнитного потока. На образец надевают первичную и вторичную обмотки (на рис. 2.84, *a* не показаны), которые соответствующим образом включаются в баллистическую схему.

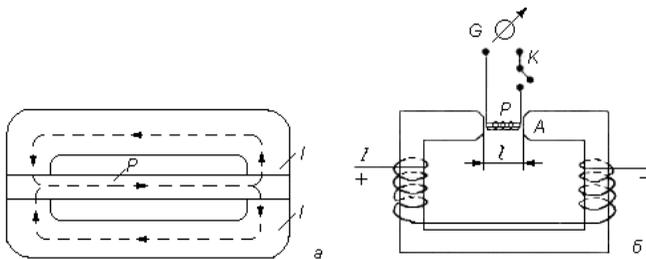


Рис. 2.84 Схема измерения с помощью ярма (а) и электромагнита (б)

В действительности, однако, и здесь не получается полностью замкнутой магнитной цепи, так как на стыках образца с ярмом (в зажимах) имеет место некоторое рассеяние силовых линий. В связи с этим ярмо нужно проградуировать путем сравнения тороида и цилиндрического образца из одного и того же материала и нанести кривую или таблицу поправок для различных значений индукции от нуля до насыщения.

В тех случаях, когда нужно производить магнитные измерения коротких образцов, в сильных магнитных полях применяют электромагнит (рис. 2.84, б). Пользуясь им, можно получить кривую намагничивания и петлю гистерезиса. Изменяя силу тока  $I$ , проходящего по обмотке остова  $A$  электромагнита, будем менять поле  $H$ , в котором находится образец  $P$ . При этом будет изменяться индукция  $B$  образца, что и отметит баллистический гальванометр  $G$ , к которому присоединена обмотка, навитая на образец.

Метод Штеблейна позволяет с помощью электромагнита измерять намагниченность  $\mu_0 I$ . Этот метод заключается в том, что образец вталкивается быстрым движением в канал, просверленный в полюсах электромагнита, как показано стрелкой на рис. 2.85. При этом середина образца совпадает со средней точкой межполюсного пространства. Перед тем как протолкнуть образец  $O$ , включают электромагнит на желаемую величину поля  $H$  и замыкают цепь баллистического гальванометра  $G$ , к которому подключена катушка  $K$ , остающаяся неподвижной во все время измерения. При вталкивании образца в магнитное поле напряженности  $H$  он намагничивается и его магнитные силовые линии, пересекая витки катушки  $K$ , отклоняют зеркальце гальванометра  $G$ . По этому отклонению  $\alpha$  вычисляют внутреннюю индукцию образца  $\mu_0 I$ , получающуюся в поле  $H$  (см. формулу (2.63)).

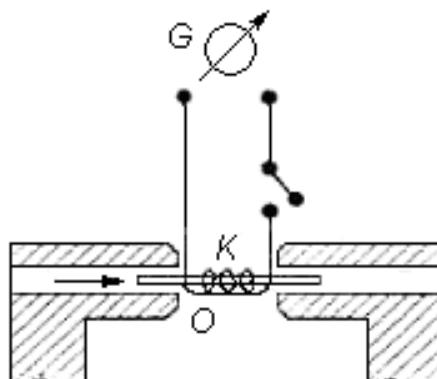


Рис. 2.85 Схема измерения намагнитченности методом Штеблейна

Особенностью этого метода является то, что измеряется магнитный поток, обусловленный величиной  $\mu_0 I$ , а не  $B$  (как в других методах), являющейся суммой  $\mu_0(I + H)$ . В данном случае поле  $H$  имеет постоянное значение и не влияет на показания гальванометра, так как отклонения последнего обусловлены только изменением магнитного потока (его возрастанием или убыванием). Изменяется в данном случае только поток, определяемый намагнитченностью образца от 0 до  $\mu_0 I$ .

#### 3.9.4. Метод сбрасывания

Для определения коэрцитивной силы коротких и толстых изделий можно рекомендовать метод сбрасывания. Он заключается в том, что предварительно намагнитченное изделие с надетой на него измерительной катушкой, подключенной к флюксметру или баллистическому гальванометру, помещается в размагничивающий соленоид. Размагничивающий ток соленоида увеличивается степенями и при каждом его изменении производится сбрасывание катушки с образца на такое расстояние, когда внешнее поле  $H$  соленоида остается еще постоянным, и фиксируется показание прибора, к которому подключена катушка. Нулевое показание прибора соответствует коэрцитивной силе изделия (полю соленоида, которое вычисляется по току). Этот метод применим к испытанию материалов как с высокой, так и с низкой коэрцитивной



силой.

### 3.9.5. Измерение парамагнитной и диамагнитной восприимчивости

Чаще всего парамагнитная или диамагнитная восприимчивость определяется по силе, с которой образец втягивается в неоднородное магнитное поле или выталкивается из него соответственно. Такое поле можно получить, если изготовить электромагнит со скошенными полюсами.

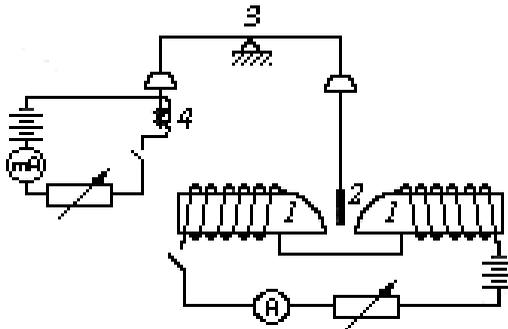


Рис. 2.86 Схема установки для измерения магнитной восприимчивости:

1-электромагнит; 2-образец; 3-опора весов; 4-катушка с сердечником

Образец, помещенный в межполюсное пространство электромагнита со скошенными полюсами, втягивается (или выталкивается) силой  $F$ , величина которой определяется формулой

$$F = \chi V H \frac{dH}{dx}, \quad (2.65)$$

где  $\chi$  — магнитная восприимчивость образца;  $V$  — объем образца;  $H$  — напряженность магнитного поля;  $dH/dx$  — градиент поля вдоль направления  $x$ .

На рис. 2.86 показана установка для измерения магнитной восприимчивости.

К одной чаше аналитических весов подвешен испытуемый образец, а к другой чаше — ферромагнитный сердечник, входящий в индукционную катушку. При пропускании через катушку слабого постоянного тока  $i$  сердечник в нее втягивается, а образец выталкивается из неоднородного магнитного поля. Добиваясь равновесия, можно по силе тока  $i$  определить  $F$ , а следовательно,



величину  $\chi$  по формуле (2.65).

Такой метод можно использовать как относительный, причем прибор можно проградуировать по металлам, восприимчивость которых известна.

### 3.10. Плотность и термическое расширение

#### 3.10.1. Плотность металлов и сплавов

Плотностью металла  $d$  называется масса единицы объема этого металла. Зная массу  $m$  и объем  $V$  металла, можно вычислить  $d$ :

$$d = m/V. \quad (2.66)$$

Удельный объем  $V$  металла характеризует объем единицы массы этого металла и является, следовательно, величиной, обратной плотности:

$$V = 1/d. \quad (2.67)$$

Из формулы (2.66) следует, что определение плотности металла сводится к определению массы и объема испытуемого образца. Масса измеряется при помощи аналитических весов. Что касается определения объема, то его можно производить двумя методами: *пикнометрически* и *гидростатически*. Пикнометрический метод сводится к определению объема вытесненной жидкости при погружении в нее испытуемого металлического образца. Точность нахождения объема этим методом определяется ценой деления используемой мензурки и четкостью края мениска жидкости в ней. Обычно эта точность не превышает 1% и недостаточна для измерения плотности при проведении металловедческого исследования, так как изменения плотности сплавов в результате закалки, холодной пластической деформации и т. п. обычно не превышают 1%.

Однако для технических целей простой и быстрый пикнометрический метод может быть использован с успехом. В качестве жидкости, в которую погружается образец, следует выбирать бензол, спирт и тому подобные вещества, обладающие хорошей смачивающей способностью.

Более точной разновидностью пикнометрии является метод трехкратного взвешивания: сначала образца на воздухе (1), затем пикнометра, заполненного водой или другой жидкостью (2) и, наконец, пикнометра, заполненного водой после внесения в него испытуемого образца (3). Плотность

$$d' = \frac{P}{Q - p + P} \left( 1 - \lambda \right) \lambda, \quad (2.68)$$

где  $Q$  — масса пикнометра с водой;  $P$  — масса образца;  $p$  —



## Механические и физические свойства материалов

масса пикнометра с водой и образцом;  $\delta$  — плотность воды (или другой жидкости);  $\lambda$  — плотность воздуха (0,0012 при 20 °С).

Точным методом, пригодным для исследовательских целей, является метод гидростатический. Он основан на законе Архимеда.

Испытуемый образец дважды взвешивается на аналитических весах: как обычно, на воздухе и будучи погруженным в какую-либо жидкость. Если масса образца на воздухе  $P$ , а в жидкости  $Q$ , то  $P-Q$  равняется массе вытесненной жидкости. Зная плотность этой жидкости  $\delta$ , можно вычислить ее объем, вытесненный образцом, или, другими словами, объем образца

$$V = \frac{P-Q}{\delta} \quad (2.69)$$

и его плотность

$$d' = \frac{P}{V} = \frac{P}{P-Q} \delta, \quad (2.70)$$

или с учетом поправки на плотность воздуха  $\lambda$

$$d' = \frac{P}{P-Q} \left( \delta - \lambda \right) \lambda.$$

Образец обычно подвешивается на волоске или тонкой вольфрамовой нити диаметром 10—20 мкм. Масса волоска или нити выверяется и учитывается при вычислении, плотности.

Тесно связан с плотностью атомный объем  $V_A$ , т. е. объем, занимаемый одним грамм-атомом:

$$V_A = A/d, \quad (2.71)$$

где  $A$  — атомная масса.

При делении  $V_A$  на  $N$  ( $6,02252 \cdot 10^{23}$ ) получается объем, занимаемый одним атомом. Эта величина больше рассчитанной по рентгеновским данным, которые дают диаметр (и объем) иона, находящегося в узле пространственной решетки металла. Если умножить объем иона на  $N$ , то получится ионный объем  $V_I$ . Разница  $V_A - V_I$  дает объем, занимаемый валентными, коллективизированными электронами.

Атомный объем является периодической функцией атомного номера. Наименьшие значения соответствуют переходным металлам, характеризующимся наибольшей силой межатомной связи. Эти металлы обладают также большой плотностью, большой твердостью и малой сжимаемостью.

В табл. 2.17 приведены значения атомного объема и плотности металлов.



## Механические и физические свойства материалов

Плотность металла можно рассчитать, зная массу и объем элементарной ячейки. Если  $n$  — число атомов в элементарной ячейке,  $M$  — масса атома, а  $V$  — объем элементарной ячейки, то плотность

$$d = \frac{nM}{V} = \frac{nA_{1,66} \cdot 10^{-24}}{V}. \quad (2.72)$$

Масса одного атома металла  $M$  здесь подсчитана путем умножения его атомной массы  $A$  на  $\frac{1}{12}$  массы изотопа атома углерода  $C^{12}$ , т.е. на  $1,66 \cdot 10^{-24}$  г.

Нагревание приводит к непрерывному расширению металла и уменьшению его плотности.

Фазовые превращения в металлах и сплавах, протекающие как превращения I рода, скачкообразно изменяют объем; при фазовых превращениях II рода объем изменяется постепенно.

При аллотропических превращениях и плавлении объем изменяется скачком. Кристаллические решетки металлов, твердых растворов и промежуточных фаз характеризуются координационным числом  $Z$ , равным числу ближайших соседей данного атома. Для гексагональной плотноупакованной, гранцентрированной и объемноцентрированной кубических структур  $Z$  равно 12, 12 и 8 соответственно. Отношение объема, занятого ионами в грамм-атоме, к атомному объему ( $V_i / V_A$ ) характеризует коэффициент заполнения кристаллической решетки ионами, который в предположении сферической симметрии ионов для г. п. у., г. ц. к. и о. ц. к. решеток равен 0,74; 0,74; 0,68.

Изменение степени компактности при аллотропических превращениях вызывает изменение объема металла.

Рассмотрим прерывистые изменения удельного объема железа, которые наблюдаются в критических точках  $A_3$  и  $A_4$ . В точке  $A_2$  прерывистого изменения объема нет, как вообще при превращениях второго рода. Объемный эффект в точке  $A_3$ , найденный из dilatометрических кривых (удлинения), соответствует сжатию на 0,8% при нагреве ( $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение).



Таблица 2.17

## Плотность металлов

Номер группы периодической системы Менделеева	Металл	Плотность при 18°С, г/см <sup>3</sup>	Атомный объем	Номер группы периодической системы Менделеева	Металл	Плотность при 18°С, г/см <sup>3</sup>	Атомный объем
1	Li	0,53	13,0	8	Fe	7,87	7,10
	Na	0,97	23,7		Ru	12,28	8,28
	K	0,86	45,5		Os	22,48	8,49
	Rb	1,53	56,2				
	Cs	1,87	71,0				
2	Be	1,82	4,9	9	Co	8,9	6,70
	Mg	1,74	14,0		Rh	12,44	8,37
	Ca	1,55	25,8		Ir	22,4	8,62
	Sr	2,60	33,2	10	Ni	8,5	6,67
	Ba	3,50	38,2		Pb	12,0	9,28
				Pt	21,4	9,12	
3	Al	2,69	10,03	11	Cu	8,96	7,10
	Y	5,51	19,45		Ag	10,50	10,27
	La	6,15	22,59		Au	19,3	17,22
4	Ti	4,54	10,7	12	Zn	7,13	9,16
	Zr	6,53	13,97		Cd	8,65	13,01
	Hf	11,4	13,98		Hg	13,55	14,26
5	V	6,0	8,92	13	Ga	5,9	11,82
	Nb	8,57	11,0		In	7,31	15,83
	Ta	16,6	11,2		Tl	11,85	17,25



## Механические и физические свойства материалов

6	Cr Mo W	7,19 10,2 19,3	7,32 9,42 9,63	14	Ge Sn Pb	5,36 7,98 11,34	13,44 16,30 18,27
7	Mn Re	7,43 21,2	7,52 8,78	15	As Sb Bi	5,72 6,62 9,80	13,11 18,20 21,33

Превращение  $\alpha$ -Fe в  $\gamma$ -Fe (в точке  $A_{C3}$ ) сопровождается увеличением компактности решетки на 9%; на эту же величину уменьшился бы и удельный объем, если бы размер иона в результате превращения не изменился. Наблюдаемый экспериментально менее значительный объемный эффект (1—1,5%) в точке  $A_3$  объясняется тем, что возрастание координационного числа при аллотропическом превращении сопровождается увеличением размера ионов в кристаллической решетке, которое компенсирует уменьшение объема связанное с увеличением  $Z$ .

Величина объемного эффекта зависит от скорости нагрева или охлаждения, взаимного расположения кристаллитов, количества газов, растворенных в железе, и других факторов.

При нагревании в точке  $A_4$  ( $\gamma \rightarrow \delta$ -превращение) наблюдается увеличение удельного объема, которое равняется +0,26%.

В точке плавления удельный объем железа увеличивается на 1%. При 1539 °C жидкое железо имеет удельный объем 0,1383  $см^3/г$ .

На рис. 2.87 показана приблизительная зависимость удельного объема от температуры. Штриховая линия характеризует идентичность  $\alpha$ - и  $\delta$ -железа.

При аллотропическом превращении изменяются силы связи в решетке, что сопровождается изменением атомного объема.

Из табл. 2.18 видно, каким образом изменяются свойства марганца при аллотропических переходах. Изменение решетки при  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ -превращениях сопровождается усилением металлических свойств: пластичности, электропроводности и др., но плотность при этом падает.



Таблица 2.18  
Свойства и структура  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -Мп

Параметры	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Тип решетки	Центрированный куб	Центрированный куб	Гранецентрированная
Число атомов в элементарной ячейке	2	2	4
Температура устойчивости, $^{\circ}\text{C}$	Ниже 742	742-1191	Выше 1191
Период решетки, $\text{нм}$	0,8914	0,6470	0,3862
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	7,4	7,29	7,2
Характеристика твердости	Царапает стекло	Царапает стекло	Мягкий
Хрупкость	Очень хрупкий	Очень хрупкий	Гнется
Электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$0,14\cdot 10^4$	$1,10\cdot 10^4$	$4,4\cdot 10^4$
Температурный коэффициент электросопротивления, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	0,00017	0,00136	0,0053

Не представляется возможным указать общие закономерности объемных эффектов аллотропических превращений. При плавлении, так же как и при аллотропических превращениях, объем изменяется скачками. Однако изменение объема при плавлении, как правило, значительно превосходит изменение объема при аллотропических превращениях.

Изменение объема при плавлении непереходных металлов (табл. 2.19) зависит от типа пространственной решетки.

Металлы с наиболее компактной решеткой характеризуются наибольшим увеличением объема при плавлении, что можно рассматривать как результат ослабления металлической связи. С уменьшением компактности решетки (Na, K, Rb, Cs) уменьшается и объемный эффект плавления. Элементы, занимающие промежуточное положение между металлами и неметаллами (Sb, Bi, Ga, Si), при плавлении становятся более компактными; их координационное число при переходе в жидкое состояние возрастает до



Механические и физические свойства материалов

8—10 единиц. Здесь имеет место переход от преимущественно ковалентной связи к металлической, что видно также по изменению электрических свойств.

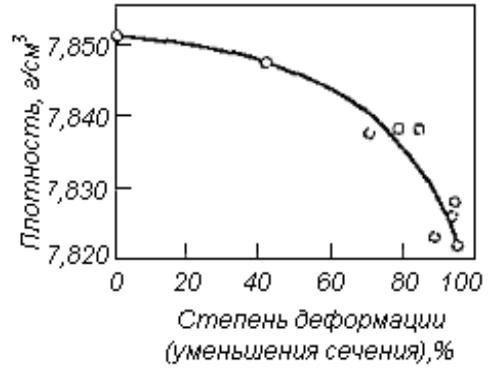
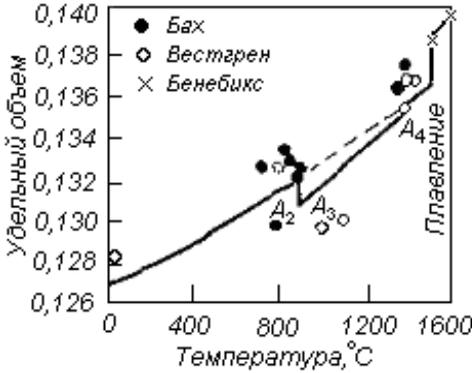


Рис. 2.87 Изменение удельного объема железа при нагревании

Рис. 2.88 Зависимость плотности технического железа(0,07%С) от степени деформации

Таблица 2.19

Изменение объема при плавлении металлов

Металл	Изменение объема при плавлении, %	Тип пространственной решетки	Координационное число	Металл	Изменение объема при плавлении, %	Тип пространственной решетки	Координационное число
Cu	+4,25	Г.ц.к.	12	Rb	+2,5	О.ц.к.	8
Ag	+3,4			Cs	+2,5		
Au	+5,03			Sb	-0,95		
Al	+6,26			Bi	-3,3	Ромбоэдрическая	3
Pb	+3,38			Ga	-3,24	Ромбическая	4
Mg	+4,1	Sn	+2,6	Тетрагональная			
Zn	+4,7	Гексагональная компактная	6	Si	-10	Тип алма-	4
Cd	+4,72						



Na	+2,5	О.ц.к.	8	AlSb	-1,5	за	4
K	+2,5			Mg <sub>2</sub> Sn	-2,2	Тип флюорита	
				Mg <sub>2</sub> Pb	-2,6		

Горячая пластическая деформация (прокатка, ковка, штамповка), как правило, повышает плотность литых железа и стали, что обусловлено заполнением пор и раковин. Некоторое макроскопическое уплотнение железа и стали происходит также и в результате холодной деформации при малых степенях обжатия (не выше 10%). При более сильных обжатиях удельный объем возрастает. Зависимость плотности от степени деформации показана на рис. 2.88.

Уменьшение плотности при пластической деформации объясняется понижением компактности пространственной решетки в результате возникающих в ней искажений. Возврат и рекристаллизация при нагреве деформированного металла повышают его плотность, возвращая практически к исходному значению.

Увеличение объема металла вследствие холодной пластической деформации (термодинамически) объяснено Зинером. Исходя из того, что добавочная энергия деформированного металла обуславливает как растяжение, так и сдвиг в кристалле, а также из того, что упругие модули растяжения и сдвига различны по величине, Зинер показал, что увеличение объема пропорционально энергии самоуравновешенных внутренних напряжений, возникающих при деформации.

При всестороннем упругом сжатии плотность возрастает, а объем металла уменьшается вследствие сближения атомов. Коэффициент сжимаемости

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}, \quad (2.73)$$

где  $p$  — внешнее давление,  $H/cm^2$ .

Таблица 2.20

КОЭФФИЦИЕНТ СЖИМАЕМОСТИ  $\kappa \cdot 10^8, cm^2/H$

Li 86	Be 7,8														
Na 142	Mg 29,5	Al 13,4													



Механические и физические свойства материалов

K 232	Ca 57	Sc -	Ti 8,0	V 6,1	Cr 6,0	Mn 7,9	Fe 5,9	Co 5,4	NNi 55,3	CCu 77,2	ZZn 116,6	GGa 220	GGe 114,1	AAAs 444	Se 11,8
Rb 328	Sr 82	Y -	Zr 11	Nb 5,7	Mo 3,5	Tc -	Ru 3,4	Rh 3,6	PPd 55,3	AAg 99,9	CCd 220	IIn 225	SSn 118,8	SSb 224, 0	Te 50,8
Cs 365	Ba 102	La 35	Hf 9	Ta 4,8	W 2,9	Re 2,7	Os 2,6	Ir 2,7	PPt 33,6	AAu 55,8	HHg 334	TTl 334, 8	PPb 223,7	BBi 229, 2	Po

Значение  $\chi$  уменьшается с увеличением давления и увеличивается при нагревании.

Сжимаемость железа в интервале давлений 0—120000 Н/см<sup>2</sup> при 30 °С определяется уравнением

$$\chi = 0,587 \cdot 10^{-7} - 2,1 \cdot 10^{-13} p,$$

где  $p$  — приложенное давление. При нагреве на 100 °С (при атмосферном давлении) сжимаемость железа увеличивается на 4%.

Коэффициент сжимаемости стали практически тот же, что у железа.

В кристаллах некубической системы величина  $\chi$  зависит от направления. Измеряя изменение линейных размеров  $d//$  вдоль и поперек главной кристаллографической оси, можно приблизительно определить

$$\chi \approx \frac{1}{p} \left[ \left( \frac{\partial l}{l} \right)_{||} + 2 \left( \frac{\partial l}{l} \right)_{\perp} \right]. \quad (2.74)$$

У некубических металлов с плотной упаковкой (Mg, Sn)  $\chi$  почти не зависит от направления. В отсутствие плотной упаковки (Zn, Cd, Sb, Bi) сжимаемость вдоль главной оси во много раз больше, чем перпендикулярно ей. Это свидетельствует о том, что связь в гексагональных или тригональных слоях атомов в этих металлах прочнее, чем между слоями. Сжимаемость является периодической функцией положения металла в системе Менделеева (табл. 2.20). Она минимальна у переходных металлов.

Общепринято, что в переходных металлах в образовании связи участвуют внешние, т. е. расположенные вне оболочки инертного газа,  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электроны. Увеличение среднего числа электронов на атом, осуществляющих связь в металлах, сопровождается уменьшением атомного объема и сжимаемости. Если



## Механические и физические свойства материалов

считать, что сжатие происходит вследствие уплотнения электронного газа, находящегося между ионами, то величина  $\chi$  должна расти вместе с межионными промежутками и уменьшаться с увеличением числа внешних электронов. Это предположение подтверждается экспериментально.

Магнитное упорядочение как превращение II рода приводит к постепенному изменению объема, соответственно плотности, закономерности которого будут рассмотрены при обсуждении термического расширения. Переход в сверхпроводящее состояние вызывает увеличение объема, однако оно очень мало ( $\Delta V/V \approx 10^{-8}$ ). Плотность (или объем) металлических фаз (твердых растворов, промежуточных фаз, соединений) определяется их пространственной решеткой и ионными радиусами компонентов. Последние в металлических фазах отличаются от ионных радиусов, вычисленных для чистых металлов.

Объемные изменения при образовании твердого раствора малы и его удельный объем — почти линейная функция весовой концентрации компонентов. Как правило, наблюдается отклонение от аддитивности в сторону уменьшения удельного объема. Исключение составляют сплавы переходных, в частности, ферромагнитных металлов. Например, плотность Fe—Ni сплавов, имеющих  $\gamma$ -решетку, существенно меньше рассчитанной по правилу аддитивности (рис. 2.89). То же самое относится к Fe—Co сплавам.

При возникновении заметного химического взаимодействия и усилении связи в случае образования соединений и промежуточных фаз с присущими им своеобразными пространственными решетками, отмечается часто встречающаяся тенденция к уменьшению ионного радиуса по сравнению с чистым металлом. Даже при столь слабо выраженном химическом взаимодействии как упорядочение, происходит сжатие решетки и уменьшение ионных радиусов компонентов (за исключением Fe—Co сплавов).

В противоположность этому возникновение неоднородности внутри твердого раствора ( $K$ -состояние), например, в сплавах Ni—Fe—Mo приводит к расширению пространственной решетки. В большинстве других сплавов  $K$ -состояние ведет к сжатию решетки.

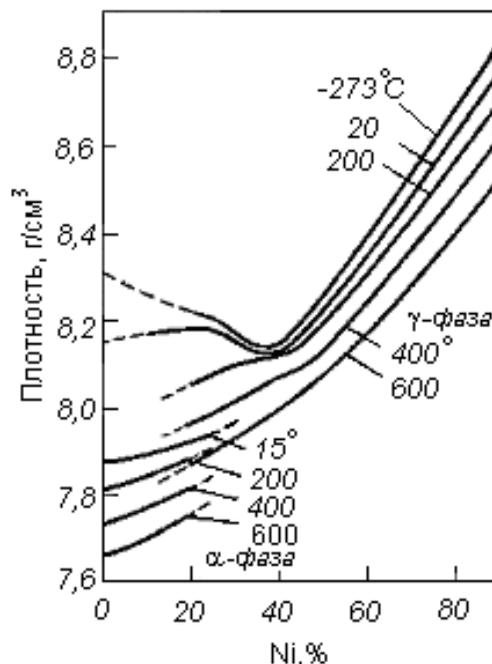


Рис. 2.89 Плотность сплавов Fe-Ni по рентгеновским данным

Упорядочение твердого раствора в сплаве  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  приводит к уменьшению объема. В таком же сплаве, но с 5% Mo, где при нагреве однородного твердого раствора имеет место  $K$ -состояние, происходит увеличение объема. Сплав с 1% Mo не испытывает объемных изменений. Приведенные результаты согласуются с данными измерения электрического сопротивления этих сплавов.

При определении плотности твердого раствора или промежуточной фазы переменного состава можно воспользоваться формулой (2.72) с той разницей, что вместо атомной массы  $A$  нужно подставить среднюю атомную массу, величина которой определяется атомными массами и концентрациями компонентов, образующих этот твердый раствор. Допустим, что в твердый раствор входят компоненты, процентное содержание (по массе) которых  $c_1, c_2, c_3$  и т. д., а атомные массы  $A_1, A_2, A_3$  и т. д., тогда средняя атомная масса



$$A_{cp} = \frac{100}{\frac{c_1}{A_1} + \frac{c_2}{A_2} + \frac{c_3}{A_3} + \dots} \quad (2.75)$$

Подставляя величину  $A_{cp}$  формулу (2.72), можно вычислить плотность твердого раствора.

При образовании соединений их плотность можно также подсчитать, исходя из объема и массы элементарной ячейки.

На рис. 2.90 показано изменение атомного объема в сплавах Си—Zn, Ag—Zn и Ag—Cd. Видно, что экспериментальные значения идут ниже рассчитанных в предположении аддитивности. Видны перегибы в точках, соответствующих составам электронных соединений. Значительное сжатие наблюдается при образовании фаз Лавеса, характеризующихся металлической связью и насчитывающих более 300 представителей. Эти фазы имеют формулу  $AB_2$  и составлены из большого атома  $A$  и двух меньших атомов  $B$  ( $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$ ). Чем больше отношение  $V_A/V_B$ , тем больше относительное уменьшение объема, соответственно — увеличение плотности при образовании фазы. При  $V_A/V_B = 1,3 \div 2$  увеличение плотности  $\Delta d/d$ , найденное по рентгеновским данным, составляет 0—20%; при  $V_A/V_B = 3 \div 4$  увеличение плотности соединения по сравнению с плотностью, вычисленной в предположении аддитивности, достигает 40%. Имеются, однако, соединения, при образовании которых наблюдается увеличение объема и уменьшение плотности до 20%.

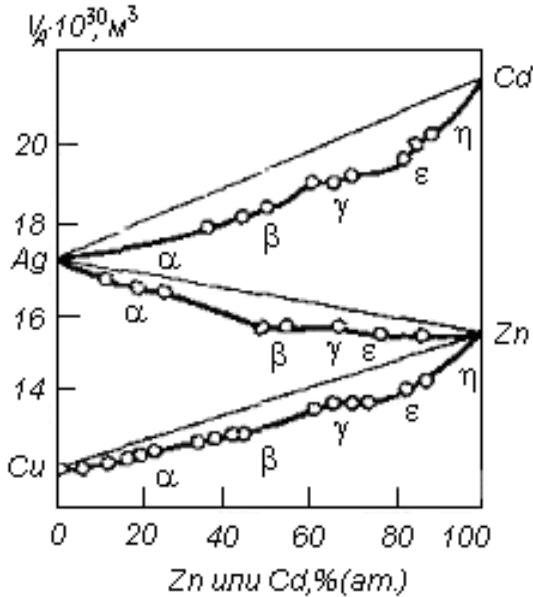


Рис. 2.90 Атомный объем в сплавах Cu-Zn, Ag-Zn и Ag-Cd

В табл. 2.21 указаны некоторые фазы Лавеса с кубической структурой типа  $MgCu_2$  и гексагональной структурой типа  $MgZn_2$ , характеризующиеся отрицательным изменением объема. В табл. 2.22 приведены данные об относительном изменении объема при образовании  $\sigma$ -фаз, образующихся в сплавах переходных металлов. С позиций электронной теории изменение атомного объема при аллотропическом превращении в металлах и образовании промежуточных фаз качественно можно связать с изменением среднего числа электронов, участвующих в образовании связи. Чем больше электронов участвует в образовании связи, тем меньше атомный объем.



Таблица 2.21

Относительное изменение объема при образовании фаз  
лавеса

Соединение	$\Delta V/V_0$	Соединение	$\Delta V/V_0$	Соединение	$\Delta V/V_0$
Тип $MgCu_2$					
NbBe <sub>2</sub>	-2	HfW <sub>2</sub>	-1	UIr <sub>2</sub>	-6
TaBe <sub>2</sub>	-1	ZrMo <sub>2</sub>	-1	UOs <sub>2</sub>	-7
TiBe <sub>2</sub>	+2	ZrV <sub>2</sub>	-1	NpMn <sub>2</sub>	-8
LaMg <sub>2</sub>	-2	ZrW <sub>2</sub>	0	NpRu <sub>2</sub>	-10
HfMo <sub>2</sub>	0	GdMg <sub>2</sub>	+2	NpOs <sub>2</sub>	-11
HfV <sub>2</sub>	-1	UMn <sub>2</sub>	-1	NpIr <sub>2</sub>	-10
Тип $MgZn_2$					
MoBe <sub>2</sub>	+1	WBe <sub>2</sub>	+3	TaMn <sub>2</sub>	+5
ReBe <sub>2</sub>	+4	MnBe <sub>2</sub>	+6	URE <sub>2</sub>	-8
RuBe <sub>2</sub>	-15	NdMn <sub>2</sub>	+2	NpRe <sub>2</sub>	-11
Vbe <sub>2</sub>	+1				

С увеличением собственного магнитного момента («магнитных» электронов) уменьшается число электронов связи и увеличивается объем. Так, в соединении RuBe<sub>2</sub> рутений увеличивает свой магнитный момент, число электронов связи уменьшается и образование соединения характеризуется большим отрицательным объемным эффектом. Напротив, большие положительные изменения объема MnBe<sub>2</sub>, TaMn<sub>2</sub> вызваны, вероятно, уменьшением магнитного момента Mn при образовании соединения. Аномально большие отрицательные отклонения объемов WRe<sub>2</sub>, NpRe<sub>2</sub>, NpOs<sub>2</sub>, NpIr<sub>2</sub> от аддитивных связаны с магнитным упорядочением в этих соединениях.

Однако не только изменение магнитного состояния атомов может вызвать уменьшение атомного объема; в этом же направлении действуют такие факторы, как образование структур с вакантными узлами кристаллической решетки (фазы вычитания — NiAl, CoAl и др.), образование полупроводниковых соединений с направленными ковалентными связями (AlSb,  $\Delta V/V = -20\%$ ; CdSb,  $\Delta V/V = -10\%$ ).

Была предпринята оценка сжимаемости некоторых соединений со смешанной связью и электронных соединений. Измерен-



### Механические и физические свойства материалов

ные значения в большинстве случаев на 10—50 % оказались ниже вычисленных из сжимаемости компонентов в предположении аддитивности, что обусловлено усилением связи между атомами. Даже в тех случаях, когда образование соединений из непреходных металлов сопровождалось расширением, сжимаемость все же уменьшалась. Так, в случае  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$  объем увеличивается на 22 %, а сжимаемость уменьшается на 27 %, в случае  $\text{Mg}_3\text{Al}_2$  объем возрастает на 3,7 %, а сжимаемость не изменяется.

Таблица 2.22

Относительное изменение объема при образовании  $\sigma$ -фаз

Соединение	$\Delta V/V \cdot 10^0$	Соединение	$\Delta V/V \cdot 100$	Соединение	$\Delta V/V \cdot 10^0$
IrMo	-1	NbRe	0	$\text{Ru}_2\text{W}_3$	-1
$\text{IrW}_2$	-2	$\text{OsTa}_3$	0	$\text{Tc}_3\text{W}$	-1
$\text{Mo}_2\text{Os}$	-2	$\text{OsW}_3$	0	$\text{Nb}_3\text{Pd}_2$	0
MoRe	-1	$\text{Re}_3\text{Ta}_2$	+2	$\text{Nb}_3\text{Pt}_2$	+1
$\text{MoTc}_3$	-2	$\text{Re}_3\text{V}$	+2	$\text{PdTa}_3$	0
$\text{Nb}_3\text{Os}_2$	0	$\text{ReW}_3$	-1	$\text{Pt}_{0,3}\text{Ta}_{0,7}$	+2

Уменьшение объема при образовании ряда соединений пропорционально теплоте их образования. На рис. 2.91 представлена соответствующая эмпирическая зависимость.

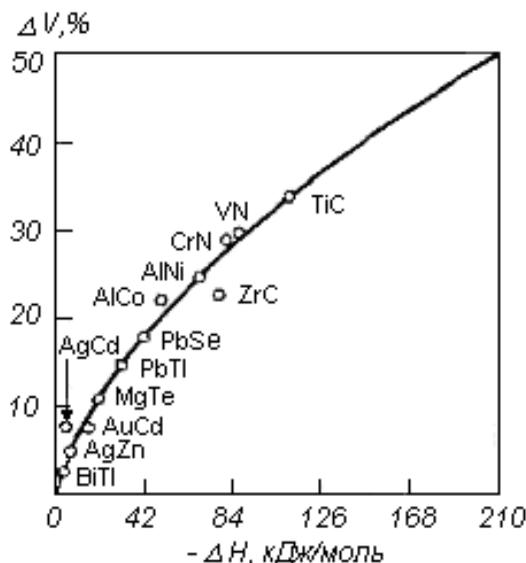


Рис. 2.91 Эмпирическая связь  $\Delta V$  (отклонение объема от аддитивного) с тепловой образования соединений со структурой CsCl и NaCl

Пористость металлических образцов приводит к тому, что плотность, определенная методом взвешивания, является менее достоверной величиной, чем подсчитанная на основе рентгенографических данных.

Если сплав представляет собой гетерогенную смесь двух фаз, то удельный объем изменяется прямолинейно в функции весовой концентрации этих фаз. Допустим, сплав при любом составе представляет собой смесь компонентов  $A$  и  $B$ . Обозначим удельный объем компонента  $A$  через  $V_1$  и удельный объем компонента  $B$  через  $V_2$ . Если концентрация компонента  $B$  —  $x$  % (по массе) и компонента  $A$  —  $(100-x)$  %, то удельный объем сплава  $V$  можно найти из уравнения

$$V = \frac{(100-x)V_1 + xV_2}{100}. \quad (2.76)$$

Подставляя на место удельных объемов сплава и компонентов величины, обратные плотности, т. е.  $1/d$ ,  $1/d_1$ ,  $1/d_2$ , можно выразить плотность сплава через плотность компонентов

$$d = \frac{100d_1d_2}{xd_1 + (100-x)d_2}. \quad (2.77)$$



## Механические и физические свойства материалов

Этим уравнением определяется гипербола, дающая зависимость  $d$  сплава от концентрации  $x$ . Крайние ординаты этой кривой соответствуют плотностям компонентов  $d_1$  и  $d_2$ .

Зная, что плотность и удельный объем являются величинами обратными, можно получить формулы (2.78) и (2.79) для объемной концентрации. В этом случае, подразумевая под  $x'$  объемную концентрацию компонента  $B$ , получаем прямолинейную зависимость для плотностей

$$d = \frac{100 - x' d_1 + x' d_2}{100} \quad (2.78)$$

и гиперболическую зависимость для удельного объема

$$V = \frac{100V_1V_2}{x'V_1 + (100 - x')V_2}. \quad (2.79)$$

Эти выражения можно применять для любого гетерогенного сплава. Однако при этом  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $V_1$  и  $V_2$  будут относиться не к компонентам, а к фазам предельного состава, ограничивающим гетерогенную область, в которой находится сплав;  $x$  и  $x'$  также будут характеризовать относительное количество фаз (весовое или объемное) в рассматриваемом сплаве.

Выведенные формулы относятся к гетерогенным сплавам, в которых отсутствуют пористость и внутренние напряжения (от наклепа и т. п.), являющиеся следствием искажений пространственной решетки. Эти формулы нельзя, применить к дисперсным гетерогенным смесям.

Значения плотности многочисленных сплавов определены экспериментальным путем.

Влияние углерода и легирующих примесей на плотность железа можно определить из линейной зависимости.

$$d = d_o + \Delta dx, \quad (2.80)$$

где  $d$  — плотность стали;  $d_o$  — плотность чистого железа;  $\Delta d$  — приращение плотности на 1 % примеси;  $x$  — содержание примеси, % (по массе).

Эта формула справедлива для сравнительно небольших концентраций.

В табл. 2.23 приведены значения  $\Delta d$  для различных примесей и указаны пределы применимости формулы (2.80).

Влияние углерода, указанное в табл. 2.23, относится к отожженной углеродистой стали. Как известно, плотность стали зависит от ее микроструктуры, получающейся в результате той или иной термической обработки. В следующем ряду плотность



## Механические и физические свойства материалов

возрастает слева направо: мартенсит,  $\alpha$ -Fe + Fe<sub>3</sub>C (перлит, сорбит, бейнит), аустенит.

Таким образом, наибольшей плотностью обладает аустенит, наименьшей — мартенсит; при закалке на мартенсит объем увеличивается (табл. 2.24).

Таблица 2.23

Изменение плотности железа на 1% (по массе) примеси

Элемент	$\Delta d$	Предел применимости формулы (2.80), %	Элемент	$\Delta d$	Предел применимости формулы (2.80), %
C	-0,040	1,55	Ni	+0,004	5,0
			Cr	+0,001	1,2
P	-0,117	1,1	W	+0,095	1,5
S	-0,164	0,2	Si	-0,073	4,0
Cu	+0,011	1,0	Al	+0,120	2,0
Mn	-0,016	1,5	As	+0,100	0,15

При отпуске закаленной стали происходит ряд объемных изменений в соответствии с внутренними превращениями. При отпуске мартенсита происходит сжатие стали; превращение аустенита в мартенсит сопровождается расширением стали.



Таблица 2.24

Приращение объема железа в зависимости от содержания С и Mn

Процентное увеличение объема при закалке от 800°С			Процентное увеличение объема при закалке от 800°С		
	С, %	Mn, %		С, %	Mn, %
0,58	0,90	0,46	0,83	0,11	0,43
0,70	0,39	0,75	1,20	0,20	0,60
0,83	0,28	0,99			

На рис. 2.92,а приведена зависимость удельного объема стали, закаленной на мартенсит, от содержания углерода.

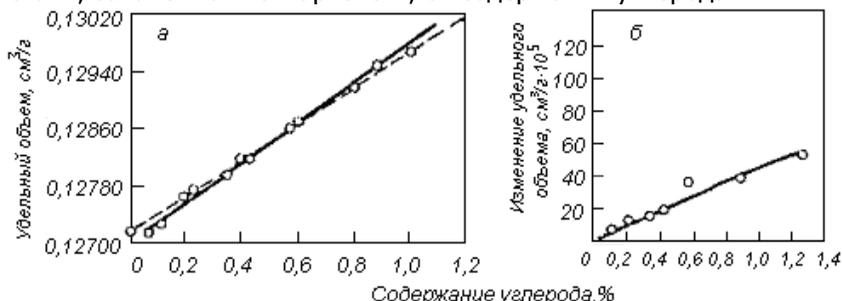


Рис. 2.92 Удельный объем стали при закалке на мартенсит (а) и отпуске 300°С, 40 ч (б) в зависимости от содержания углерода. Сплошная линия – непосредственное определение, штриховая – по рентгеновским данным

Результаты непосредственного определения удельного объема и его вычисления из данных рентгеноструктурного анализа хорошо совпадают. Объемный эффект  $\Delta V$  отпуска при 300°С в течение 40 ч, при котором мартенсит распадается на феррит и цементит, линейно зависит от содержания углерода (рис. 2.92, б).

Экспериментально установлено, что превращение аустенита в мартенсит, независимо от содержания углерода, начинается при определенном его удельном объеме, равном приблизительно 0,1295 см³/г. Отсюда следует, что точка М (мартенситная



### Механические и физические свойства материалов

точка) должна лежать при тем более низкой температуре, чем выше содержание в стали углерода, так как при определенной данной температуре удельный объем аустенита почти линейно растет с содержанием углерода. Аллотропическое превращение аустенита в мартенсит наступает при строго определенном сближении атомов железа при охлаждении аустенита. Отсюда следует также, что увеличение объема стали в точке  $M$  пропорционально содержанию углерода в твердом растворе.

#### 3.10.2. Термическое расширение металлов

Обычное свойство твердых тел — их расширение при нагревании. Расширение — это увеличение межатомного расстояния в решетке. Представим себе два атома (рис. 2.93), из которых левый закреплен в точке  $a$ , а правый колеблется относительно точки  $b$ , причем амплитуда колебания, как показано штриховой линией (1 и 2), возрастает с повышением температуры от  $T_1$  до  $T_2$ . При удалении колеблющегося атома от неподвижного (1) возникает сила притяжения  $K_1$ , при приближении — сила отталкивания  $K_2$ .  $K_2$  всегда больше  $K_1$ . Так как  $K_2 > K_1$  то при увеличении амплитуды колебания с ростом температуры (рис. 2.93, снизу) расстояние  $\rho$  возрастает ( $\rho''_0 > \rho'_0$ ). Если рассмотренную простейшую модель перенести на трехмерное тело (решетку) мы получим явление теплового расширения.

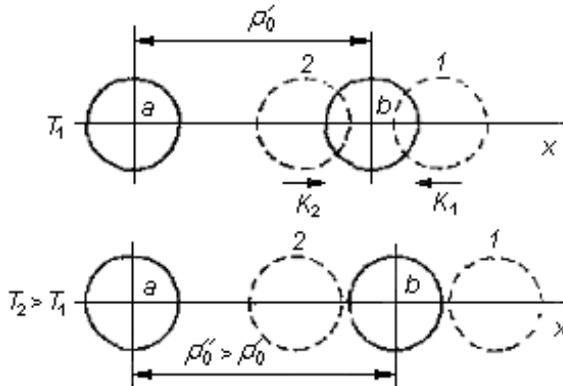


Рис. 2.93 Модель из двух атомов, иллюстрирующая тепловое расширение



## Механические и физические свойства материалов

Средний коэффициент линейного расширения может быть вычислен по формуле

$$l_2 = l_1 \left[ 1 + \bar{\alpha} (T_2 - T_1) \right] \quad (2.81)$$

где  $l_1$  и  $l_2$  — длины стержня при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $\bar{\alpha}$  — средний коэффициент расширения.

Отсюда

$$\bar{\alpha} = \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} \frac{1}{l_1}. \quad (2.82)$$

При переходе к истинному коэффициенту расширения разности  $T_2 - T_1$  и  $l_2 - l_1$  стремятся к нулю, а длина  $l_1$  к  $l_T$  (длина при температуре  $T$ ). Истинный коэффициент

$$\alpha_T = \frac{dl}{dT} \frac{1}{l_T}. \quad (2.83)$$

При наличии кривой  $l = \varphi(T)$  для данного материала значение  $\alpha_T$  можно получить для любой температуры. Для этого из кривой берется  $l_T$  и первая производная в этой точке.

Экспериментальную зависимость длины  $l$  от температуры  $T$  обычно описывают с помощью степенного ряда

$$l = l_0 \left( 1 + \alpha t + \alpha' t^2 + \dots \right), \quad (2.84)$$

при  $\alpha, \alpha' \dots$  постоянные величины;  $l_0$  — исходная длина при температуре  $T_0$ ,  $t = T - T_0$ .

$$\alpha_T = \alpha_p + \alpha_z + \alpha_m + \dots, \quad (2.85)$$

где  $\alpha_p, \alpha_z, \alpha_m \dots$  — коэффициенты, характеризующие вклад колебаний кристаллической решетки, энергии электронов, магнитного взаимодействия и другие вклады.

### 3.10.3. Дилатометрическое исследование термической обработки

Как отмечалось, внутренние превращения в металлах и сплавах характеризуются изменением объема. Линейных размеров и коэффициента расширения. На изучении этих изменений основан дилатометрический метод. В научно-исследовательской и контрольной работе широко распространён дифференциальный оптический дилатометр Шевенара, с помощью которого удаётся записать на фотопластинку дилатометрические кривые в координатах абсолютное удлинение — температура. Существует также ряд других конструкций дилатометров с электрическим преобразованием изменения линейных размеров образца, использую-



щим индуктивные или ёмкостные датчики.

Эти приборы применяют для определения коэффициента линейного расширения и критических точек в стали. Этим, однако, не ограничивается область применения дилатометрического метода. Широкое распространение этот метод получил при исследовании кинетики превращений, идущих при термической обработке стали. Преимущества этого метода заключаются в малой инерции прибора, позволяющего проследить за быстропротекающими превращениями, совершающимися при быстром нагреве, при закалке стали и т. п. Кроме того, очень часто объемный эффект того или иного превращения (измеряемый по удлинению образца) значительно заметнее эффекта термического. Например, при закалке стали, как уже говорилось, тепловой эффект перехода аустенита в мартенсит сравнительно мал, так как переохлажденная система (мартенсит) обладает большим запасом внутренней энергии, чем гетерогенная смесь феррит + карбиды в отожженной стали. Наоборот, объемный эффект закалки даже больше, чем эффект отжига, так как аустенит из всех возможных структур стали обладает наибольшей плотностью, а мартенсит — наименьшей. Можно было бы привести еще много аналогичных примеров.

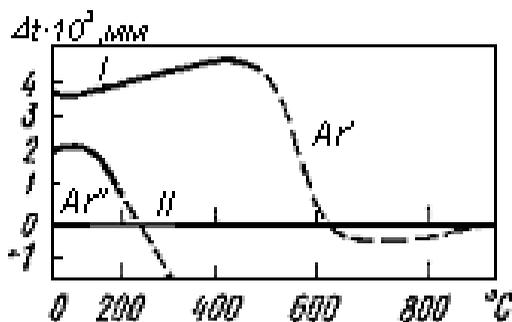


Рис. 2.94 Кривые охлаждения стали с содержанием 0,4%С, полученные на проволочном дилатометре

Для исследования воздушной закалки можно применить дифференциальный дилатометр Шевенара, измененный таким образом, чтобы измерения можно было проводить на тонких проволочных образцах и эталоне. На рис. 2.96 изображены кривые охлаждения углеродистой стали (0,4% С), полученные на таком



## Механические и физические свойства материалов

приборе.

Отклонения световой точки по оси абсцисс характеризуют температуру, а по оси ординат — разность удлинений (или сжатий) эталона и образца.

Кривая *I* получена при охлаждении образца в азоте, а кривая *II* — в водороде. В первом случае скорость охлаждения была ниже критической, и точка  $A_{r'}$  спустилась только до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , во втором случае критическая скорость охлаждения была превзойдена, и критическая точка появилась в районе  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $A_{r'}$ ).

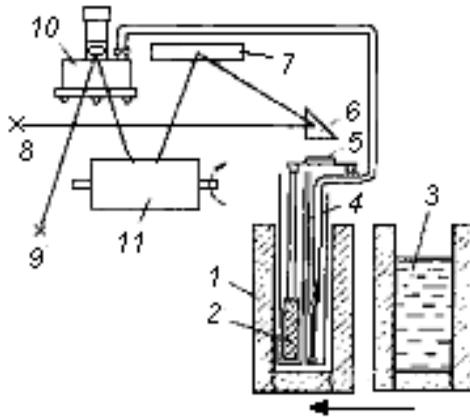


Рис. 2.95 Установка для изучения распада переохлажденного аустенита:

- 1 – печь; 2 – образец; 3 – металлическая ванна; 4 – термоэлемент;
- 5 – зеркальце; 6 – призма; 7 – зеркало; 8 и 9 – источники света;
- 10 – гальванометр; 11 – вращающийся барабан

Для изучения изотермического распада аустенита dilatометр Шевенара был значительно видоизменен — таким образом, что эталон был исключен из схемы и запись велась не на фотопластинке, а на вращающемся барабане, изображенном на рис. 2.95. При этом на барабане одновременно записывались две кривые в координатах удлинение — время и температура — время.

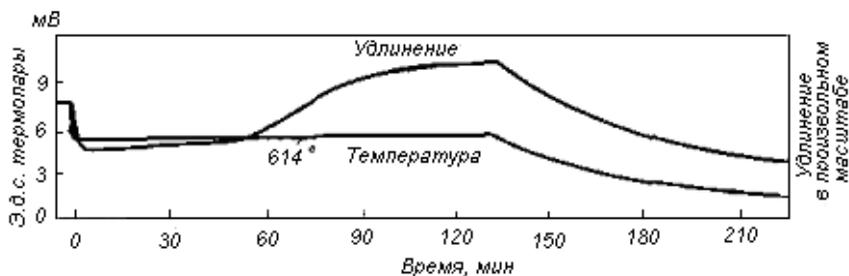


Рис. 2.96 Кривые удлинения и температуры при изотермическом распаде аустенита в хромоникелевой стали

Удлинение образца на барабане фиксировалось при помощи луча света, который от осветителя направлялся через неподвижную призму на зеркальце дилатометра; отраженный луч снова проходил через призму, попадал на неподвижное зеркальце и, отражаясь от него, падал на вращающийся барабан, покрытый светочувствительной бумагой. На барабане, кроме того, фиксировались показания зеркального гальванометра, присоединенного к термопаре, с помощью которой измерялась температура образца. Термопара находилась во второй кварцевой трубочке, которая в обычной конструкции предназначена для эталона. Оптическое увеличение системы равнялось 350, и, таким образом, перемещение «зайчика» на барабане в 1 мм приблизительно соответствует 0,003 мм удлинения или при длине образца 50 мм — 0,006 % относительного удлинения.

В процессе исследования образец нагревался в передвижной трубчатой печи до температуры закалки 860 °С, вслед за тем он по возможности быстро погружался в металлическую ванну, предварительно нагретую до температуры изотермической выдержки, где выдерживался определенное время, и охлаждался на воздухе. Чтобы головка дилатометра оставалась неподвижной (во избежание нарушения оптической системы прибора) авторы перемещали не образец, а печи в направлении, показанном на рис. 2.95 стрелкой.

На рис. 2.96 показана кривая, соответствующая изотермическому распаду аустенита в стали с содержанием 0,35 % С, 0,86 % Сг и 4,04 % Ni при 614 °С. Отсчет был начат с момента погружения образца в ванну термостата. Вначале, по мере того как температура образца падала с 860 до 614 °С, происходило его чисто термическое сжатие. При дальнейшей выдержке образец



## Механические и физические свойства материалов

расширялся сначала медленно, затем быстрее вследствие распада аустенита и его перехода в перлит. На 135-й минуте изотермическая выдержка была закончена, образец охлаждался на воздухе, в результате чего происходило его термическое сжатие.

Общим недостатком дилатометрического метода для изучения внутренних превращений является то, что количественный расчет получающихся кривых не может быть произведен с достаточной достоверностью, так как почти невозможно количественно отделить объемный эффект превращения от чисто термического расширения или сжатия. В отношении количественной оценки степени распада аустенита наилучшим является магнитный метод, которому в этом смысле значительно уступают как электрический, так и дилатометрический методы.

Для одновременного измерения магнитных свойств, электрического сопротивления и удлинения в процессе нагрева была сконструирована специальная установка, общий вид которой показан на рис. 2.97. Магнитные свойства на этой установке определяются описанным ранее баллистическим методом. Кварцевая трубка 1 с испытуемым образцом 2 помещается в печь 3 с бифилярной обмоткой 4, а печь 3 в свою очередь помещается в намагничивающий соленоид 5. Последний изнутри охлаждается проточной водой.

На кварцевой трубке намотана платиновая баллистическая обмотка 6, включенная в цепь гальванометра. На этой же трубке выше образца расположена компенсационная обмотка 7, включенная навстречу баллистической. Вследствие взаимодействия токов, индуцируемых в этих обмотках, величина отклонения баллистического гальванометра пропорциональна  $B - \mu_0 H = j$ .

Для измерения удлинения или сжатия образца его верхний конец через верхнюю упорную гайку 15 и кварцевый стержень 8 упирается в подвижной штифт индикатора 9, укрепленного с помощью кронштейна 10 на каркасе 11 соленоида. Нижний конец образца упирается в донышко кварцевой трубки через нижнюю упорную гайку 12.

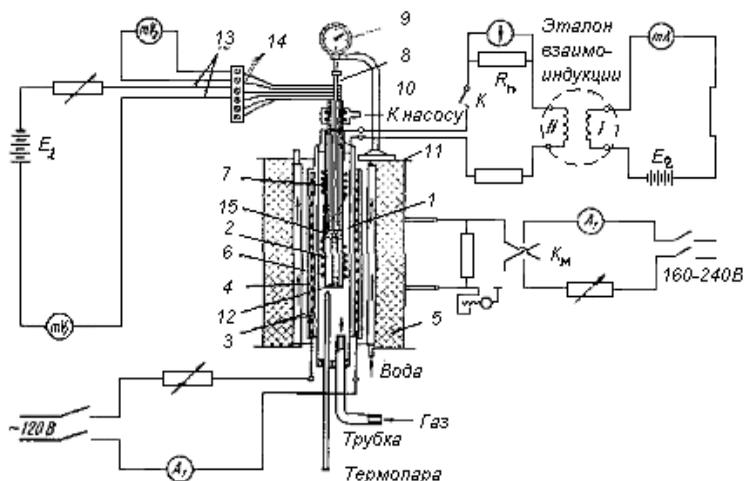


Рис. 2.97 Схема установки для измерения удлинения, магнитных и электрических свойств

Электрическое сопротивление образца определяется методом амперметра—вольтметра или потенциометрически. На рис. 2.97 видны четыре провода: токовые 13 и потенциальные 14. В цепи токовых проводов включен источник постоянного тока  $E_2$ .

Во избежание окисления и обезуглероживания образца при нагреве через печь можно пропускать струю нейтрального газа.

Ниже приведены экспериментальные данные, полученные на этой установке (рис. 2.97). Сталь ЭИ184 состава 1,02% С; 0,25% Мn; 1,53% Si; 12,35% Cr; 2,20% V; 0,24% Ni; 0,03% S и 0,01% P была закалена с 1200 °С в масле и отпускалась до 540 °С с выдержкой при этой температуре в течение 4 ч. После закалки сталь содержала значительное количество аустенита.

В процессе нагрева при отпуске и во время выдержки измерялись удлинение  $\Delta l$ , удельное электрическое сопротивление  $\rho$ , коэрцитивная сила  $H_c$  и намагниченность, близкая к насыщению,  $\alpha$ .

Кривые  $\Delta l$  и  $\alpha$  на рис. 2.98 показывают, что аустенит переходит в мартенсит при охлаждении от 100 °С до комнатной температуры; намагниченность -  $\alpha$ , удлинение  $\Delta l$  и коэрцитивная сила  $H_c$  в этом интервале резко возрастают (значения свойств на рис. 2.98 даны в относительных единицах).

Видно также, что в процессе выдержки при 540 °С в течение 4 ч из твердого раствора (в основном из аустенита) выделя-



## Механические и физические свойства материалов

ются карбиды, вследствие чего электрическое сопротивление  $\rho$  падает, а коэрцитивная сила  $H_c$  растет. Если бы это было обусловлено переходом аустенита в мартенсит, то в процессе выдержки при  $540\text{ }^\circ\text{C}$  росли бы  $\Delta l$  и  $\alpha$ , чего в действительности нет. Обоеднение аустенита углеродом и легирующими примесями при  $540\text{ }^\circ\text{C}$  собственно и обуславливает переход аустенита в мартенсит при охлаждении в интервале  $100\text{—}20\text{ }^\circ\text{C}$ . При нагревании в интервале  $300\text{—}350\text{ }^\circ\text{C}$  происходит возрастание коэрцитивной силы. Повидимому, и здесь мы имеем выделение карбидной составляющей.



Механические и физические свойства материалов

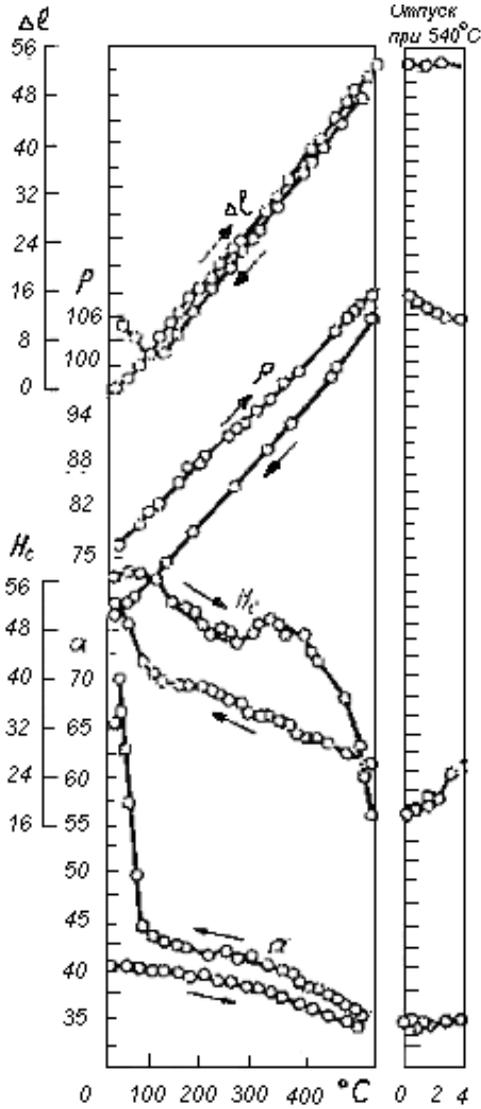


Рис. 2.98. Изменение физических свойств закаленной стали ЭИ 184 в процессе отпуска



### III. ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ ТВЁРДОГО ТЕЛА ПРИ СОЗДАНИИ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

#### 1. Ферримагнетизм. Ферриты

Представим себе, что существует кристалл, структура которого соответствует двум подрешеткам, связанным антиферромагнитно, но подрешетки обладают различным по величине магнитным моментом. Тогда определенная область такого кристалла будет спонтанно намагниченной вследствие разности магнитного момента подрешеток (теория двух подрешеток, предложенная Неелем, некоторыми учеными считается ошибочной, но будем пользоваться ею из соображений простоты и наглядности). Такие тела действительно существуют. Их называют *ферримагнетиками*, или *ферритами*, а магнитные свойства таких тел именуется термином *ферримагнетизм*. Исходя из модели двух подрешеток, ферримагнетик можно рассматривать как нескомпенсированный антиферромагнетик.

Ферриты представляют собой твердые растворы, состоящие из окиси железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и окислов одного или нескольких металлов. В состав ферритов могут входить окислы лития, цинка, никеля, кадмия, свинца, меди, магния, марганца и других металлов. Кроме простых ферритов, бывают двойные, в состав которых входят два окисла металла, кроме окиси железа. Термин ферримагнетизм не получил широкого распространения. Чаще просто говорят о ферромагнетизме ферритов, так как они обладают ферромагнитными свойствами.

В ферритах магнитоактивные ионы (имеющие нескомпенсированные спины электронов, находящиеся на внутренних оболочках) не могут непосредственно участвовать в обменном взаимодействии, так как они окружены ионами кислорода, не имеющими магнитного момента. Полагают, что в таких веществах осуществляется косвенное обменное взаимодействие через посредство ионов кислорода.

Ферриты получают спеканием при температуре 900-1400 °С мелко раздробленных и хорошо перемешанных окислов. Изменяя состав и режим обработки ферритов, можно в очень широких пределах изменять их магнитные свойства. Например, коэрцитивная сила некоторых никель-цинковых ферритов составляет сотые доли эрстеда, а у кобальтовых ферритов она дос-



тигает 2000-3000 Э.

Максимальная магнитная индукция ферритов значительно ниже, чем у металлических ферромагнетиков, и составляет (в среднем) 3000-4000 Гс (для металлических ферромагнетиков она имеет значение от 8000 до 25 000 Гс).

Основное преимущество ферритов перед металлическими ферромагнетиками состоит в том, что они, являясь полупроводниками, обладают высоким удельным сопротивлением. Если удельное сопротивление железа равно  $8,5 \cdot 10^{-2} \text{ ом} \cdot \text{см}$ , то для ферритов оно изменяется в пределах от  $10^2$  до  $10^9 \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Обладая высоким удельным сопротивлением, ферриты практически не имеют потерь энергии на вихревые токи. Это качество позволяет использовать ферриты в качестве сердечников катушек индуктивности для высоких частот.

Магний-марганцевые ферриты и некоторые другие материалы, обладающие петлей гистерезиса, близкой к прямоугольной, применяются в качестве элементов логических и запоминающих устройств в электронных вычислительных машинах. В настоящее время в связи с бурным развитием техники высоких и сверхвысоких частот ферриты находят все более широкое применение. Они используются в многоканальной телефонии, в радиолокации, в электроакустике, в быстродействующих электронно-вычислительных машинах и т. п.

Применение ферритов позволяет сократить габариты и уменьшить массу аппаратуры, что имеет весьма важное значение для авиационной и ракетной техники.

## 2. Магнитострикция

Явление *магнитострикции* состоит в изменении формы и размеров тел под влиянием намагничивания. Вообще говоря, свойством магнитострикции обладают все тела, но у ферромагнетиков оно выражено более заметно.

Магнитострикция была впервые обнаружена английским физиком Джоулем в 1842 г. Джоуль заметил, что железный образец при внесении в магнитное поле меняет форму, удлиняясь по одному направлению относительно поля и укорачиваясь по другому. Количественно магнитострикция определяется физической величиной, получившей название константы магнитострикции  $\lambda$ , которая является не чем иным, как относительным удлинением образца.

Продольная магнитострикция (изменение размеров образцов по направлению поля) может быть как положительной, так и



## Механические и физические свойства материалов

отрицательной. Как правило, положительной продольной магнитострикции соответствует отрицательная поперечная магнитострикция. Объем ферромагнетика при этом почти не изменяется (тонкими экспериментами обнаружена и объемная магнитострикция).

Никель и кобальт обладают отрицательной продольной магнитострикцией ( $\lambda < 0$ ). Для железа в слабых полях ( $H < 400 \text{ Э}$ )  $\lambda > 0$ , в сильных ( $H > 400 \text{ Э}$ )  $\lambda < 0$ , при  $H = 400 \text{ Э}$   $\lambda = 0$ . Численное значение  $\lambda$  невелико:  $10^{-5} - 10^{-6}$ . Для никеля, например,  $\lambda = -3 \cdot 10^{-5}$ .

Явление магнитострикции используется при конструировании ультразвуковых генераторов волн. Если ферромагнитный сердечник поместить внутри катушки, которая будет питаться переменным током ультразвуковой частоты, то, вследствие магнитострикции, стержень будет пульсировать с удвоенной частотой. Магнитострикция относится к категории четных эффектов, характер которых не меняется при перемене знака магнитного поля, поэтому и частота магнитострикционных колебаний будет вдвое больше частоты подмагничивающего переменного тока. Если магнитострикционный генератор находится, кроме того, в постоянном подмагничивающем поле достаточно большой интенсивности (чтобы напряженность результирующего поля не меняла знака), то частота магнитострикционных колебаний будет одинакова с частотой переменного тока.

Наибольшая амплитуда магнитострикционных колебаний стержня достигается при выполнении условий магнитострикционного резонанса (частота вынужденных колебаний стержня, определяемая частотой переменного тока, должна совпадать с частотой собственных колебаний стержня, зависящей от размеров и материала ферромагнитного стержня - сердечника). Такой прибор является генератором ультразвуковых колебаний.

Эффект магнитострикции обратим: механическая деформация тела из магнитострикционного материала вызывает изменение состояния намагниченности этого тела.

Прямой и обратный магнитострикционные эффекты нашли широкое применение в приборостроении. Сконструированы разные типы магнитострикционных приборов: реле, вибраторы, резонаторы, фильтры, преобразователи, стабилизаторы, манометры, тензометры, которые обладают высокой чувствительностью и находят применение в схемах автоматического контроля и регулирования процессов.



### 3. Магнитная анизотропия

Механизм процесса технического намагничивания ферромагнетиков, упрощенное описание которого дано ранее, на самом деле значительно сложнее вследствие анизотропии магнитных свойств ферромагнитных кристаллов.

Например, в элементарной кристаллической ячейке  $\alpha$  – железа (объёмно-центрированная кубическая решётка) направлением легкого намагничивания является направление, совпадающее с ребром куба. Таких осей в кристалле 3, следовательно в кристалле железа имеется шесть направлений легкого намагничивания. Направление пространственной диагонали куба в кристалле железа является направлением трудного намагничивания. Направление  $[110]$  – диагональ грани куба – соответствует направлению среднего намагничивания.

В кристалле никеля (гранецентрированная кубическая решетка) осям легкого намагничивания соответствует направление  $[111]$ , а осям трудного намагничивания направление  $[100]$ .

Кобальт, кристаллизующийся в гексагональной системе, имеет одну ось легкого намагничивания, совпадающую с осью призмы.

Если монокристалл железа намагничивать вдоль оси  $[100]$ , то для намагничивания до насыщения достаточно приложить внешнее поле напряженностью 40-50 Э, а для намагничивания до насыщения вдоль оси  $[111]$  – более 400 Э.

Энергия, затрачиваемая для намагничивания образца, будет пропорциональна площади фигуры, ограниченной осью ординат, кривой намагничивания и горизонтальной прямой, проведенной из точки насыщения к оси ординат. По оси абсцисс отложена напряженность намагничивающего поля, а по оси ординат – намагниченность ферромагнетика.

Мерой магнитной анизотропии для данного направления может служить работа, которую должны совершить силы внешнего намагничивающего поля для того, чтобы единицу объема ферромагнетика, намагнитенную до насыщения вдоль оси легчайшего намагничивания, намагнитить до насыщения по данному направлению.

Если вычислить энергию анизотропии намагничивания, как разность энергий намагничивания монокристалла кобальта для осей трудного и легкого намагничивания, то получится



## Механические и физические свойства материалов

величина порядка  $5 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>. Для монокристаллов железа энергия анизотропии намагничивания при комнатной температуре оценивается величиной  $1,4 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>.

Усложнение картины технического намагничивания, вызванное магнитной анизотропией ферромагнетиков, объясняется зависимостью энергии опрокидывания спинов внутри доменов не только от направления магнитного поля, но и от кристаллографического направления. Вероятнее всего, что спины доменов вначале повернутся в направлении одной из осей легкого намагничивания, которая образует меньший угол с  $H$ , а при возрастании  $H$  станут возможны повороты спинов и вдоль осей среднего и трудного намагничивания, если эти оси составляют с  $H$  меньший угол, чем оси легкого намагничивания.

Естественно, что магнитная анизотропия проявляется в монокристаллических образцах, а в поликристаллических не обнаруживается.

Поскольку энергия намагничивания монокристалла железа вдоль оси  $[100]$  в 5-10 раз меньше, чем для поликристаллического железа было бы заманчиво изготавливать сердечники трансформаторов и другие детали электрических устройств, подвергающиеся перемагничиванию, из монокристаллов (или монокристаллических пластин - для устранения вихревых токов), соответственно ориентируя их оси легкого намагничивания. Но изготовление крупных монокристаллов ферромагнетиков технически очень сложно и пока еще не освоено. Однако посредством прокатки железных листов можно в них создать кристаллографическую текстуру (преимущественная ориентация определенных осей микрокристалликов вдоль направления прокатки), которая вызывает магнитную анизотропию материала.

Можно показать, что затронутый вопрос имеет важное практическое значение. В 1957 г. в Англии для создания электрических импульсов в 200000 А в установке, предназначенной для исследования термоядерных реакций, был смонтирован большой сердечник трансформатора тороидальной формы из кремнистого железа с ориентированными зернами. Общая масса магнитного материала для трансформатора составила свыше 100 т. Очевидно, затраты, связанные с изготовлением сердечника трансформатора, обладающего определенной магнитной текстурой (преимущественная ориентация осей легкого намагничивания по желаемому направлению), вполне оправдывается уменьшением потерь энергии, затрачиваемой на перемагничивание сердечника.



#### 4. Контактные явления

Большинство свойств металлов определяется состоянием электронов внутри металла, где существует периодическое поле кристаллической решетки. Граница между металлом и другой средой (вакуум, газ, жидкость, твердое тело) нарушает периодичность поля решетки, поэтому на границе металла будет изменяться состояние электронов. Как следствие этого пограничные слои металла должны обладать свойствами, отличными от объемных свойств. Рассмотрим здесь контактные явления возникающие только на границе двух различных металлов.

Электроны проводимости, движущиеся свободно по всему объему металла, не могут свободно покинуть его, он для них является потенциальной ямой. Для того чтобы выйти из металла в окружающий его вакуум, электрон должен совершить работу, которая называется работой выхода электрона. Так как электроны проводимости имеют в металле различные энергии, работа выхода для каждого из них вообще говоря различна. Выйти из металла легче всего электронам, обладающим энергией близкой к энергии Ферми, поэтому наиболее вероятно, что именно эти электроны прежде всего покидают металл. За работу выхода электрона для данного, металла принимается работа, которую нужно совершить, чтобы удалить в вакуум электрон, обладающий в металле энергией, равной энергии Ферми.

Величина работы выхода в различных металлах различна и колеблется в пределах нескольких электрон-вольт. Она очень сильно зависит от состояния поверхности металла, от природы адсорбированных на поверхности атомов и молекул. Электрон может совершить работу выхода за счет различных источников энергии. Электроны могут вылетать из металла под действием электромагнитного излучения (внешний фотоэффект), при бомбардировке металла быстрыми электронами (вторичная электронная эмиссия) и другими элементарными частицами. Электроны могут получить достаточную для совершения работы выхода энергию от кристаллической решетки металла. При достаточно высокой температуре кривая распределения электронов по энергиям "расплывается", в металле появляются электроны, энергия которых достаточна для совершения работы выхода.

Рассмотрим металлы  $M_1$  и  $M_2$  с различными работами выхода электронов ( $A_{в1}$  и  $A_{в2}$ ) и различными энергиями Ферми ( $E_{ф1}$  и  $E_{ф2}$ ). Если сблизить металлы  $M_1$  и  $M_2$  так, чтобы электроны



## Механические и физические свойства материалов

могли свободно переходить из одного в другой, то через контакт устремятся потоки электронов из М1 в М2 и обратно из М2 в М1. Кинетическая энергия электронов, находящихся на уровнях Ферми в различных металлах, различна (например,  $E_{f2} > E_{f1}$ ). Поэтому в контакте возникает более интенсивный переход электронов из металла с большим значением энергии  $E_f$  в металл с меньшим значением  $E_f$ , в результате которого последний будет заряжаться отрицательно, и между металлами возникнет разность потенциалов, препятствующая дальнейшему преимущественному переходу электронов. Равновесие наступит тогда, когда работа электрона по преодолению сил возникшего поля станет равной разности энергий электронов, идущих через контакт. Возникшая при этом разность потенциалов между металлами называется *контактной разностью потенциалов*.

Так как скорости хаотического движения электронов очень велики, равновесие устанавливается за время  $10^{-16}$  сек. В условиях установившегося равновесия уровень Ферми в обоих металлах должен быть одинаков, энергетические уровни в металле, зарядившемся отрицательно, поднимутся, а в металле, зарядившемся положительно, опустятся.

Так как и работа выхода электрона, и энергия Ферми в металлах имеют величину порядка электрон-вольт, то контактная разность потенциалов между двумя металлами может составить величину от десятых долей до нескольких вольт. На опыте Вольт установил, что в замкнутой цепи, состоящей из разнородных проводников при одной и той же температуре всех проводников, контактные разности потенциалов электродвижущей силы не создают.

Если в замкнутой цепи из разнородных проводников температура в различных участках цепи неодинакова, то в цепи возникает термоэлектродвижущая сила (явление Зеебека). Термо-э.д.с. складывается из двух составляющих. Первая из них обусловлена зависимостью контактной разности потенциалов от температуры. Вследствие того, что кинетическая энергия электронов на уровне Ферми, хотя и очень медленно, но изменяется с температурой, значение ( $E_{f1} - E_{f2}$ ) тоже изменяется с температурой. Результатом этого и является зависимость контактной разности потенциалов от температуры.

Возникновение второй составляющей термо-э.д.с. объясняется следующим образом. Если на концах проводника температуры различны, то средняя энергия электронов на горячем конце, хотя и немного, но больше, чем на холодном. "Горячие" электроны



## Механические и физические свойства материалов

диффундируют к холодному концу проводника. Переходу электронов в направлении холодного конца проводника способствует поток фононов, распространяющийся в том же направлении и увлекающий за собой электроны в этом направлении. Электроны, двигающиеся в противоположном направлении, сильно рассеиваются потоком фононов. В результате этого в проводнике возникает электрическое поле и между его концами устанавливается разность потенциалов. Поскольку концентрация электронов, способных обмениваться энергией с кристаллической решеткой, различна у различных металлов, то и разность потенциалов на их концах, имеющих одинаковую разность температур, различна. Обе составляющие термо-э.д.с. определяются концентрациями электронов, расположенных в металлах на энергетических уровнях, близких к уровню Ферми, поэтому величина термо-э.д.с. для них невелика.

Если через контакт двух металлов пропускать электрический ток, то в месте контакта в зависимости от направления тока выделяется или поглощается теплота, называемая теплотой Пельтье. Объяснить это явление можно тем, что средняя кинетическая энергия свободных электронов в разных металлах различна и поэтому, если внешнее электрическое поле способствует переходу через контакт электронов с большей энергией, то эти электроны, перейдя в металл, в котором энергия электронов меньше, выравнивают энергию с "местными" электронами, передавая избыток своей энергии кристаллической решетке. При обратном направлении поля через контакт переходят электроны с меньшей энергией и поэтому, они для выравнивания энергии с "местными" электронами отбирают недостающую энергию от решетки. В первом случае в проводнике выделяется тепло сверх джоулева, во втором тепло поглощается, проводник охлаждается. Для того чтобы электрон, перешедший контакт, выровнял свою энергию с "местными" электронами, достаточно нескольких соударений его с решеткой и поэтому выделение и поглощение теплоты Пельтье происходит в тонком пограничном слое проводника, практически в месте контакта.

Существование термоэлектродвижущей силы дает возможность измерять температуру, так как, если известны температура на одном конце проволоки, разность потенциалов и коэффициент термоэлектродвижущей силы, можно вычислить температуру на другом конце проволоки. Однако здесь появляется определенная трудность, поскольку термоэлектродвижущая сила возникает и в проводах, необходимых для присоединения вольтметра или



потенциометра. Таким образом, при использовании соединительных проводов из того же металла, что и проволока, возникающие термоэлектродвижущие силы взаимно компенсировали бы друг друга, т. е. подобный простой метод неприменим для измерения температуры. Положение облегчается тем обстоятельством, что разные металлы имеют неодинаковые коэффициенты термоэлектродвижущей силы (из-за разного профиля кривой распределения плотности состояний). Это дает возможность измерять температуру при помощи термопар, состоящих из разных металлов. Так как коэффициенты термоэлектродвижущей силы для обоих металлов постоянны, то разность потенциалов между концами термопары (называемая *потенциалом Зеебека*) прямо пропорциональна разности температуры. Если известна температура одного спая термопары, то можно определить температуру другого спая.

Особый интерес вызывает возникающее охлаждение при поглощении теплоты Пельтье, так как это дает возможность создать термоэлектрические холодильники, основанные на прямом пропускании электрического тока, в противоположность компрессорным и другим холодильникам. Разработка таких холодильников явилась интересной инженерной задачей, поскольку необходимо было выбрать материалы, обладающие оптимальным поглощением тепла в месте спая, и в то же время избежать нагрева за счет выделения теплоты Джоуля.

## 5. Сверхпроводимость

Максимальной критической температурой для сверхпроводников первого рода являете  $11,209\text{ K}$ , а для сверхпроводников второго рода  $104\text{ K}$ .

В сверхпроводниках электрический ток течет в тонком ( $\sim 10^{-5}\text{ см}$ ) поверхностном слое, но, несмотря на это, допустимая плотность тока в них достигает величины  $10^4\text{ A/мм}^2$ , т. е. на несколько порядков выше, чем в нормальном состоянии.

Несмотря на очень низкие температуры, при которых существуют сверхпроводники, они все шире применяются на практике. Укажем на некоторые примеры их применения.

Нарушение сверхпроводимости материала внешним магнитным полем используется в конструкции прибора, который называется *криотроном*. Используются сверхпроводники и для изготовления сверхчувствительных измерительных приборов. Если сверхпроводящую пленку охладить только до критической темпе-



ратуры, то достаточно мощности порядка  $10^{-12}$  Вт, чтобы перевести ее в нормальное состояние. Резкий скачок сопротивления при этом легко зарегистрировать.

Наиболее широкое применение сверхпроводники получают, очевидно, там, где нужны очень сильные магнитные поля. Это прежде всего МГД-генераторы и МГД-двигатели, в которых расходуется очень много энергии для создания сильных магнитных полей. Сильные магнитные поля могут быть использованы и для защиты космического корабля от ионизирующего излучения и для торможения его при входе в плотные слои атмосферы. Торможение возникает в результате взаимодействия магнитного поля, движущегося вместе с кораблем, с ионизированным газом, возникающим в результате трения обшивки корабля о воздух.

Сверхпроводящие соленоиды могут создавать очень сильные поля, которые позволят в значительной степени уменьшить габариты и потребление энергии в синхрофазотронах и других ускорителях элементарных частиц. То же можно сказать и по поводу магнитных сосудов для хранения плазмы. Сверхпроводящий соленоид можно использовать в качестве накопителя энергии для получения очень мощных энергетических импульсов. Магнитное поле с напряженностью  $H=10^7$  А/м имеет объемную плотность энергии  $62,5$  МДж/м<sup>3</sup> в то время как в батареях конденсаторов можно накапливать энергию с объемной плотностью не более  $0,3$  МДж/м<sup>3</sup>.

### **6. Магнитно -мягкие и магнитно -жесткие материалы.**

В магнитно-мягких материалах остаточная индукция чрезвычайно низка. Другими словами, постоянная времени релаксации намагниченности очень мала, следовательно, размагничивание успевает происходить за время той части цикла, в течение которой напряженность поля снижается до нуля. В противоположность этому постоянная времени релаксации у качественных магнитно-жестких (для материалов с большими значениями времени релаксации одинаково распространены термины магнитно-жесткие и магнитно-твердые). материалов при отсутствии поля бесконечно велика, т. е. с течением времени остаточная индукция не уменьшается. Кроме того, для материалов постоянных магнитов коэрцитивная сила, вызывающая размагничивание, также должна быть велика. Стабильность магнита может быть выражена и через величину магнитной энергии, необходимой для размагничивания. Для этого либо используют площадь второго квадранта петли гистерезиса (построенной в координатах магнитная индук-



## Механические и физические свойства материалов

ция  $B$  – напряжённость намагничивающего поля  $H$ ), либо находят максимальное энергетическое произведение  $BH_{max}$  для точек кривой, расположенных в этом квадранте.

Все факторы, затрудняющие движение стенок доменов, будут увеличивать стабильность постоянного магнита. Возможно, что при этом наиболее важную роль играет присутствие небольших частиц немагнитных примесей или включений. Для того чтобы стенка домена преодолела включение, требуется затрата определенной энергии. Это связано с двумя причинами: 1) включение приводит к исчезновению части стенки домена, обладающей высокой энергией, поэтому необходима затрата энергии для восстановления этой стенки после прохождения включения, и 2) магнитная энергия в поперечном сечении включения оказывается меньшей, если включение располагается на стенке домена, так как при этом уменьшается расстояние между полюсами. На основании этого в материалы для постоянных магнитов вводят мелкие частицы второй фазы.

На движение стенок доменов также влияют несовершенства кристаллической решетки. Особенно эффективной в этом отношении оказывается сетка дислокации. Поэтому металл в состоянии после холодной пластической деформации обладает большей магнитной стабильностью, чем металл, подвергнутый отжигу. В сущности именно это обстоятельство послужило причиной использования терминов «магнитно-мягкий» и «магнитно-жесткий» при оценке стабильности магнитов.

К числу наиболее важных показателей качества постоянных магнитов относятся: остаточная индукция  $B_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$  максимальное энергетическое произведение  $BH_{max}$ . Типичные характеристики для некоторых магнитно-жестких материалов приведены в табл. 3.1. Сведения о свойствах магнитно-мягких материалов содержатся в табл. 3.2.

Таблица 3.1

### Свойства магнитно-жестких материалов

Магнитный материал	Остаточная индукция $B_r$ , Вб/М <sup>2</sup>	Коэрцитивная сила $H_c$ А/м	Максимальное энергетическое произведение $BH_{max}$ Дж/М <sup>3</sup>
Углеродистая сталь	1,0	4 000	1000



Алнико V	1,2	55 000	34 000
Феррит бария ( $BaFe_{12}O_{19}$ )	0,4	150 000	20 000

Таблица 3.2

Свойства магнитно-  
мягких материалов

Магнитный материал	Индукция насыщения $B_s, Вб/м^2$	Коэрцитивная сила $H_a, а/м$	Максимальная относительная проницаемость $\mu_r(\max)$
Чистое железо (о. ц. к.)	2,2	80	5 000
	2,0	40	15 000
Кремнистое железо, трансформаторная сталь (текстурованная)			
Пермаллой (Ni — Fe)			
Суперпермаллой (Ni—Fe—Mo)	1,6	10	2 000
Ферроксуб А [(Mn, Zn) $Fe_2O_4$ ]	0,2	0,2	100 000
Ферроксуб В [(Mn, Zn) $Fe_2O_4$ ]	0,4	30	1 200
	0,3	30	700

**7. Полупроводники***7.1. Полупроводниковые вещества*

Свое название полупроводники получили благодаря тому, что по величине удельной электропроводности они занимают промежуточное положение между хорошо проводящими электрический ток металлами (проводниками) и практически не проводящими ток диэлектриками (изоляторами). Название это далеко не исчерпывает всего многообразия свойств полупроводников, нашедших за короткое время широкое применение. В настоящее время нет такой отрасли народного хозяйства, такой области науки и техники, где не нашли бы применение полупроводники. Кроме того, изучение свойств полупроводников способствовало во многом расширению и углублению знаний о свойствах твердых тел вообще.

Полупроводниковыми свойствами обладает большинство неорганических веществ, а также ряд органических соединений. Все вещества, обладающие полупроводниковыми свойствами



## Механические и физические свойства материалов

ми, можно разделить на две группы: элементарные полупроводники, в состав которых входят атомы только одного, вида, и полупроводниковые соединения, состоящие из атомов двух и более видов.

В группу элементарных полупроводников входят 12 химических элементов, которые образуют компактную группу, расположенную в середине таблицы Д. И. Менделеева. Ширина запрещенной зоны этого вида полупроводников закономерно изменяется: она возрастает в каждом периоде при переходе от элемента к элементу слева направо и уменьшается в каждой группе при переходе от элемента к элементу сверху вниз. Эта закономерность не является неожиданной, так как полупроводниковые свойства вещества определяются в конечном счете структурой внешних электронных оболочек его атомов.

Вторая группа полупроводниковых веществ очень обширна и включает как неорганические, так и органические соединения. Среди них прежде всего следует отметить двойные соединения элементов третьей и пятой групп периодической системы элементов таких, как, например GaAs, InAs, GaP, GaSb, InSb, AlSb и др. По своим свойствам они очень похожи на такие элементарные полупроводники, как германий и кремний, первыми получившие широкое практическое применение и поэтому наиболее хорошо изученные. Эти соединения широко применяются в настоящее время для изготовления различных полупроводниковых приборов. Находят практическое применение такие полупроводниковые вещества, как сульфиды, селениды, теллуриды и окислы металлов. Большие перспективы сулит использование полупроводниковых свойств органических соединений. Количество этих соединений очень велико, что позволит выбрать среди них вещества с нужными свойствами. Умение создавать искусственно соединения определенной структуры и свойств позволит получать вещества с заданными свойствами, в том числе и полупроводниковыми.

### *7.2. Собственная проводимость полупроводников*

В полупроводниковом кристалле при 0 К электроны заполняют все энергетические уровни валентной зоны, уровни же зоны проводимости свободны. Эти зоны в полупроводнике разделены запрещенной зоной, ширина которой может быть от сотых долей до 2 — 3 эВ. Поэтому при 0 К и в отсутствие других внешних воздействий (освещения, облучения радиоактивным и рент-



## Механические и физические свойства материалов

геновским излучением и т. д.) полупроводник не проводит электрического тока. При повышении температуры полупроводника начинаются переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, находясь в которой, электроны участвуют в проводимости. Эти переходы электронов происходят при любых температурах, отличных от абсолютного нуля.

Средняя энергия тепловых колебаний кристаллической решетки равна  $kT$ , но благодаря флуктуациям электрон может получить от решетки и большую энергию.

При ширине запрещенной зоны порядка десятых долей электронвольта и более вероятность перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости при температурах, близких к комнатной, очень мала, но с ростом температуры она очень быстро растет.

При переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости в валентной зоне образуется свободная дырка, т. е. такой переход создает одновременно два свободных носителя тока. Наряду с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости, происходит и обратный переход, при котором электрон возвращается на вакантный уровень в валентной зоне, в результате исчезают и свободный электрон, и свободная дырка. Этот процесс называют рекомбинацией свободных носителей заряда в кристалле. Процессы генерации (создания) и рекомбинации (исчезновения) свободных носителей заряда идут одновременно. Количество электронов, возвращающихся в валентную зону из зоны проводимости, пропорционально числу свободных электронов и числу свободных дырок. Так как число свободных дырок в валентной зоне равно числу свободных электронов в зоне проводимости, то интенсивность процесса рекомбинации свободных носителей заряда растет пропорционально квадрату числа свободных электронов. В результате действия двух конкурирующих между собой процессов генерации и рекомбинации свободных носителей, в полупроводнике устанавливается при данной температуре некоторая равновесная концентрация свободных носителей заряда. Удельная проводимость полупроводника в этом случае складывается из электронной и дырочной проводимости.

Свободные носители электрического заряда, которые образуются благодаря переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости полупроводника, называются собственными носителями, а проводимость, обусловленная ими, — собственной проводимостью.



### 7.3. Примесная проводимость полупроводников

Дефекты в кристалле создают локальные энергетические уровни в запрещенной зоне собственного полупроводника. Рассмотрим на примере кристалла такого типичного полупроводника, как кремний, образование локальных энергетических уровней в случае примесных атомов замещения.

Валентные электроны прочно связаны с кристаллической решеткой и поэтому в нормальном состоянии они не могут участвовать в проводимости кристалла. Если в кристалле атомы кремния будут частично замещены примесными атомами элемента V группы периодической системы (P, As, Sb), имеющими пять валентных электронов, то четыре из них заполнят валентные связи с четырьмя соседними атомами, а пятый окажется «лишним».

Зона проводимости кристалла является для «лишних» электронов примесных атомов областью их ионизации. Ионизационный потенциал для этих электронов уменьшается благодаря диэлектрическим свойствам среды, следовательно, уменьшается энергия, необходимая для перевода электронов локальных уровней примеси в зону проводимости. Примесные энергетические уровни атомов V группы в кристалле кремния располагаются всего на несколько сотых долей электрон-вольта ниже дна зоны проводимости полупроводника. Благодаря этому при невысоких температурах концентрация электронов, поставляемых примесными атомами в зону проводимости, значительно превосходит концентрацию собственных носителей и проводимость полупроводника определяется примесными носителями (примесная проводимость). Атомы таких примесей, получили название донорных, или просто доноров.

### 7.4. Эффект Холла

Изучение свойств полупроводника начинается по существу с определения знака и концентрации носителей заряда. Наиболее распространенным методом измерения концентрации и знака носителей заряда в проводнике является метод измерения напряжения Холла. Пусть по проводнику, имеющему форму прямоугольного параллелепипеда, протекает электрический ток. В этом случае на противоположных гранях, параллельных направлению тока, всегда можно найти две точки, лежащие на одной эквипотенциальной поверхности. Напряжение между этими точками равно нулю. Если же проводник поместить в магнитное по-



ле, вектор индукции которого перпендикулярен направлению тока и боковым граням образца, то между точками возникает напряжение. Причиной этого явления, получившего название эффекта Холла, является сила Лоренца, т. е. сила, действующая на электрический заряд, движущийся в магнитном поле.

Под действием силы Лоренца носители заряда будут смещаться, заряжая верхнюю и нижнюю грани зарядами противоположного знака. В образце появится поперечное электрическое поле. Смещение зарядов будет продолжаться до тех пор, пока сила Лоренца не уравнивается силой поперечного электрического поля, действующей на носители заряда в направлении, противоположном силе Лоренца.

Знак холловской разности потенциалов зависит от знака носителей заряда в проводнике и величины индукции поля. Зная знак носителей для данного проводника, его удельную электропроводность и измеряя величину холловской разности потенциалов можно измерять индукцию магнитного поля. На этом методе создан класс приборов для измерения магнитной индукции в воздушных зазорах электромагнитов и в соленоидах.

### 7.5. Фосфоресценция

Действие света на полупроводник связано еще с рядом интересных явлений, одним из них является фосфоресценция, т. е. люминесценция кристаллов. Фосфоресценция — одно из старейших квантовомеханических явлений, наблюдаемых и изучаемых учеными и в то же время не имеющих до сих пор сколько-нибудь полной теории, объясняющей все его особенности. Характерной особенностью люминесценции, отличающей ее от других видов излучения, является конечное время послесвечения, превышающее период световых колебаний. Вещества, которые могут фосфоресцировать, называются *кристаллофосфорами*, или иногда просто фосфорами. Фосфорами являются в большинстве случаев химические соединения металлов с металлоидами. Типичным представителем таких фосфоров является ZnS.

Рассмотрим механизм фосфоресценции. Поглощение света кристаллом приводит к внутреннему фотоэффекту. При этом электроны могут освобождаться (переходить в зону проводимости) как из валентной зоны, так и с локальных уровней. Дырки, образовавшиеся при этом в валентной зоне, заполняются электронами с других уровней, что объясняется энергетической выгодностью такого перехода. Переходы электронов в зону про-



## Механические и физические свойства материалов

димости и в валентную зону приводят к образованию вакантных уровней.

Часть электронов, перешедших в зону проводимости, переходит на вакантные уровни.

В результате перехода свободных электронов на вакантные уровни излучаются фотоны света с энергией, равной разности энергии электрона в этих зонах.

Время, в течение которого происходит свечение фосфоресценции после прекращения освещения фосфора, называют временем послесвечения. Это время послесвечения определяется температурой фосфора и может быть, очевидно, очень большим. Действительно, если средняя энергия тепловых колебаний кристаллической решетки окажется значительно меньше той энергии, которая необходима для обратного переброса электронов в зону проводимости, то электроны на этих уровнях будут находиться сколько угодно долго. Повышение температуры фосфора приводит к увеличению числа переходов электронов в зону проводимости, что в свою очередь увеличивает количество переходов электронов на вакантные уровни. В результате этого и наблюдается свечение фосфоресценции.

Роль активатора в фосфоре могут играть не обязательно атомы примеси, эту роль могут выполнять и атомы металла самого фосфора, находящиеся в нем в избытке по отношению к стехиометрическому составу. Например, в фосфоре ZnS атомами активатора могут служить избыточные атомы цинка, появляющиеся в результате удаления атомов серы из кристалла в процессе его термической обработки.

Изучение фосфоресценции имеет большое теоретическое и практическое значение. С теоретической стороны изучение фосфоресценции помогает глубже и детальнее понять строение твердых тел и механизм процессов, происходящих в них. Практическое применение фосфоресценции очень разнообразно. С помощью фосфора можно преобразовать невидимое излучение в видимый свет. Это используется в так называемых лампах дневного света, где невидимое глазом ультрафиолетовое излучение электрического разряда в парах ртути преобразуется в видимый свет, спектральный состав которого можно изменять путем подбора фосфоров, которыми покрываются стенки лампы. На экранах рентгеновских установок рентгеновское излучение также преобразуется в видимый свет. Преобразование энергии радиоактивного излучения с помощью фосфоров в видимый свет используется в приборах для исследования этого излучения и в счетчиках эле-



ментарных частиц. Свечение фосфоров при бомбардировке их потоком быстрых электронов используется в электронно-лучевых трубках и в электронных микроскопах.

### 7.6. Электронно-дырочный переход

Электронно-дырочный переход, или как его называют  $p-n$  - переход образуется на границе между полупроводниками с дырочной ( $p$ -типа) и электронной ( $n$ -типа) проводимостью. Он является основным элементом во многих полупроводниковых приборах, представляет собой некоторую область внутри кристалла на границе между двумя его частями с разным типом проводимости.

В кристалле  $p$ -типа основными носителями заряда являются дырки, которые в основном образуются благодаря наличию в кристалле акцепторной примеси. Неосновными носителями в таком кристалле являются электроны, которые образуются за счет собственных атомов кристалла. В кристалле  $n$ -типа основными носителями заряда являются электроны, которые образуются благодаря наличию донорной примеси. Неосновными носителями здесь являются дырки, которые образуются за счет собственных атомов кристалла.

В области контакта образуется двойной электрический слой объемных зарядов. Приконтактная область обладает большим электрическим сопротивлением, так как концентрация свободных носителей заряда в ней очень мала. Эта приконтактная область и является  $p-n$  - переходом.

Электрическое поле, возникшее в области  $p-n$  - перехода, препятствует дальнейшему переходу основных носителей заряда через контакт.

В условиях равновесия через контакт переходят только те свободные носители, энергия которых больше высоты потенциального барьера.

Внешнее напряжение, приложенное к  $p-n$  - переходу, нарушает равновесие, а следовательно, результирующий ток через  $p-n$  - переход.

Внешнее напряжение считается положительным, если направлено против контактного  $p-n$  - перехода, а следовательно, уменьшает его напряженность и уменьшает высоту потенциального барьера. Внешнее напряжение считается отрицательным, если внешнее электрическое поле направлено так же, как и контактное, а следовательно, увеличивает высоту потенциального барье-



## Механические и физические свойства материалов

ра  $p - n$  – перехода. Положительное внешнее напряжение называют также прямым, а отрицательное — обратным.

Вольтамперная характеристика  $p - n$  – перехода нелинейна, следовательно, он обладает свойством односторонней проводимости: обладает очень большим сопротивлением при одном (обратном) направлении внешнего электрического поля и очень малым сопротивлением при другом (прямом) направлении внешнего электрического поля.

При повышении температуры прямой ток через  $p - n$  – переход возрастает, но незначительно, незначительно. Обратный же ток с повышением температуры растет быстро.

### 7.7. Способы получения $p - n$ - переходов

В настоящее время  $p - n$  – переход получают тремя способами.

Первый способ получения  $p - n$  – перехода.

На поверхности кристалла германия  $n$ -типа помещается кусочек индия, и оба они нагреваются в печи в атмосфере водорода до температуры  $\sim 770$  К. Температура плавления германия 1215 К, индия 428° К. В печи индий расплавляется, и в нем растворяется германий. По мере повышения концентрации германия в сплаве индий-германий температура плавления сплава повышается, расплав проникает на некоторую глубину в кристалл германия. В слое расплава, прилегающем к кристаллу, образуется насыщенный раствор индия в германии. Этот слой при дальнейшем медленном охлаждении кристаллизуется в монокристалл, ориентированный так же, как и основной кристалл германия;  $p - n$  – переход образуется на границе между расплавом и основным кристаллом. Полученный этим способом переход называют сплавным.

Второй способ получения  $p - n$  – перехода в кристалле основан на диффузии примеси в полупроводник из газовой фазы.

Третий способ получения  $p - n$  – перехода называется эпитаксиальным. Сущность его состоит в том, что на поверхности полупроводникового монокристалла с определенным типом проводимости осаждается тонкий слой того же полупроводника, но с примесями, создающими в нем проводимость (носители заряда) противоположного знака. Если кристаллическое строение слоя повторяет строение кристалла, на который происходит осаждение, слой называется эпитаксиальным.



### 7.8. Температурная зависимость проводимости полупроводника. Термосопротивления (терморезисторы).

Проводимость всякого проводника пропорциональна концентрации свободных носителей заряда в нем и их подвижности. Следовательно, температурный ход проводимости полупроводника определяется температурной зависимостью концентрации и подвижности носителей в нем. Подвижность свободных носителей в кристалле определяется рассеянием электронных волн на неоднородностях кристаллической решетки.

В кристалле эти неоднородности могут быть двух типов: дефекты кристаллической решетки (атомы примесей, отклонение от стехиометрии, дислокации, трещины, границы кристаллических зерен и т. п.) и флуктуационные неоднородности, возникающие на тепловых колебаниях решетки. Одни и те же неоднородности по-разному сказываются на рассеянии носителей заряда в металле и в полупроводнике. Так как в металле скорость электронов благодаря вырождению на порядок выше, чем в полупроводнике, длина электронной волны в металле соответственно на порядок меньше, чем в полупроводнике. Неоднородности атомных размеров вызывают в металле значительное рассеяние, в то время как в полупроводнике это рассеяние очень мало.

В атомных полупроводниковых кристаллах тепловое рассеяние значительно при сравнительно высоких температурах. При низких же температурах преобладает рассеяние на примесях.

Термосопротивления (термочувствительные сопротивления) — это приборы, в которых используется зависимость электрического сопротивления полупроводника от температуры.

При расчетах электрических цепей, в которые в качестве элемента входят термосопротивления ТС, удобнее пользоваться их сопротивлением, а не проводимостью

Величина температурного коэффициента ТС обратно пропорциональна квадрату абсолютной температуры.

При повышении температуры сопротивление ТС уменьшается. Температурный коэффициент у полупроводников по абсолютной величине на один порядок больше, чем у металлов и достигает значений  $(5 - 10) \cdot 10^{-2} \text{ град}^{-1}$ .

В связи с тем, что и сопротивление, и температурный коэффициент ТС очень сильно изменяются в зависимости от температуры, для термосопротивлений принято указывать эти величины для определенной температуры, чаще всего для  $20^\circ\text{C}$ .

Полупроводниковые термосопротивления являются нели-



## Механические и физические свойства материалов

нейными сопротивлениями, т. е. между напряжением, приложенным к ТС, и силой тока, проходящего через него, нет прямой пропорциональной зависимости.

Термосопротивления нашли очень широкое применение в различных областях техники. С их помощью можно надежно и точно измерять температуру, причем возможно дистанционное и централизованное измерение температуры и ее регулирование. Термосопротивления используются для теплового контроля режима работы механизмов и машин и для пожарной сигнализации. С их помощью можно осуществить компенсацию температурного изменения сопротивления отдельных участков электрических цепей, измерение скорости потоков жидкостей и газов, измерение давления при высоких разрежениях в газах. Применяются термосопротивления в качестве автоматических пусковых реостатов для электродвигателей, в качестве бесконтактных переменных сопротивлений, предохранителей от перенапряжения в электросетях и в ряде других случаев.

Промышленность выпускает полупроводниковые ТС в широком ассортименте, которые могут быть применены для самых разнообразных целей.

Для изготовления ТС в настоящее время применяются окислы так называемых переходных металлов от  $Ti$  до  $Cu$ . Эти окислы имеют резко выраженные полупроводниковые свойства. При изготовлении ТС может быть использован один из указанных выше окислов, но чаще применяют смеси двух или трех окислов. Подбор соотношения компонентов, составляющих полупроводниковый материал, позволяет изменять величины номинального сопротивления и констант чувствительности. В термосопротивлениях, выпускаемых промышленностью, величина номинального сопротивления лежит в широких пределах — от нескольких  $\Omega$  до нескольких  $M\Omega$ .

### 7.9 Фотосопротивления (фоторезисторы)

Фотосопротивление (ФС) — это полупроводниковый прибор, действие которого основано на явлении фотопроводимости — способности полупроводников изменять свое электрическое сопротивление под действием электромагнитного излучения различных длин волн. Объясняется явление фотопроводимости тем, что фотоны, проникая в полупроводник, создают в нем свободные носители заряда: фотоэлектроны и фотодырки. Увеличение концентрации свободных носителей заряда влечет за собой увеличе-



ние проводимости полупроводника.

После того, как прекратится освещение полупроводника, образовавшиеся под действием света свободные электроны и дырки рекомбинируют, и в полупроводнике остаются только свободные носители заряда, возбужденные тепловыми колебаниями. Эти носители обуславливают некоторую проводимость проводника в отсутствие освещения, так называемую темновую проводимость.

При взаимодействии фотона с электроном вещества вся энергия фотона передается электрону. Возбуждение свободного носителя возможно только тогда, когда энергия фотона не меньше, чем энергия активации свободных носителей заряда в данном полупроводнике. Существует некоторая граничная частота света, при которой фотопроводимость еще наблюдается; при частотах, меньших, фотопроводимость отсутствует. Эта граничная частота называется *красной границей фотопроводимости*.

Так как энергия, необходимая для создания свободных носителей в собственных полупроводниках (ширина запрещенной зоны), лежит в интервале энергий от нескольких электрон-вольт до десятых его долей, красная граница фотоэффекта для них лежит в видимой красной или инфракрасной области спектра.

Для характеристики полупроводникового фотосопротивления и возможной области его применения вводится ряд параметров. Важнейшими из них являются: интегральная и спектральная чувствительности, вольтамперная характеристика, постоянная времени, рабочее напряжение, световая характеристика, выражающая зависимость фототока от величины светового потока, падающего на фотосопротивление.

Световая характеристика фотосопротивлений не является линейной, что свидетельствует о сложном характере явлений, происходящих при внутреннем фотоэффекте.

Спектральная чувствительность характеризует величину фототока при действии на фотосопротивление единицы лучистого потока определенной длины волны при определенном приложенном к нему напряжении.

Фотоэлектрические процессы в фотосопротивлении обладают инерционностью. Благодаря этому, когда, на поверхность фотосопротивления начинает падать свет, фототок достигает своего максимального значения не мгновенно, а через некоторый промежуток времени. Аналогичное явление наблюдается и при внезапном прекращении освещения. Процесс освобождения светом новых электронов и дырок сопровождается их рекомбинацией. По мере роста концентрации избыточных носителей заряда



## Механические и физические свойства материалов

растет скорость их рекомбинации, и только по истечении некоторого времени после начала освещения концентрации электронов и дырок достигают равновесных значений, которые сохраняются, пока освещение неизменно. После прекращения освещения избыточные носители не мгновенно, а в течение некоторого времени рекомбинируют друг с другом до тех пор, пока не установится концентрация свободных носителей заряда, характерная для неосвещенного полупроводника (темновая концентрация). Инерционность фотосопротивлений характеризуется обычно постоянной времени, которая определяется как время, в течение которого фототок после прекращения освещения уменьшается в  $e$  раз.

Вольтамперные характеристики фотосопротивления отражают зависимость тока от напряжения, приложенного к фотосопротивлению, при неизменном световом потоке. Для большинства фотосопротивлений они представляют собой прямые линии, т. е. существует прямая пропорциональная зависимость между током и напряжением при напряжениях, не превышающих допустимое.

В качестве материала для изготовления фотосопротивлений могут быть использованы, не любые полупроводниковые вещества, а только те из них, в которых фотопроводимость реально ощутима. К таким веществам относятся  $Se$ ,  $Tl_2S$ ,  $PbS$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $CdS$ ,  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $CdSe$  и др.

Промышленность выпускает несколько типов полупроводниковых фотосопротивлений: фотосопротивления из  $CdSe$ , которые маркируются ФС-Д, фотосопротивления из  $CdS$  — ФС-К, фотосопротивления из  $PbS$  — ФС-А.

Фотосопротивления нашли широкое практическое применение в различных схемах измерения, автоматики и контроля. Как и любой другой прибор, фотосопротивления имеют определенные области применения, где их использование дает преимущества по сравнению с приборами аналогичного назначения. Область применения фотосопротивлений определяется их характеристиками. Важнейшими преимуществами фотосопротивлений являются их высокая чувствительность, большая мощность рассеяния, механическая прочность и практически неограниченный срок службы.

Максимальная интегральная чувствительность фотосопротивлений типа ФС-А превышает чувствительность вакуумных фотоэлементов типа СЦВ в 300 раз, для фотосопротивлений ФС-К это превышение достигает 105 раз, а для ФС-Д — в  $1,5 \cdot 10^5$  раз. Благодаря большой мощности рассеяния фотосопротивления могут быть использованы в схемах без применения усилителей, так как ток через них при длительном режиме их работы может дос-



## Механические и физические свойства материалов

тигать 1 мА, а в импульсном режиме — 30—50 мА. В схеме фотореле могут быть использованы обычные электромагнитные реле телефонного типа.

Существенным недостатком фотосопротивлений является их инерционность. Это ограничивает применение фотосопротивлений при решении задач, связанных с быстропротекающими процессами. Следует отметить, что возникновение свободных носителей в полупроводнике и связанное с этим увеличение проводимости наблюдается также при облучении его рентгеновскими лучами и при бомбардировке полупроводника элементарными частицами. Эти явления находят применение, в частности, в кристаллических счетчиках элементарных частиц и дозиметрах радиоактивного излучения.

### 7.10. Полупроводниковые диоды

Выпрямляющие свойства  $p - n$  - перехода используются для получения полупроводниковых диодов.

Первыми по времени создания полупроводниковыми диодами были купроксные, или меднозакисные.

Область применения купроксных и селеновых диодов ограничена выпрямлением токов низкой частоты. Они имеют сравнительно невысокий к. п. д. (60—70%), но благодаря хорошо освоенной технологии их изготовления были очень широко распространены в 70-е годы прошлого столетия. В последующие годы купроксные и селеновые диоды вытеснились германиевыми и особенно кремниевыми, эксплуатационные качества которых значительно выше. К. п. д. этих диодов достигает 99%, плотность выпрямленного тока — до нескольких сот ампер на квадратный сантиметр, обратное напряжение — до 300—400 В. Максимально допустимая рабочая температура для германиевых диодов + 60 ..+ 80 °С, для кремниевых + 120.. + 130 °С. В настоящее время интенсивно ведутся работы по созданию диодов с более высокой рабочей температурой. Получены, в частности, диоды на основе двуокиси титана (TiO<sub>2</sub>), которые могут работать при температурах до +250 °С.

Полупроводниковые диоды имеют ряд несомненных преимуществ перед вакуумными. К этим преимуществам относятся малые габариты, большая механическая прочность (они выдерживают статические перегрузки до 150 г и вибрационные — до 12 г), более продолжительный срок службы (до 100 000 ч), малая мощность рассеяния, отсутствие нагреваемого катода и некото-



рые другие. К недостаткам полупроводниковых диодов нужно отнести невысокую рабочую температуру.

### *7.11. Полупроводниковые триоды (транзисторы)*

Комбинация двух близко расположенных друг к другу  $p - n$  — переходов одном кристалле полупроводника представляет собой плоскостной полупроводниковый триод (английское название транзистор). Полупроводниковый триод может осуществлять усиление и генерирование электрических сигналов и выполняет ряд других функций. Полупроводниковые триоды обладают примерно теми же преимуществами и недостатками, по сравнению с вакуумными приборами, что и полупроводниковые диоды.

Различают два типа плоскостных полупроводниковых триодов  $p - n - p$ -типа и  $n - p - n$ -типа, которые различаются последовательностью чередования в монокристалле полупроводников областей с различным типом проводимости ( $n$  и  $p$ ).

Транзистор имеет три электрода: Э — эмиттер, К — коллектор, Б — база. Существует большое число схем включения транзисторов, которые в различном сочетании с другими полупроводниковыми элементами, а также резисторами, конденсаторами, индуктивностями используют для усиления, преобразования и генерирования электрических сигналов в устройствах автоматики, радиоэлектроники и вычислительной техники.

Конкретные примеры применения полупроводниковых элементов изучаются в соответствующих специальных курсах.

### *7.12. Фотоэлементы с $p - n$ - переходом*

Эти фотоэлементы называют иногда также вентильными фотоэлементами

Рассмотрим принцип действия такого фотоэлемента. Если освещать фотоэлемент со стороны  $p$ -области, то фотоны света, поглощаясь в тонком поверхностном слое полупроводника, будут передавать свою энергию электронам валентной зоны и переводить их в зону проводимости, тем самым образуя в полупроводнике свободные электроны и дырки (фотоэлектроны и фотодырки) в равных количествах. Образованные в  $p$ -области под действием света электроны являются здесь неосновными носителями. Двигаясь по кристаллу, они частично рекомбинируют с дырками. Но если толщина  $p$ -области невелика, то значительная часть фотоэлектронов доходит до  $p - n$ -перехода и переходит через него в  $n$ -область полупроводника. Образовавшиеся фотодырки так же,



## Механические и физические свойства материалов

как и собственные дырки, не могут проникнуть в  $n$ -область полупроводника, так как для этого они должны преодолеть потенциальный барьер в области  $p-n$ -перехода. Таким образом,  $p-n$ -переход разделяет фотоэлектроны и фотодырки.

Фотоэлектроны, перешедшие в  $n$ -область полупроводника, создают там избыточную, по отношению к равновесной, концентрацию электронов, тем самым заряжая эту часть полупроводника отрицательно. Фотодырки заряжают  $p$ -область полупроводника положительно. Между обеими частями полупроводника возникает разность потенциалов, которую называют *фото-э.д.с.* Возникшая фото-э.д.с. приложена к  $p-n$ -переходу в прямом (пропускном) направлении, поэтому высота потенциального барьера соответственно уменьшается.

Если соединить  $p$  и  $n$ -области фотоэлемента проводником, то по нему пойдет электрический ток (*фототок*). Таким образом, в фотоэлементе с  $p-n$ -переходом осуществляется преобразование лучистой энергии непосредственно в электрическую.

Непосредственно после создания фотоэлементы с  $p-n$ -переходом применялись в измерительных целях или в цепях контроля и автоматического управления различными процессами. К. п. д. фотоэлементов был невелик (доли процента). Использование германия и в особенности кремния для изготовления фотоэлементов позволило значительно увеличить их к. п. д.

Величина к. п. д. фотоэлементов определяется прежде всего тем, что не вся падающая на него лучистая энергия превращается в электрическую. Причины, вызывающие потери лучистой энергии, многочисленны. Можно указать на важнейшие из них:

- 1) отражение света от поверхности фотоэлемента;
- 2) фотоэлектрически неактивное поглощение (часть фотонов имеет энергию, недостаточную для образования пары электрон-дырка);
- 3) рекомбинация созданных пар электрон-дырка;
- 4) потери на внутреннем сопротивлении фотоэлемента и некоторые другие.

Установлено, что максимальное значение к. п. д. можно ожидать от фотоэлементов, изготовленных из полупроводников с шириной запрещенной зоны 1,5—1,6 эВ.

В настоящее время самыми удачными оказались кремниевые фотоэлементы, к.п.д. которых достигает 10—12%. Весьма перспективными материалами для изготовления фотоэлементов являются GaAs, InP, AlSb, CdTe и др. Вполне реальным значением



## Механические и физические свойства материалов

к. п. д. фотоэлементов с  $p - n$ -переходом является 15—20%.

Уже сейчас фотоэлементы широко применяются в качестве источника энергии для питания радиоаппаратуры. Почти на всех искусственных спутниках Земли и других космических кораблях устанавливаются батареи кремниевых фотоэлементов (солнечные батареи).

Можно говорить о целесообразности применения фотоэлементов для преобразования солнечной энергии в электрическую в более широких масштабах. Некоторые цифры подтверждают это. Количество солнечной энергии, достигающей поверхности Земли в области суши за год, в 100 раз превышает энергию, заключенную во всех разведанных запасах минерального топлива (угля, нефти, газа), и в 30 раз больше запасов внутренней энергии, которая может быть использована при расщеплении всех разведанных запасов урана и тория.

В заключение необходимо указать еще на одну область применения фотоэлементов. Избыточные носители заряда в фотоэлементе могут возбуждаться не только светом, но и быстрыми электронами,  $\alpha$ -частицами и  $\gamma$ -лучами. Поэтому он может быть использован в качестве индикатора радиоактивного излучения, а также для непосредственного превращения энергии радиоактивного распада в электрическую энергию.



## IV. СТАЛИ И СПЛАВЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

### 1. Магнитные стали и сплавы

#### 1.1 Общие сведения о магнитных сплавах

В зависимости от знака и степени магнитной восприимчивости материалов различают диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики.

Диамагнетики обладают отрицательной магнитной восприимчивостью. Они намагничиваются противоположно приложенному магнитному полю и таким образом ослабляют его. К диамагнетикам относятся полупроводники (*Si, Ge*), диэлектрики (полимеры), ряд непереходных металлов, таких как *Be, Cu, Ag, Pb*.

Парамагнетики характеризуются слабой намагниченностью под действием внешнего поля. К парамагнетикам относятся *K, Na, Al*, а также такие переходные металлы, как *Mo, W, Ti*.

Ферромагнетики обладают высокой магнитной восприимчивостью. Из всех металлов только четыре: железо, кобальт, никель и гадолиний — обладают высокими ферромагнитными свойствами.

Площадь внутри гистерезисной петли ферромагнетика характеризует энергетические потери на гистерезис или перемагничивание.

Для ферромагнитных материалов основными характеристиками являются остаточная индукция  $B_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$  и магнитная проницаемость  $\mu = B/H$ . Остаточной индукцией, измеряемой в теслах ( $1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Гс}$  (гаусс)), называют магнитную индукцию, остающуюся в образце после его намагничивания и снятия магнитного поля. Коэрцитивной силой, измеряемой в амперах на метр ( $A/M$ ), называют напряженность магнитного поля обратного знака, которая должна быть приложена к образцу для его размагничивания. Магнитная проницаемость  $\mu$ , измеряемая в генри на метр ( $1 \text{ Гн/м} = 10^7/4\pi \text{ Гс/Э}$ ), характеризует интенсивность намагничивания и определяется как тангенс угла наклона к первичной кривой намагничивания  $B = f(H)$ .

В зависимости от формы гистерезисной кривой и значений основных магнитных характеристик различают магнитотвердые и магнитомягкие сплавы. Магнитотвердые сплавы характеризуются широкой петлей гистерезиса, высоким значением коэрцитивной



## Механические и физические свойства материалов

силы  $H_c$  и применяются для изготовления постоянных магнитов. Магнитомягкие сплавы работают в условиях циклически изменяющихся магнитных полей и непрерывного перемагничивания. Они, наоборот, имеют узкую петлю гистерезиса, малые значения  $H_c$  и характеризуются небольшими потерями на гистерезис. Из них изготавливают сердечники трансформаторов, электродвигателей и генераторов, детали слаботочной техники, т. е. такие изделия, которые подвергаются многократному переменному намагничиванию.

### 1.2 Магнитотвердые материалы

Эта группа материалов должна обладать высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции, сохраняя высокий уровень этих свойств в течение длительного времени.

Для постоянных магнитов применяют высокоуглеродистые стали со структурой мартенсита, содержащие около 1%С, дополнительно легированные хромом (3%) *EX3*, а также одновременно хромом и кобальтом *EX5K5*, *EX9K15M2*. Например, сталь *EX6K6* содержит 1%С, 6%Cr и 6%Co. Легирующие элементы повышают магнитные характеристики, одновременно улучшая механическую и температурную стабильность постоянных магнитов. Эти стали подвергают нормализации, закалке и низкому отпуску.

Важнейшим легирующим элементом магнитных сплавов, способствующим максимальным значениям коэрцитивной силы, отсутствию размагничивания под действием вибрации и высоких температур, является кобальт.

Высокие магнитные свойства имеют сплавы *Fe-Ni-Co*, иначе называемые сплавами типа альнико или *ЮНДК* (табл. 4.1).

Маркируют эти сплавы теми же буквами, что и стали. Недостатком сплавов типа альнико являются их высокая твердость, хрупкость и плохая обрабатываемость. Поэтому магниты из них изготавливают литыми и обрабатывают шлифованием. Термическая обработка состоит из закалки с температуры 1250–1280°C с определенной для каждого сплава скоростью охлаждения и отпуска при 580–600°C. Магнитные свойства можно улучшить, если охлаждение после закалки проводить в сильном магнитном поле.

Таблица 4.1

Химический состав и магнитные свойства некоторых литых сплавов типа альнико для постоянных магнитов (ГОСТ 17809—72)

Сплав	Содержание элементов, %	Магнитные (не менее)
-------	-------------------------	----------------------



## Механические и физические свойства материалов

	Ni	Al	Co	Cu	Другие элемен- ты	$H_{max}$ , кДж/ $M^2$	$H_{Cr}$ кА/ м	$B_r$ , Тл
ЮНДК31Т3 БА	12- 13, 5	6,8 - 7,2	30,5 - 31,5	3,0 - 3,5	3-3,5 Ti; 0,9-1,1 Nb	32	92	1,1 5
ЮНДК40Т8 АА	14- 14, 5	7,2 - 7,7	39- 40,6	3-4	7-8 Ti; 0,1-0,2 Si	32	145	0,9
ЮНДК35Т5 БА	14- 14, 5	6,8 - 7,2	34,5 - 35,5	3,3 - 3,7	0,8-1,1 Nb; 4,7- 4,5 Ti	36	110	1,0 2
ЮНДК35Т5 АА	14- 14, 5	7- 7,5	34- 35	2,5 - 3,0	5,0-5,5 Ti; 0,1- 0,2 Si	40	115	1,0 5

\* Буквы БА означают, что сплавы имеют столбчатую структуру, а буквы АА - монокристаллическую структуру

Для изготовления небольших и точных по размерам магнитов из сплавов типа альнико применяют методы порошковой металлургии. По составу спеченные сплавы близки к литым, они легче обрабатываются, но по магнитным свойствам несколько им уступают.

Очень хорошие, но дорогие магниты изготавливают из сплавов с высоким содержанием кобальта, составляющим 25-50%. Эти сплавы известны под названием пермендур (50 % Fe, 50%Co), перминвар (45 %Ni, 25%Co, 23%Fe). Их обычно легируют небольшими добавками Mo, V или Cr. Недавно разработанный сплав гиперко 5-HS содержит 2% V, 48,5%Co, остальное - железо. К группе сплавов системы Fe-Cr-Co принадлежит один из новейших сплавов, так называемый кровак, способный заменить альнико. В последние годы созданы новые материалы с применением редкоземельных материалов, таких как самарий Sm, а также неодим Nd. Для повышения магнитных свойств магнитотвердые сплавы должны иметь неравновесную структуру, сопровождающуюся значительными внутренними напряжениями, и мелкое зерно. Это необходимо учитывать при разработке технологии порошкового спекания и термической обработки.



### 1.3. Магнитомягкие материалы

Основными требованиями к магнитомягким материалам являются низкие значения коэрцитивной силы и высокая магнитная проницаемость, а также малые потери при перемагничивании и на вихревые токи. Для удовлетворения этих требований металл должен обладать гомогенной структурой, быть чистым от примесей и включений и иметь крупнозернистое строение, свободное от внутренних напряжений, вызываемых наклепом.

В качестве магнитомягкого материала применяют технически чистое железо, в котором все примеси, особенно углерод, являются вредными. Содержание углерода не должно быть более  $0,025\%$ . Для устранения наклепа и получения крупного зерна листовой металл подвергают высокотемпературному отжигу в безокислительной атмосфере. Технически чистое железо применяют для изготовления реле, сердечников, электромагнитов постоянного тока. Низкое удельное электрическое сопротивление увеличивает потери при перемагничивании. Поэтому его применение ограничивается устройствами с постоянным магнитным полем.

Более высокое электрическое сопротивление имеют электротехнические низкоуглеродистые стали, дополнительно легированные  $0,8-4,8\%$  кремния. Кремний образует с  $\alpha$ -железом легированный твердый раствор. Благодаря более высокому электрическому сопротивлению снижаются потери на вихревые токи. Введение кремния одновременно повышает магнитную проницаемость, а благодаря росту зерна снижаются потери на гистерезис. Однако при содержании около  $4\%Si$  происходит охрупчивание стали, что затрудняет получение тонколистового металла.

Листовую электротехническую сталь после прокатки подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме или в атмосфере сухого водорода при  $1100-1200^\circ C$ . Для уменьшения тепловых потерь сердечники из кремнистой стали изготавливают из тонких (менее  $1\text{ мм}$ ) листов с прослойками из изоляционных материалов. Магнитные свойства кремнистой электротехнической стали приведены в табл. 4.2 (ГОСТ 21427-75).

В России принята цифровая маркировка электротехнической стали. Первая цифра определяет структуру и вид проката: 1 — горячекатаная изотропная; 2 — холоднокатаная изотропная; 3 — холоднокатаная анизотропная с кристаллической структурой направления  $[100]$ . Вторая цифра в марке определяет содержание кремния: 0 -  $< 0,4\%$ ; 1 -  $0,4-0,8\%$ ; 2 -  $0,8-1,8\%$ ; 3 -  $1,8-2,8$



## Механические и физические свойства материалов

%; 4 - 2,8-3,8%; 5 - 3,8—4,8%. Третья цифра определяет потери на гистерезис и тепловые потери при определенном значении  $B$  и  $f$ . Например, при третьей цифре 1 удельные потери стали 1311 при

Таблица 4.2

Магнитные свойства легированной электротехнической тонколистовой стали (ГОСТ 21427-75)

Сталь	Толщина листа	$P_{1,5/50}$ , Вт/кг	$B$ , Тл, при $H$ , кА/м, не менее	
			2,5	30
Горячекатаная изотропная				
1311	0,50	6,1	1,48	1,95
1411	0,50	4,4	1,46	1,94
1511	0,50	3,5	1,46	1,90
Холоднокатаная изотропная				
2011	0,65	9,0	1,60	2,02
2111	0,65	10,0	1,58	2,0
2211	0,65	7,0	1,56	1,96
2311	0,65	5,8	1,52	1,96
2411	0,50	3,6	1,49	1,96
Холоднокатаная анизотропная				
3411	0,50	2,45	1,75	-
3416	0,28	0,89	1,9	-

$B = 1,5\text{Тл}$  и частоте тока  $f = 50\text{Гц}$  составляют  $P_{1,5/50} = 6,1\text{Вт/кг}$ . Четвертая цифра - код числового значения нормируемого параметра. Чем больше цифра, тем меньше удельные потери  $P_{1,5/50}$ .

Из сопоставления сталей 1411, 2411, 3411 (табл. 4.2) следует, что при одинаковой толщине листа и химическом составе наибольшие удельные потери имеет горячекатаная изотропная сталь, а наименьшие — холоднокатаная анизотропная.

Кристаллы  $\alpha$ -железа характеризуются ярко выраженной анизотропией магнитных свойств. Ребро куба является осью наиболее легкого намагничивания. Получение в стали такой кристаллической структуры с одинаковой ориентировкой всех кристаллов, другими словами, получение текстурированной листовой стали (с ребровой текстурой) способствует повышению магнитной



## Механические и физические свойства материалов

проницаемости параллельно направлению прокатки.

В холоднокатаной листовой стали с высоким содержанием кремния можно получить такое расположение кристаллитов, когда направление прокатки будет совпадать с направлением легкого намагничивания (ребро куба  $[100]$ ), а направление поперек прокатки в плоскости листа будет совпадать с диагональю  $[100]$  плоскости элементарной кубической ячейки (рис. 4.1). По имени изобретателя такая текстура называется текстурой Госса.

Современная технология производства высших сортов электротехнической стали предусматривает ее выплавку с минимальным содержанием углерода и заданным содержанием кремния, прокатку листа в горячем состоянии на толщину около  $2,5$  мм, отжиг при  $800^{\circ}\text{C}$  и холодную прокатку на толщину  $0,35-0,50$  мм. При большей холодной деформации ( $45-60$  %) сталь получает текстурированную до  $90\%$  структуру, при деформации около  $10\%$  - малотекстурированную структуру. Если прокатка проводится только в горячем состоянии, то текстура не образуется и магнитные свойства вдоль и поперек прокатки будут одинаковы.

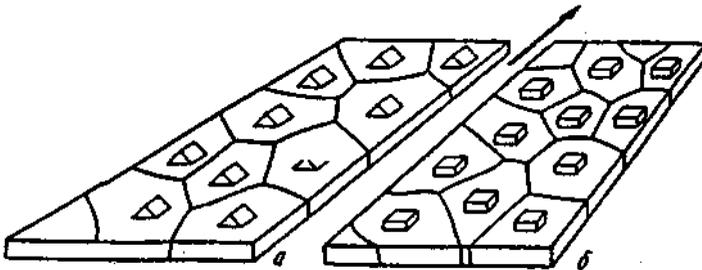


Рис. 4.1. Положение элементарных ячеек кристаллической решетки в листе с ребровой текстурой (текстурой Госса) (а) и кубической текстурой (б) (стрелкой показано направление прокатки)

Основными деталями таких электрических машин, как электродвигатели, генераторы, трансформаторы, дроссели и т. д., являются магнитопроводы, составленные из тонких листов трансформаторной стали.

После технологических операций (штамповки, резки и т. д.), необходимых для изготовления деталей магнитопроводов, во избежание наклепа и для укрупнения зерна проводят отжиг при  $1100-1200^{\circ}\text{C}$  в атмосфере водорода.



## Механические и физические свойства материалов

Использование текстурированной электротехнической стали в производстве трансформаторов позволяет существенно снизить потери мощности и уменьшить размеры изделий.

Для работы в слабых магнитных полях, например в телекоммуникационных системах, применяют пермаллои, представляющие собой *Fe-Ni* сплавы с определенными узкими пределами содержания никеля (около 79%). Иногда их дополнительно легируют *Mo* и *Cr*, улучшающими способность сплавов к пластической деформации и их магнитную проницаемость. Высоконикелевые пермаллои *79HM*, *81HMA* характеризуются очень высокой магнитной проницаемостью в слабых полях, в десятки раз превышающей магнитную проницаемость чистого железа. Пермаллои получают вакуумным переплавом, прокатывают на ленты и листы магнитопроводов, с последующим отжигом при *1100-1300°C* в вакууме или водороде.

Для работы в слабых полях (радио, телефон) разработан заменитель дорогих пермаллоев - сплав альсифер, содержащий *5,4%Al*, *9,6%Si*, остальное железо. Из-за хрупкости альсифера изделия из него изготавливают в виде тонкостенных отливок или методом порошковой металлургии.

Для высокочастотной техники необходимы материалы с чрезвычайно высоким электросопротивлением, сохраняющие высокую магнитную проницаемость в широком частотном диапазоне. Этим требованиям отвечают ферриты (не путать с ферритом в сплавах железа!), являющиеся полученной спеканием магнитной керамикой, состоящей из  $Fe_2O_3$  и оксидов таких металлов, как *MnO*, *MgO*, *ZnO*,  $LiO_2$ . Фактически ферриты являются полупроводниками, их электросопротивление на *6-12* порядков превышает электросопротивление железа. Благодаря этому даже при самых высоких частотах они имеют незначительные потери от вихревых токов.

В ряде случаев для электромашиностроения необходимы немагнитные материалы. В качестве заменителей бронзы, латуни и других сплавов цветных металлов применяют немагнитные стали и чугуны, имеющие аустенитную структуру. Такая структура обеспечивается высоким содержанием марганца и никеля, расширяющих  $\gamma$ -область структурной диаграммы. Парамагнитными свойствами обладают стали марок *12X18H10T*, *10X14Г14Н4Т*, *40Г14Н9Ф2*, *40X14Н9ХЗЮФ2* и др.



## 2. Электротехнические сплавы

Стали и сплавы этого типа используют либо для преобразования электрической энергии в тепловую, либо, наоборот, в качестве материалов, имеющих минимальное электросопротивление. Первая группа электротехнических сплавов имеет высокое электросопротивление и используется для изготовления электронагревательных элементов и реостатов.

### 2.1. Сплавы повышенного электросопротивления

Такие материалы имеют применение для прецизионных элементов сопротивления (обмоток потенциометров, шунтов, катушек сопротивления, резисторов терморезисторов, тензометрических датчиков) и нагревательных элементов электрических приборов и печей.

Повышенное сопротивление обеспечивается применением металлических сплавов со структурой твердых растворов. Физико-механические свойства, в том числе электросопротивление, таких сплавов изменяются по криволинейной зависимости, причем электросопротивление сплавов выше сопротивления металлов его составляющих. Кроме этого, сплавы высокого сопротивления должны обладать малым температурным коэффициентом электросопротивления, а также высокой жаростойкостью, что особенно важно для нагревательных элементов. При использовании сплавов в электроизмерительных приборах в паре с медью от них требуется малая ТЭДС. В большинстве случаев сплавы используют в виде лент или проволоки, а поэтому они должны обладать хорошей пластичностью.

Все сплавы с повышенным электросопротивлением делят на две группы: реостатные сплавы, рабочая температура которых не выше  $500^{\circ}\text{C}$ , и сплавы для нагревательных элементов, рабочая температура у которых значительно выше и доходит до  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Реостатные сплавы включают сплавы на медной основе с никелем и марганцем. Сплавы меди с никелем и марганцем образуют непрерывный ряд твердых растворов. Сплавы с  $40\text{-}50\%Ni$  обладают максимальным электросопротивлением и отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления. Наименьший температурный коэффициент электросопротивления имеет манганин  $MnMц\ 3\text{-}12\text{-}0,3\text{-}0,3$ , дополнительно легированный  $Al$  и  $Fe$  в количестве по  $0,3\%$ .



### Механические и физические свойства материалов

Сплавы константан и копель (табл.4.3) в паре с медью обладают большой ТЭДС, поэтому в измерительных схемах и для прецизионных сопротивлений используют манганин. Константан и копель используют для термопар.

Таблица 4.3

Химический состав (%) и свойства реостатных сплавов  
(ГОСТ 492-73)

Марка сплава	Ni	Mn	Cu	$\rho$ Ом·мм <sup>2</sup> /м	$\alpha$ 1/°C	$t_{\text{раб}}$ , °C
МНМц-3-12 (манганин)	2,5-3,5	11,6-13,15	Ос- талъ- ное	- 0,43	$(1-2) \cdot 10^{-5}$	200
МНМц-40-1,5 (константан)	39-41	1-2		0,48	$3 \cdot 10^{-5}$	500
МНМц-43-0,5 (копель)	42,5-44,0	0,1-1,0		0,50	$(1-4) \cdot 10^{-4}$	500

Для получения стабильных значений электросопротивления и коэффициента электросопротивления проволоку из манганина подвергают рекристаллизационному отжигу в вакууме при  $400^{\circ}\text{C}$ , а после изготовления сопротивления подвергают повторному невысокому нагреву ( $250^{\circ}\text{C}$ ) для устранения остаточных напряжений.

Сплавы для нагревательных элементов включают сплавы на железной и никелевой основе, что обеспечивает высокое электросопротивление вследствие образования твердых растворов (табл.4.4). Для повышения жаростойкости сплавы должны содержать высокий процент хрома и алюминия. Однако последний ухудшает пластичность сплава и затрудняет тем самым получение проволоки. Так как сплавы на железной основе дешевы, их используют для грубых реостатов и нагревательных элементов в мощных электронагревательных установках и промышленных печах.

Таблица 4.4



## Механические и физические свойства материалов

## Химический состав (%) и свойства сплавов для нагревательных элементов

Марка сплава	Cr	Al	Fe	Ni	$\rho_r$ , Ом·мм <sup>2</sup> /м	$\alpha$ , 1/°C	$t_{\text{раб}}$ , °C
OX23Ю5 (хромаль)	21,5-23,5	4,6-5,3	Остальное	-	1,37	$1,4 \cdot 10^{-5}$	1200
X13Ю4 (фехраль)	12-15	3,5-5,5		-	1,26	$1,8 \cdot 10^{-4}$	1000
X20H80 (нихром)	20-23	-	Менее 1,5	75-78	1.11	$9 \cdot 10^{-5}$	1100

При температурах выше  $1200^{\circ}\text{C}$  используют сплавы на основе тугоплавких металлов (*W, Mo, Ta*), а также керамические материалы (силит). Силитовые стержни спекают из карбида кремния и используют в качестве нагревателей в электрических печах до  $1500^{\circ}\text{C}$ . Силит является полупроводниковым материалом и имеет высокое электросопротивление ( $0,1-10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ).

## 2.2. Материалы высокой проводимости (проводниковые сплавы)

Практическое применение в этой группе материалов нашли химически чистые металлы: *Cu, Al, Fe*. Металлы высокой проводимости характеризуют высокая электропроводность (малое электросопротивление), достаточная прочность, пластичность, которые определяют технологичность, а также коррозионную стойкость в атмосферных условиях и в некоторых случаях высокая износостойкость. При сварке и пайке эти металлы дают соединения высокой надежности и электропроводности.

Все перечисленные металлы обладают высокой проводимостью при минимальном содержании примесей и дефектов кристаллической решетки, поэтому их используют как в технически чистом виде, так и в отожженном состоянии для получения максимальной электропроводности (табл.4.5).



Таблица 4.5

Электрические свойства металлов при 20° С

Свойства	Ag	Cu	Al	Fe	Sn	Zn	Pb	W
$\rho$ , Ом·мм <sup>2</sup> /м	0,016	0,017	0,028	0,098	0,120	0,059	0,210	0,055
$\alpha$ , 1/°С	0,004	0,004	0,004	0,006	0,004	0,004	0,004	0,005

Медь - проводниковый материал (ГОСТ 859-78). Наиболее чистая медь *M00* имеет суммарное содержание примесей *0,01%*, *M0* - *0,05%* и *M1* - *0,1%*.

Наиболее вредная примесь в меди - кислород, помимо ухудшения проводимости, кислород при отжиге полуфабрикатов и изделий из чистой меди о водороде вызывает «водородную болезнь» - растрескивание меди и потерю прочности, поэтому содержание кислорода в меди строго ограничено.

Наибольшей электропроводностью обладает безкислородная медь *M00*. Величина электросопротивления такой меди близка к значению, приведенному в табл.4.5. Такую медь получают переплавкой электролитически очищенной меди в вакууме или переработкой катодной меди методами порошковой металлургии.

Указанные марки меди используют в виде проката: проволоки разных диаметров, шин, полос и прутков. Прокат марки *M1* поставляется либо в отожженном виде (*ММ* - мягкая медь), либо в нагартованном виде (*МТ* - твёрдая медь). В отожженном виде медь имеет более высокую проводимость, в нагартованном - прочность.

Мягкую медь используют для обмоточных проводов и кабельных изделий. Твёрдую медь применяют для подвесных токонесущих проводов, контактных проводов и коллекторных пластин.

Для изделий, от которых требуется прочность выше *40МПа*, используются латуни и бронзы с кадмием и бериллием, обеспечивающие большую прочность и износостойкость, чем медь, вследствие некоторой потери электропроводности (табл.4.6)



Таблица 4.6

## Сравнительные механические свойства и проводимость медных сплавов

Название сплава	Состояние	Проводимость сплава в % от проводимости меди	$\sigma_{в}$ , МПа	$\delta$ , %
Латунь (30% Zn)Л70	Отожженная Твердая	25	350	60-70
		25	880	5
Кадмиевая бронза (0,9% Cd)	Отожженная Твердая	95	310	50
		90	730	4
Бериллиевая бронза (2,25% Be) Бр.Б2	Отожженная Закаленная и искусственно состаренная	30	600	40
		17	1100	7

Кадмий в отличие от цинка и бериллия не растворяется в меди, но образует избыточные фазы, а поэтому, упрочняя медь, незначительно ухудшает электропроводность. Цинк при содержании его в латуни 30-36%, хотя и понижает проводимость, но сильно увеличивает пластичность, что придает латуни некоторые технологические преимущества перед чистой медью. Бериллий сильно снижает проводимость, но это окупается значительным упрочнением в особенности после термической обработки.

Бериллиевую бронзу применяют для токоведущих пружин, щеткодержателей, скользящих контактов, ножевых рубильников. Латунь применяют для токопроводящих деталей, изготовление которых требует хорошей пластичности.

Алюминий - высокой чистоты А995, А99, А97, А95, в котором содержание примесей соответственно изменяется от 0,005 до 0,05%, используют в электротехнических целях, в этих же целях используют алюминий технической чистоты А85, А8, А7 с содержанием примесей от 0,15 до 0,3% (ГОСТ 11069-78). Все примеси так же, как и в меди, снижают проводимость алюминия, которая несколько ниже, чем у меди (см. табл.4.5).

Алюминии высокой чистоты обладает хорошей пластичностью, а поэтому его используют в конденсаторах в виде фольги



## Механические и физические свойства материалов

толщиной  $6-7$  мкм. Технически чистый алюминий используют в виде проволоки в производстве кабелей и токонесущих проводов.

Алюминий уступает меди в электропроводности и прочности, но он значительно легче, больше распространен в природе. При замене медного провода алюминиевым последний должен иметь диаметр в  $1,3$  раза больше, но вес его и в этом случае будет в  $2$  раза меньше. Так же, как и медь, алюминий используют в отожженном и нагартованном виде.

Для токонесущих проводов воздушных линий электропередачи с большими расстояниями между опорами используют алюминиевые сплавы (*Al-Mg-Si*) большей прочности, чем чистый алюминий.

Легирование алюминия магнием и кремнием в небольших количествах (менее  $1\%$  каждого) несколько ухудшает электропроводность, но, упрочняет сплав, практически не ухудшая пластичность и коррозионную стойкость. Такие сплавы, как *АД31*, *АД33*, наилучшую пластичность имеют в свежезакаленном состоянии, так как после закалки структура сплава представляет собой однофазный несколько пересыщенный твёрдый раствор магния и кремния в алюминии. В таком состоянии сплав подвергают волочению. Готовая проволока приобретает максимальную прочность после естественного старения, при котором идут процессы предвыделения фазы *Mg<sub>2</sub>Si*. Прочность сплава после закалки и старения составляет  $\sigma_B = 350 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 6\%$  при  $\rho = 0,032 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ .

Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью вследствие образования на поверхности защитной тонкой окисной пленки *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*.

Эта пленка обладает высоким электросопротивлением (полупроводник), что затрудняет пайку алюминиевых проводов обычными методами, необходим специальный припой или ультразвуковые паяльники. Места контакта алюминиевого провода с медным следует покрывать лаком во избежание атмосферной коррозии. При наличии влажной атмосферы алюминий в контакте с более благородным металлом - медью - быстро разрушается.

Железо как проводниковый металл значительно уступает меди и алюминию по проводимости, но имеет, большую прочность, что в некоторых случаях оправдывает его применение, как проводникового материала

Проводимость железа сильно снижают примеси, особенно *Si*, *P*, *Mn*, *S*. Обычно в таких случаях используют низкоуглеродистые качественные стали (*08*, *10*, *15*) с содержанием углерода  $0,1-$



## Механические и физические свойства материалов

0,15%, а также стали обыкновенного качества (Ст3, Ст4, Ст5 и т.д. до Ст7). Такие стали обеспечивают достаточно высокую прочность  $\sigma_B=300-700$  МПа и идут на изготовление шин, трамвайных рельсов, рельсов метро и железных дорог с электрической тягой, а также проводок воздушных линий при передаче небольшой мощности (телефон, телеграф). В последнем случае сечение провода определяется не электропроводностью, а механической прочностью материала.

Биметаллический провод (стальной провод, покрытый медью) используют при переменном токе повышенной частоты для уменьшения электрических потерь, связанных с ферромагнетизмом железа, и уменьшения расхода дефицитной меди. В этом случае проводимость определяет металл наружного слоя, так как токи повышенной частоты вследствие скин-эффекта распространяются по наружному контуру провода. Сердцевина из стали воспринимает силовую нагрузку. Покрытие создаётся гальваническим способом или плакированием. Наружный медный слой, кроме этого, предохраняет железо от атмосферной коррозии.

Биметаллический провод используют для линий связи, линий электропередачи. Кроме этого, из биметаллического металла изготавливают шины для распределительных устройств, полосы для рубильников, различные токопроводящие части электрических аппаратов.

### 2.3. Контактные материалы

Электрические контакты подразделяют на разрывные, скользящие и неподвижные. Основное требование для всех контактов - малое переходное электросопротивление.

**Материалы для разрывных контактов.** Эти контакты предназначаются для периодического замыкания и размыкания цепи и работают в наиболее трудных условиях. В процессе работы разрывных контактов возникает искра или электрическая дуга, что вызывает коррозию и электрический износ (эрозию). Коррозия приводит к окислению контакта. Это повышает переходное электросопротивление, вызывает разогрев и сваривание (или прилипание) контакта. Электрический износ приводит к появлению кратера и иглы на противоположных контактных поверхностях, так как металл контакта плавится, испаряется, распыляется на рабочей поверхности и переносится с одного контакта на другой. Сопротивление электрическому износу в металлах растет с повышением температуры плавления, в сплавах оно повышается



## Механические и физические свойства материалов

с ростом твердости и прочности. Из всего сказанного следует, что материал для разрывных контактов должен иметь не только небольшое переходное электросопротивление, но и хорошее сопротивление коррозии и электрическому износу.

В зависимости от электрической мощности разрывные контакты подразделяют на слабонагруженные и высоконагруженные.

Слабонагруженные контакты изготавливают из благородных металлов: золота, серебра, платины, палладия и их сплавов, которые обладают низким переходным электросопротивлением и повышенной стойкостью против окисления. Высокой стойкостью против электрического износа эти металлы и сплавы не обладают, поэтому их можно использовать только в слабонагруженных контактах.

Наибольшее распространение имеет серебро и сплавы на его основе. Основным преимуществом серебра является его высокая электропроводность, а следовательно, малое переходное электросопротивление. Однако при воздействии электрической дуги оно окисляется и подвергается электрическому износу. Окисление не приводит к значительному росту переходного электросопротивления, так как окисел серебра электропроводен и при нагреве восстанавливается. Чистое серебро применяют в слабонагруженных контактах при небольшой частоте переключения. Серебро технологично в производстве проката и наиболее дешево из всех благородных металлов.

Широко применяются также сплавы серебра с медью, которые образуют диаграмму состояния с эвтектикой и областями ограниченной растворимости твердых растворов. Такие сплавы сохраняют высокую электропроводность и имеют более высокую твердость и сопротивление электрическому износу, чем чистое серебро. Но медь ухудшает стойкость сплавов против окисления, а поэтому такие сплавы используют также в слабонагруженных контактах, где нет дуги.

Высоконагруженные контакты изготавливают из вольфрама, мо-либдена, их сплавов и металлокерамических композиций. Вольфрам вследствие тугоплавкости хорошо сопротивляется электрическому износу. Кроме этого, такие контакты не свариваются в работе, а поэтому их применяют при большой частоте переключения и высоких давлениях. Несмотря на окисление, вольфрам имеет невысокое и устойчивое переходное сопротивление, так как он достаточно электропроводен, а окисная пленка вольфрама при контакте разрушается.



## Механические и физические свойства материалов

В тех же целях используют вольфрамовые сплавы с молибденом. Эти сплавы с *40-50%Mo* обладают высоким сопротивлением электрическому износу, но вследствие образования непрерывного ряда твердых растворов, электросопротивление сплавов и переходное электросопротивление велико. Сплавы обладают пониженным сопротивлением газовой коррозии, так как молибден способствует получению легко испаряющихся окисных пленок. Поэтому такие сплавы можно использовать в мощных контактах, но в среде инертных газов или в вакууме. Сплавы вольфрама с *45%Mo* помимо контактов используют для нитей накаливания электрических ламп и катодов как сплавы повышенного сопротивления.

В наиболее мощных контактах используют спеченные композиции вольфрама с серебром или медью, либо спекают пористый вольфрам, который затем пропитывают жидкой медью или серебром в вакууме.

Разработан новый способ обработки серебряно-медных контактов - метод внутреннего окисления. Сплав *COM-10* с содержанием *10%Cu* подвергают длительному (в течение *50ч*) окислению при температуре *700°C* на воздухе. Благодаря большой растворимости и скорости диффузии кислорода в серебре он проникает в металл и окисляет менее благородную медь. В результате такой обработки получается композиционный материал: в серебряной матрице равномерно распределены окислы меди. Наличие окислов меди повышает сопротивление свариванию и стойкость против электрического износа. Такие сплавы применяют в тяжело нагруженных контактах. Кроме этого, такие материалы можно использовать в скользящих контактах, так как у них высокое сопротивление свариванию.

**Материалы для скользящих контактов.** К ним предъявляют те же требования, что и к разрывным. Но основное требование - это высокое сопротивление свариванию, в связи с этим кроме вышеназванного окисленного серебряно-медного сплава применяют металлокерамические композиции из порошков меди или серебра с небольшой добавкой графита, который препятствует свариванию (*МГЗ, МГ5, СГЗ, СГ5*). Цифра в марках указывает на содержание графита в процентах.

**Материалы для неподвижных контактов.** Эти контакты должны иметь низкое значение переходного сопротивления. Кроме этого, это значение должно быть стабильным при небольших контактных усилиях, поэтому материал для зажимных контактов должен быть коррозионно-стойким и не образовывать



окисных пленок высокого электросопротивления на контактной поверхности. Таким требованиям удовлетворяют: медь, латунь, цинк.

### **3. Сплавы с особыми тепловыми и упругими свойствами**

#### **3.1. Общие сведения**

Для ряда отраслей машиностроения и приборостроения необходимо применение материалов со строго регламентированными значениями в определенных температурных интервалах эксплуатации таких физических свойств, как температурные коэффициенты линейного расширения  $\alpha$  (ТКЛР) и модуля нормальной упругости  $\beta$  (ТКМУ). Эти коэффициенты определяют характер изменения размеров детали и модуля упругости сплава при нагреве.

ТКЛР сплава определяют с помощью дилатометра по относительному удлинению образца в заданном температурном интервале.

Согласно правилу Курнакова, в том случае, если компоненты образуют твердый раствор, то ТКЛР сплава изменяется по криволинейной зависимости внутри пределов, ограниченных значениями ТКЛР этих чистых компонентов. Коэффициент линейного расширения  $\alpha$  возрастает с повышением температуры. Однако сплавы  $Fe - Ni$  не подчиняются общим закономерностям. В области концентраций от 30 до 45% никеля для них характерны аномалии, связанные с инварным эффектом. Самое низкое значение ТКЛР в диапазоне температур от  $-100$  до  $+100^\circ C$  имеет сплав, содержащий 36%Ni. Этот сплав был открыт Гийомом в 1897 г. и назван инваром (лат. *invariabilis* - неизменный) из-за минимальных значений теплового расширения.

Для металлов с кубической кристаллической решеткой ТКЛР изотропен. Его значения не зависят от направлений кристаллической решетки и преимущественной ориентации текстуры. Термический коэффициент объемного расширения втрое превышает ТКЛР.

Для сплавов  $Fe - Ni$  инварного состава, помимо низких значений ТКЛР, характерна еще одна аномалия - аномалия термического коэффициента модуля упругости (ТКМУ). В любых твердых телах, в том числе металлах, при нагреве наблюдается уменьшение модуля упругости, являющегося мерой сил межатомных связей. В сплавах с инварным эффектом модуль упругости растет или остается постоянным с повышением температуры. Характерно, что максимальной величиной ТКМУ обладает тот же  $Fe$



## Механические и физические свойства материалов

- *Ni* сплав с самым низким значением ТКЛР, содержащий 36%*Ni*. Подбор определенного химического состава позволяет разработать сплавы, модуль упругости которых практически не зависит от температуры. Сплавы, сохраняющие постоянство модуля упругости в широком интервале температур, называют элинварами. Природа аномального изменения ТКЛР инварных сплавов, так же как и модуля нормальной упругости, имеет ферромагнитное происхождение.

В ферромагнитных *Fe - Ni* сплавах инварного типа велик уровень объемной магнитострикции — увеличения объема за счет внутреннего магнитного поля. При нагреве происходит уменьшение магнитострикционной составляющей объема. Выше температуры точки Кюри магнитострикционные деформации полностью исчезают в связи с переходом металла в парамагнитное состояние.

ТКЛР ферромагнетиков определяется формулой:

$$\alpha = \alpha_0 - \Delta,$$

где  $\alpha_0$  - нормальный коэффициент линейного расширения, определяемый энергией связи атомов;  $\Delta$  - составляющая ТКЛР, обусловленная магнитострикцией парапроцесса.

Нормальная составляющая ТКЛР при нагреве растет вследствие уменьшения энергии связи атомов. Этот рост компенсируется уменьшением магнитострикции в результате снижения намагниченности, как следствие усиления тепловых колебаний атомов.

В итоге при нагреве до температуры точки Кюри объем инварных сплавов мало меняется. ТКЛР для некоторых сплавов может даже приобретать отрицательные значения и их объем даже уменьшается.

Внешние растягивающие напряжения действуют на *Fe-M* ферромагнетики инварного состава подобно магнитному полю и также способствуют проявлению объемной магнитострикции, обычно называемой в этом случае механострикцией. Высокий уровень механострикции в элинварных сплавах способствует аномальному изменению модуля упругости при нагреве. Влияние нагрева на модуль упругости элинварных сплавов может быть описано формулой  $E_t = E_0(1 + \beta t)$ , где  $E_0$  - модуль упругости обычных сплавов,  $\beta$  - температурный коэффициент модуля нормальной упругости. В элинварных сплавах этот коэффициент всегда имеет положительное значение.

Снижение модуля упругости при нагреве обычных сплавов компенсируется составляющей за счет механострикции, что в ито-



## Механические и физические свойства материалов

ге способствует стабилизации модуля упругости в широком температурном диапазоне.

Для обеспечения стабильности температурного коэффициента линейного расширения и модуля упругости для каждого конкретного случая необходимо применение сплавов строго определенного химического состава. Такие сплавы обычно называют прецизионными сплавами (от франц. слова precision - точность), т. е. отличающимися высокой точностью химического состава.

### **3.2. Сплавы с регламентируемым температурным коэффициентом линейного расширения**

Области применения сплавов с заданным ТКЛР приведены ниже:

Интервал значений ТКЛР, $10^{-7} \text{ K}^{-1}$	Область использования
0-20	Измерительные приборы, геодезические измерительные ленты, регуляторы расширения, компенсационные элементы, компоненты термобиметаллов, криогенная техника
50-80	Регуляторы расширения, компоненты термобиметаллов, спаи с тугоплавким стеклом, металлокерамические соединения, материал сердцевины проволоки с медной оболочкой
80-110	Спаи с низкоплавким стеклом
180-210	Регуляторы расширения, компоненты термобиметаллов

Основным представителем сплавов с минимальным ТКЛР является сплав *36Н*. Инвар имеет самые низкие значения  $\alpha$  в интервале температур от  $-100$  до  $+100^\circ\text{C}$ . Благодаря высокому уровню механических свойств и технологичности инвар используется в качестве конструкционного материала для деталей, от которых требуется постоянство размеров при меняющихся температурных условиях эксплуатации. Из инвара изготавливают жесткозакрепленные трубопроводы сложной пространственной формы, перекачивающие сжиженные газы в криогенных установках. Малая величина ТКЛР позволяет уменьшить напряжения в трубопроводах и предотвратить возможность их разрушения. Отпадает



## Механические и физические свойства материалов

необходимость установки сильфонных узлов для компенсации деформации, что упрощает конструкцию и делает ее более надежной.

Для обеспечения минимально возможного ТКЛР и наибольшей стабильности размеров содержание углерода в сплавах инварного состава не должно превышать  $0,05\%$ . Более высокое содержание углерода приводит к изменению параметров кристаллической решетки и магнитострикции парапроцесса. Для сплавов со стеклом повышенное содержание углерода приводит к выделению  $CO_2$  в процессе впаивания и образованию газовых пузырей в стекле.

В табл. 4.7 приведены составы и свойства сплавов с регламентированными значениями ТКЛР, нашедших наибольшее применение. Значения ТКЛР приведены в состоянии после отжига при температуре  $\sim 900^\circ C$  с последующим медленным охлаждением.

Таблица 4.7

Состав и свойства Fe — Ni сплавов с регламентированным ТКЛР (ГОСТ 10994-74)

Названия сплавов	Марка сплава	Массовая доля элементов, %			Тепловые свойства	
		Ni	Co	Cu	Интервал температур, °C	$\alpha$ , $10^{-6} K^{-1}$
Инвар	36Н	35-37	-	-	20-80	1,5
Суперинвар	32НҚД	31,5-33	3,3-4,2	0,6-0,8	20-100	1,0
Ковар	29НК	28,5-29,5	17-18	-	20-400	4,5-5,2
Платинит	47НД	46-48	-	4,5-5,5	20-400	9,2-10,0

ТКЛР сплавов зависит от предварительной обработки. Минимальное значение коэффициента  $\alpha$  инвара достигается после закалки от  $830^\circ C$ , в результате которой примеси переходят в



## Механические и физические свойства материалов

твердый раствор, и отпуска при  $315^{\circ}\text{C}$ . Холодная деформация также способствует снижению ТКЛР. В результате комбинации обеих обработок  $\alpha$  становится почти равным нулю.

Замена части никеля равным количеством кобальта и легирование малыми добавками меди позволяет дополнительно снизить ТКЛР инвара. Такой сплав называют суперинваром,

В электровакуумных газоразрядных и полупроводниковых приборах широко используют спаи металлов с такими диэлектриками, как стекло и керамика. Для обеспечения герметичности и вакуумной плотности спаев необходимо соответствие ТКЛР материалов соединяемой пары в эксплуатационном интервале температур. Во избежание напряжений и трещин значение ТКЛР сплава должно быть максимально приближено к ТКЛР диэлектрика и строго регламентировано. Для определения пригодности спаев металлов со стеклом используют чувствительный метод - измерение в поляризованном свете упругих напряжений, имеющих в спае.

Состав сплавов для пайки и сварки со стеклом подбирают таким образом, чтобы ТКЛР стекла и металла были близки во всем интервале температур вплоть до размягчения стекла. Ковар применяют для соединения с термостойкими стеклами, а платинит - с обычными легкоплавкими стеклами, применяемыми в электровакуумной промышленности.

Стали с определенным тепловым расширением служат также для изготовления термобиметаллов, когда слой с низким тепловым расширением ("пассивный слой") путем прокатки надежно соединяют с другим слоем, обладающим более высоким тепловым расширением ("активный слой"). Биметаллические пластины используют в качестве терморегулятора в приборостроении. Нагрев такой пластинки приводит к ее искривлению, позволяющему замкнуть электрическую цепь.

Основным свойством термобиметаллов является термочувствительность, т. е. способность изгибаться при изменении температуры. В качестве пассивной составляющей обычно применяют инвар  $36\text{H}$  с ТКЛР  $= 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а в качестве активной —  $\text{Fe-Ni}$  сплавы с ТКЛР около  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , содержащие 8-27%Ni, дополнительно легированные  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ .

### **2.3. Сплавы с постоянным модулем упругости**

Сплавы с заданными свойствами упругости, помимо низких значений ТКМУ, должны обладать высоким сопротивлением малым пластическим деформациям и релаксационной стойкостью



## Механические и физические свойства материалов

в условиях статического и циклического нагружения.

ТКМУ чистого железоникелевого сплава даже при небольших колебаниях концентрации никеля, неизбежных в сталеплавленном производстве, уровень ТКМУ становится нестабильным и претерпевает значительные изменения.

Легирование хромом повышает стабильность сплава. Элинвар, содержащий  $36\%Ni$  и  $12\%Cr$ , характеризуется такими же значениями ТКМУ, как и чистый  $Fe-Ni$  сплав, но менее зависящими от возможных отклонений в концентрации никеля. Однако он имеет более низкие механические свойства, которые нельзя улучшить термической обработкой из-за стабильности аустенитной структуры. Кроме того, температура Кюри этого сплава составляет около  $100^{\circ}C$ , что ограничивает температурный интервал его применения.

Для повышения температуры Кюри в элинварах увеличивают концентрацию никеля, а для улучшения механических свойств элинвары дополнительно легируют титаном, алюминием или бериллием и подвергают двойной закалке  $900-950^{\circ}C$  в воду и старению при  $600-700^{\circ}C$  в течение 4 ч (табл. 4.8).

После первой закалки элинварные сплавы высокопластичны. Относительное удлинение сплава  $42НХТЮ$  составляет не менее  $30\%$ , сплава  $44НХТЮ$  - не менее  $20\%$ . В этом состоянии они могут подвергаться штамповке и механической обработке.



Таблица 4.8

Состав и свойства элинварных сплавов (ГОСТ 10994—74)

Марка сплава	Массовая доля элементов, %, остальное - железо				Механические свойства после термообработки			$\alpha$ , $10^{-6}$ $K^{-1}$	Температура эксплуатации, $^{\circ}C$
	Ni	Cr	Ti	Al	$\sigma_{0,005}$ МПа	$\delta$ , %	E, ГПа		
42НХТЮ	41,5 - 43,5	5,3- 5,9	2,4- 3,0	0,5- 1,0-	590-690	10- 15	177- 269	9,5	От -269
							186		до +100
44НХТЮ	43,5 - 45,5	5,0- 5,6	2,2- 2,7	0,4- 0,8	590-640	10- 15	177- 269	8,0	От -269
							181		до +200
ЗОН25КТЮ*	29,5 - 30,5	-	2,7- 3,0	0,5- 1,0		-	-		От -269
									до +400

\* Данный сплав содержит 25,5-26,5 % Со.

При повторной закалке избыточные фазы растворяются в аустените, а при старении из твердого раствора происходит выделение упрочняющих дисперсных фаз ( $FeNi$ )<sub>3</sub>(TiAl),  $Ni_3Ti$ . К наибольшему упрочнению приводит сочетание низкотемпературной термомеханической обработки с последующим старением.

Элинварные дисперсионно-твердеющие сплавы типа 42НХТЮ, 44НХТЮ применяют для изготовления упругих чувствительных элементов прецизионных приборов: расходомеров, регуляторов скорости и датчиков линейных ускорений, динамометров



## Механические и физические свойства материалов

электронных весов, волосковых спиралей часовых механизмов.

Сплав *30H25KTЮ* относится к элинварам с наиболее высокой точкой Кюри ( $470^{\circ}\text{C}$ ). Благодаря этому он сохраняет температурную стабильность упругих свойств и релаксационной стойкости вплоть до  $400^{\circ}\text{C}$ . Сплав рекомендуется применять после низкотемпературной термомеханической обработки с последующей закалкой и старением. Учитывая большое влияние предшествующей обработки на свойства стали, конкретный режим деформации и термической обработки подбирается для каждой партии сплава в зависимости от заданных механических свойств. Высокий запас пластичности в горячем и холодном состоянии позволяет изготавливать изделия сложной формы.



## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Каков вклад электронной и решеточной составляющих в общем показателе теплопроводности металлического сплава и от каких факторов он зависит?

2. Приведите и расшифруйте с точки зрения физического смысла единицу измерения теплопроводности.

3. Какими факторами определяется высокая температура и электропроводность металлов?

4. Опишите характер изменения энергии взаимодействия атомов в кристаллической решетке металла в зависимости от межатомного расстояния

5. Какое свойство материала характеризует коэффициент температуропроводности ?

6. Почему возникает термо-э.д.с двух разнородных сплавов и как это явление используется на практике?

7. В чем заключается эффект сверхпроводимости и какие сверхпроводники Вы знаете?

8. Какими видами проводимости обладают полупроводниковые приборы?

9. На каком явлении основаны терморезисторы? Фоторезисторы? Фотоэлементы?

10. В каких элементах радиоэлектроники применяют полупроводниковые металлы?

11. Перечислите магнитные характеристики металлического сплава. Какие из них являются структурно-чувствительными?

12. Какими магнитными свойствами обладают магнитомягкие материалы? Что из них изготавливают?

13. Дайте общую характеристику магнитотвердых материалов. Приведите примеры их использования в приборостроении и средствах автоматики.

14. В чем заключается эффект магнитоstriction и как это свойство используют в инженерной практике?

15. При какой температуре ферромагнетик превращается в парамагнитное вещество? Какие металлы обладают ферромагнетизмом?

16. Что представляют из себя ферриты и какие их разновидности Вы знаете?

17. Приведите характерную температурную зависимость электропроводности металла и объясните особенности ее поведения при повышении температуры.

18. В чем природа объемных изменений при нагревании ве-



## Механические и физические свойства материалов

щества? Уменьшается или увеличивается плотность при нагревании? Объясните почему.

19. Приведите несколько примеров как используют на практике эффект термического расширения.

20. Как трансформируется магнитная структура ферромагнетика при его намагничивании во внешнем поле? Когда начинается намагничивание в области парапроцесса?



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вы ознакомились с основами строения твердого тела, в наиболее простом и доступном для студентов машиностроительных специальностей изложении. В результате стала очевидной связь атомно-кристаллического и электронного строения вещества с его основными физическими свойствами: тепловыми, магнитными, электрическими, оптическими и объемными. Часть этих свойств зависит от структуры металлического сплава, другие оказываются структурно нечувствительными и определяются исключительно состоянием электронной подсистемы.

Надеюсь, данное пособие помогло Вам прояснить природу основных физических свойств материалов: тепло- и электропроводности, теплоемкости, температуропроводности, а также магнитных характеристик: индукции насыщения, коэрцитивной силы, магнитной проницаемости и др., узнать методы их измерения и сравнительной оценки. А главы, посвященные прикладным вопросам физики твердого тела сделали более понятным, где и как используются магнитомягкие и магнитотвердые, магнитострикционные, проводниковые и полупроводниковые материалы.

В заключительной главе пособия предпринята попытка дать рекомендации по выбору материалов со специальными физическими свойствами из серийно-выпускаемых в России и зарубежом.

Хотелось бы, чтобы данное пособие убедило читателя в необходимости глубокого изучения физических свойств металлов и сплавов не только материалововедами, их создающими, но и специалистами в области производства и эксплуатации материалов с особыми физическими свойствами, а это электротехническая, электронная, приборостроительная области промышленности, а также область микроэлектроники и производства средств автоматизации.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линнецкий Я.А. Физические свойства металлов и сплавов: Учебник для вузов. - М.:Металлургия, 1980. 320с.
  2. Физическое материаловедение: В 3-х т., 3-е изд./ под ред. Канна Р.У., Т.З. Физико-механические свойства металлов и сплавов: Пер. с англ. – М.: Metallurgy, 1987. 663 с.
  3. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение. Пер. с англ., Атомиздат., 1975., -472с.
  4. Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А. Физика твердого тела. Учеб. пособие для втузов. М.: Высшая школа, 1991. -224 с.
  5. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов: Учебник для вузов. – М.:Атомиздат, 1978. – 352 с.
  6. Материалы в приборостроении и автоматике. Справочник. Под ред. Ю.М. Пятина. –М.: Машиностроение, 1982. – 528 с.
  7. Прецизионные сплавы. Справочник. Под ред. Б.В. Молотилова. – М.: Metallurgy, 1983. – 384 с.
  8. Материаловедение. Под ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1986. -384 с.
  9. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Воиткун Ф. Материаловедение: Учебник для вузов. Изд. 2-е перераб. и доп. – СПб.: Химиздат, 2002. – 696 с.
  10. Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов. Справочник. – Киев.: Наукова думка, 1987. – 582 с.
  11. Пустовойт В.А., Бровер А.В. Материалы для систем микроэлектроники и вычислительной техники: Учеб. пособие. – Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2001. – 70 с.
-