

IM - 9 i 10

Materiały dodatkowe

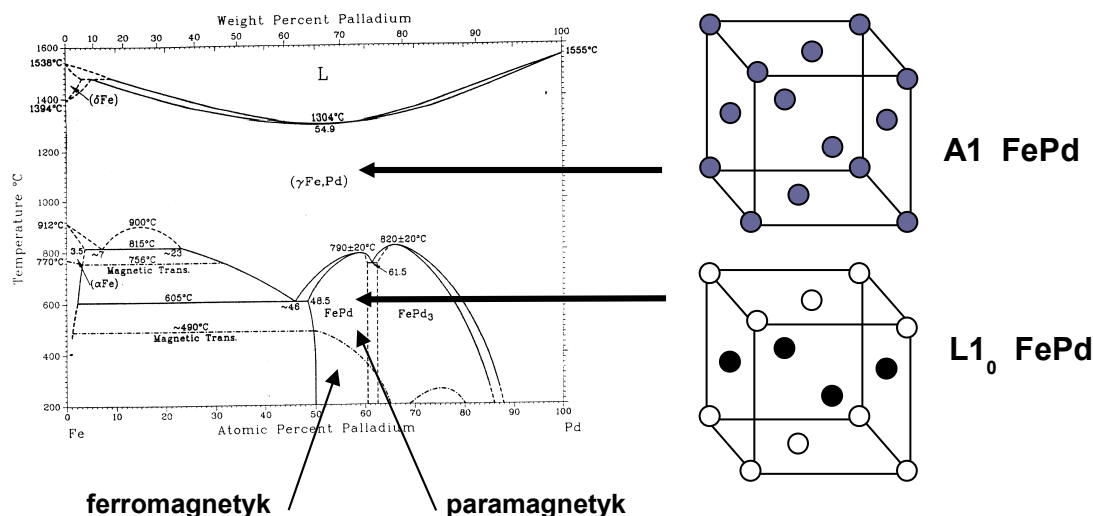
Ciała stałe występują najczęściej w postaci krystalicznej (wyjątek stanowią np. szkła). Kryształ idealny charakteryzuje się wysokim stopniem uporządkowania atomowego- można go stworzyć przez periodyczne powtarzanie (translacje) we wszystkich trzech kierunkach podstawowego elementu jego budowy – tzw. komórki elementarnej. Kryształ idealny jest tylko modelem. Rzeczywiste kryształy różnią się od niego tym, że – po pierwsze – nie są nieskończone, a po drugie - występują w nich defekty krystaliczne, które ze względu na ich rozmiary można podzielić, na:

- wakancje i defekty antystrukturalne,
- dyslokacje (liniowe, śrubowe),
- powierzchnie – np. powierzchnia kryształu.

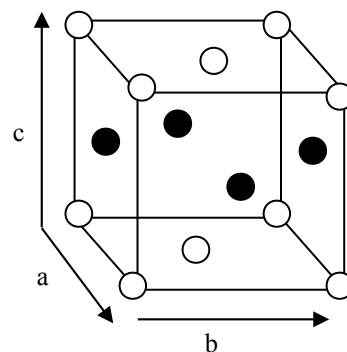
Wakancje to nie obsadzone węzły sieci (które normalnie powinny być zajęte przez atomy, czy też rdzenie atomowe, tj. jony lub całe cząsteczki – w zależności od typu kryształu – odpowiednio: metalicznego, jonowego czy molekularnego).

Inny defekt punktowy to defekt antystrukturalny. Mamy z nim do czynienia w przypadku występowania nadstruktury. Nadstruktura to „dodatkowe” uporządkowanie atomów w obrębie komórki elementarnej. Na przykład w przypadku związku międzymetalicznego FePd występuje nadstruktura $L1_0$, różniąca się od sieci fcc ($A1$) tym, że atomy jednego rodzaju obsadzają położenia $(0,0,0)$ i $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, natomiast drugiego rodzaju (drugiego pierwiastka) $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ i $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

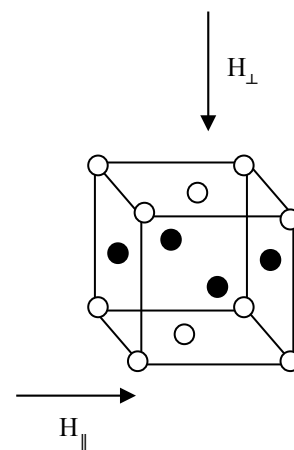
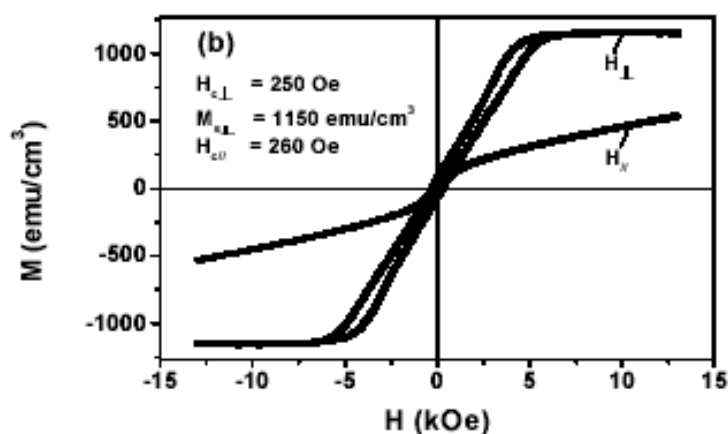
CHARAKTERYSTYKA ZWIĄZKU MIĘDZYMETALICZNEGO FePd



W wysokich temperaturach struktura związku FePd jest kubiczna typu fcc – symbol A1 natomiast poniżej temperatury przemiany porządek-nieporządek związek ten ma nadstrukturę typu L1₀. Można zaobserwować, że tworzą się płaszczyzny krystaliczne obsadzone tylko przez jeden rodzaj atomów. Oddziaływania w kierunku z są zdecydowanie inne niż w kierunkach x i y , co powoduje występowanie tzw. dystorsji tetragonalnej. Układ regularny ściennie centrowany przechodzi w tetragonalny ściennie centrowany. Stałe sieci przyjmują wartości $a = b = 3,852 \text{ \AA}$ i $c = 3,723 \text{ \AA}$.



WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE



Poniżej temperatury Curie $T_C = 735 \text{ K}$ FePd jest ferromagnetykiem. Występuje anizotropia:

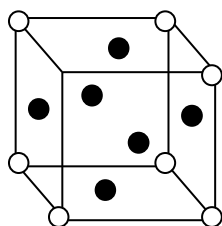
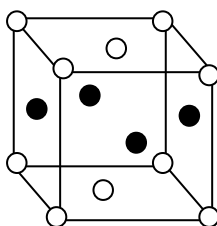
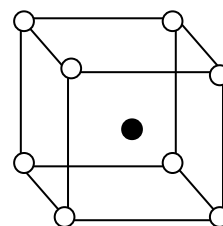
ZASTOSOWANIA

Przełącznik mechaniczny – dzięki dystorsji tetragonalnej związanej z uporządkowaniem atomowym. Materiał do gęstego zapisu magnetycznego – dzięki anizotropii magnetycznej.

ZJAWISKO PORZĄDKOWANIA ATOMOWEGO W ZWIĄZKACH MIĘDZYMETALICZNYCH

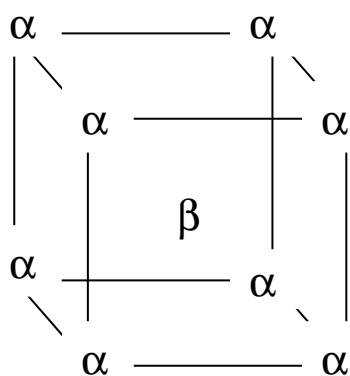
Związkami metalicznymi nazywamy fazy złożone z atomów dwóch lub więcej rodzajów metali, które istnieją w wąskim przedziale koncentracji składników. Układy te należy odróżnić od tzw. roztworów stałych, które zachowują podstawowe własności (takie, jak np. typ struktury krystalicznej) w szerszym zakresie koncentracji.

Związki międzymetaliczne wykazują najczęściej tzw. uporządkowanie atomowe. Najogólniej, o stanie uporządkowania atomowego mówi się wtedy, gdy atomy poszczególnych składników układu rozłożone są w węzłach sieci krystalicznej w sposób nie chaotyczny. Stan taki opisuje się w języku tzw. funkcji korelacji wielocząstkowych, które zawierają informacje o tym, z jakim prawdopodobieństwem można znaleźć w układzie klastery zbudowany z konkretnej liczby węzłów sieci zajętych przez atomy w określonej konfiguracji (np. parę węzłów będących wzajemnie najbliższymi sąsiadami obsadzonych przez atomy A i B). Symetria sieci krystalicznych konkretnych związków międzymetalicznych narzuca na ogół bardziej ścisłe warunki na możliwe konfiguracje klastrów. Mówi się wtedy o tzw. uporządkowaniu atomowym dalekiego zasięgu. Ze stanem takim ma się do czynienia w sytuacji, gdy całą sieć krystaliczną układu można podzielić na tzw. podsieci zawierające węzły obsadzone przez atomy określonego rodzaju (np. A) z równym prawdopodobieństwem. Układ charakteryzuje się wtedy tzw. nadstrukturą. Oto przykłady typowych nadstruktur i ich symboli spotykanych wśród związków międzymetalicznych:

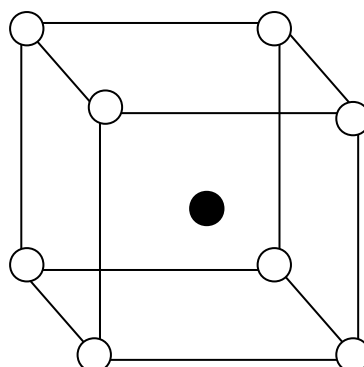
L1₂L1₀

B2

Stan uporządkowania atomowego dalekiego zasięgu opisuje się przy użyciu *parametrów uporządkowania* η , których wartość zależy od różnic prawdopodobieństw znalezienia atomów określonego rodzaju na różnych podsieciach: $p_{i\alpha}$ oznacza prawdopodobieństwo znalezienia atomu typu „i” na podsieci nr α . Przykład: nadstruktura B2



(a) Schemat podsieci



α – atom A
 β – atom B

(b) Ułożenie atomów na podsieciach

Rysunek (b) przedstawia stan pełnego uporządkowania, w którym:

$$p_{A\alpha} = 1; \quad p_{A\beta} = 0; \quad p_{B\alpha} = 0; \quad p_{B\beta} = 1$$

W stanie całkowitego nieuporządkowania prawdopodobieństwo znalezienia atomu danego rodzaju (np. A) na którejkolwiek podsięci jest takie samo. Musi więc być ono równe stężeniu (koncentracji) tych atomów (np. c_A).

Parametry uporządkowania atomowego dalekiego zasięgu definiowane są na ogół w taki sposób, by w stanie pełnego uporządkowania (tj. w sytuacji, gdy atomy poszczególnych rodzajów zajmują wyłącznie węzły określonych podsięci), przyjmowały wartość 1, a w stanie całkowitego nieuporządkowania wartość 0. Najczęściej realizowane to jest następująco:

$$\eta = \frac{p_{Aa} - c_A}{1 - c_A} \quad (1)$$

W rzeczywistości, stan pełnego uporządkowania atomowego dalekiego zasięgu występuje wyłącznie w temperaturze 0 K. Wzrost temperatury powoduje obniżenie stopnia uporządkowania, tzn. pojawiają się w układzie atomy zajmujące węzły „niewłaściwych” podsięci. Liczba takich atomów, zwanych defektami anty-strukturalnymi, rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Wynika to z podstawowych praw termodynamiki, według których stan równowagowy układu fizycznego w temperaturze T odpowiada minimalnej wartości potencjału termodynamicznego – energii swobodnej F:

$$F = U - T \times S, \quad (2)$$

gdzie U oznacza energię wewnętrzną układu, T temperaturę, zaś S entropię. Jeśli stan równowagi jest rozumiany jako stan charakteryzujący się odpowiednim (równowagowym) ułożeniem (konfiguracją) atomów w węzłach sieci krystalicznej, to do jego opisu służy tzw. konfiguracyjna energia swobodna układu F_{konf} określona przez konfiguracyjną energię wewnętrzną U_{konf} oraz entropię konfiguracyjną S_{konf} . Wartość U_{konf} można w przybliżeniu określić jako sumę energii oddziaływań par najbliższych sąsiadujących atomów w kryształach:

$$U_{konf} = \sum_{i,k} N_{ik} V_{ik}, \quad (3)$$

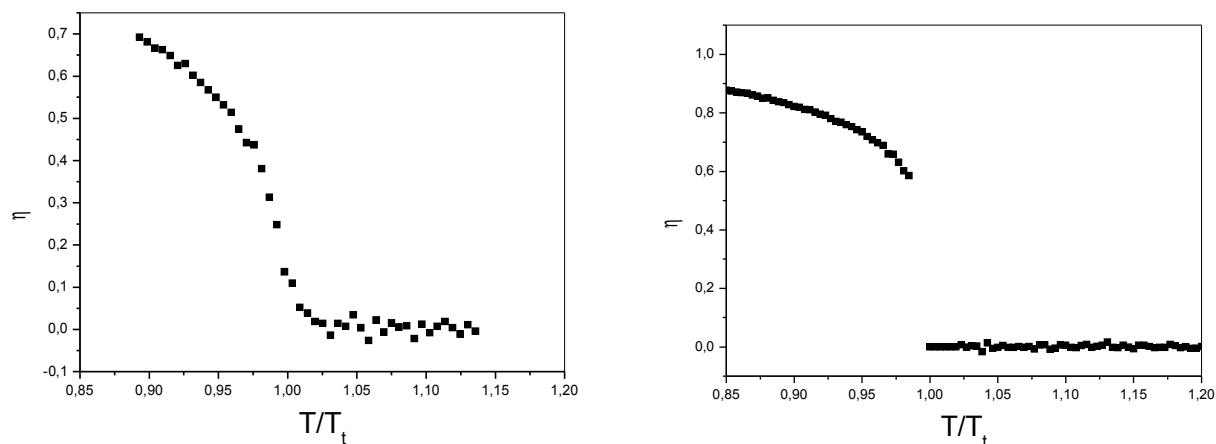
gdzie N_{ik} oznacza odpowiadającą danej konfiguracji liczbę par najbliższych sąsiadujących atomów „i” i „k” w kryształach, a V_{ik} oznacza energię, z jaką oddziałują ze sobą atomy takich par. Wartość liczb $\{N_{ik}\}$ zależy od stopnia uporządkowania atomowego η danej konfiguracji (określonego równaniem (1)). Warto zauważyć, że np. w przypadku nadstruktury typu B2 w stanie pełnego uporządkowania ($\eta=1$) mamy: $N_{AB} = 4 \times N$; $N_{AA} = N_{BB} = 0$, gdzie N oznacza liczbę wszystkich atomów w kryształach, zaś w stanie całkowitego rozporządkowania ($\eta=0$) mamy: $N_{AB} = 2 \times N$; $N_{AA} = N_{BB} = N$. Uporządkowanie atomowe może wystąpić w układzie tylko wtedy gdy $U_{konf}(\eta \neq 0) < U_{konf}(\eta = 0)$, co nakłada odpowiednie warunki na energie oddziaływań V_{ik} .

Wartość entropii konfiguracyjnej S_{konf} określona jest przez liczbę $g(\{N_{ik}\})$ możliwych konfiguracji atomów w kryształach, charakteryzujących się tymi samymi wartościami $\{N_{ik}\}$:

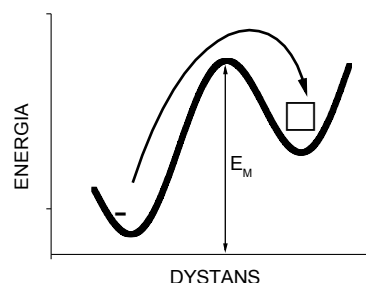
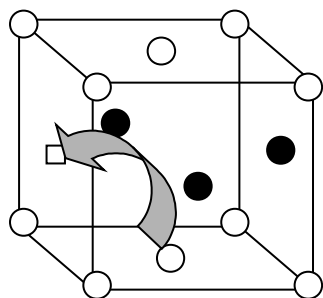
$$S_{konf} = k_B \times \ln[g(\{N_{ik}\})] \quad (4)$$

gdzie k_B oznacza stałą Boltzmann’a. S_{konf} bardzo szybko rośnie ze spadkiem wartości bezwzględnej η . Skutkiem tego, wobec (2), równowagowa wartość parametru η maleje wraz ze wzrostem temperatury. W wielu układach w odpowiednio wysokiej temperaturze T_i zachodzi przemiana fazowa „porządek-nieporządek”, w wyniku której uporządkowanie atomowe zanika, a opisujący je parametr η przyjmuje wartość zero.

W zależności od typu nadstruktury *przemiana fazowa* „porządek-nieporządek” może mieć charakter ciągły – tak jest w przypadku nadstruktury B2 (wykres po lewej) lub nieciągły jak w przypadku nadstruktur $L1_2$ i $L1_0$ (wykres po prawej).



Jakakolwiek zmiana stopnia uporządkowania atomowego może zajść wyłącznie na drodze odpowiednich przegrupowań atomów, których mechanizmem są elementarne przeskoki atomów pomiędzy węzłami sieci krystalicznej. W przypadku metali, stopów i związków międzymetalicznych, dominująca większość przeskoków atomów zachodzi do znajdujących się w najbliższym sąsiedztwie pustych węzłów – tzw. wakancji. Wakancje są defektami sieci krystalicznej, które (w małej ilości) są zawsze obecne w sieci w temperaturze wyższej od 0 K.



Każdy taki przeskok związany jest z pokonaniem przez atom bariery energetycznej E_M oddzielającej minima potencjału odpowiadające węzłom sieci krystalicznej. Wysokość tej bariery wraz z koncentracją wakancji c_v (bez których przeskoki w ogóle nie mogą być realizowane) decyduje o prawdopodobieństwie przeskoku P w określonej temperaturze T :

$$P = P_0 \times \exp\left[-\frac{E_M}{k_B T}\right] \times c_v \quad (5)$$

Koncentracja wakancji w układzie rośnie z temperaturą według formuły:

$$c_v = C_0 \times \exp\left[-\frac{E_F}{k_B T}\right], \quad (6)$$

gdzie wielkość E_F jest energią tworzenia wakancji.

W skali makroskopowej, układ (związek międzymetaliczny) zmienia stan uporządkowania atomowego (np. po nagłej zmianie temperatury) z szybkością, która zależy od temperatury. Opisuje to następujące równanie:

$$\frac{\eta(t) - \eta_0}{\eta_{EQ} - \eta_0} = \exp[-(K \times t)^n], \text{ gdzie } K = K_0 \times \exp\left[-\frac{E_A}{k_B T}\right] \quad (7)$$

natomiast η jest parametrem uporządkowania atomowego dalekiego zasięgu, t oznacza czas, T temperaturę, k_B stałą Boltzmanna, K stałą szybkości procesu. E_A jest energią aktywacji procesu, której wartość zależy od wysokości barier energetycznych E_M poszczególnych przeskoków, jak również od energii tworzenia wakancji E_F (patrz równania (5),(6)) Wykładnik potęgowy n zależy od szczegółów geometrycznych procesu.

UPORZĄDKOWANIE FERROMAGNETYCZNE

W zależności od swojej struktury elektronowej atomy lub jony pewnych substancji mogą mieć trwałe momenty magnetyczne. W ferromagnetykach momenty te porządkują się wzdłuż jednego kierunku spontanicznie, tj. bez działania zewnętrznego pola magnetycznego. Skutkiem tego jest spontaniczne namagnesowanie materiału w dużych makroskopowych obszarach zwanych domenami. Do materiałów ferromagnetycznych zaliczamy m. in.: Fe, Co, Ni, CrBr₃. Ferromagnetyki są przeważnie kryształami, ale istnieją również ferromagnetyczne amorficzne ciała stałe.

Ferromagnetyzm jest jednym ze zjawisk kooperatywnych tzn. spontaniczne uporządkowanie momentów magnetycznych jest cechą całego układu oddziałujących ze sobą elementów. Oddziaływania odpowiedzialne za ferromagnetyzm, tzw. oddziaływania wymienne mają naturę kwantową i wynikają z zasad symetrii, jakie muszą spełniać układy złożone z wielu kwantowych elementów, w tym przypadku z elektronów.

Jednym z modeli stosowanych do opisu ferromagnetyków jest model Heisenberga. Ferromagnetyk jest opisywany tutaj za pomocą układu spinów (atomów lub jonów danego związku) zlokalizowanych w węzłach sieci krystalicznej. Spinowy moment magnetyczny atomu związany jest ze spinowym momentem pędu (spinem) zależnością:

$$\vec{\mu}_s \approx -\vec{S} \frac{e\hbar}{m}$$

gdzie e jest ładunkiem, a m masą elektronu.

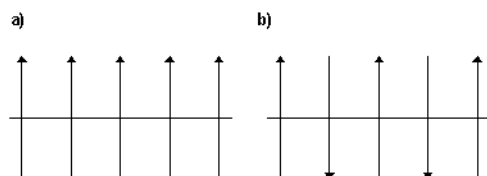
Energia oddziaływania odpowiedzialna za uporządkowanie ferromagnetyczne jest wyrażana:

$$E_{wym} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

gdzie J_{ij} jest stałą, tzw. całką wymiany określającą wielkość oddziaływań wymiennych między różnymi spinami $\vec{S}_i$ i $\vec{S}_j$, a sumowanie odbywa się po wszystkich parach spinów układu. J_{ij} szybko maleje z odległością i dlatego przeważnie rozpatruje się tylko oddziaływanie pomiędzy najbliższymi spinami. Dla ferromagnetyków $J_{ij} > 0$, w związku z tym minimum E_{wym} osiągalne jest, gdy wszystkie spiny $\vec{S}_i$, a więc i wszystkie momenty

magnetyczne atomów są równoległe do siebie, co daje wypadkową, różną od zera wartość magnetyzacji spontanicznej M_s .

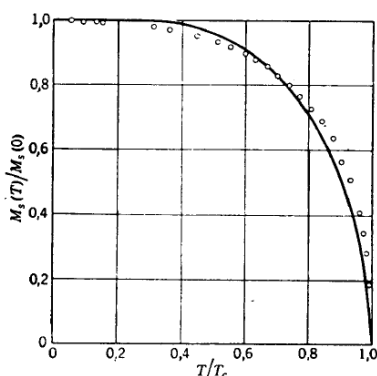
Dla pewnych materiałów, takich jak: Cr, Mn, FeO wartość J_{ij} dla najbliższych spinów jest mniejsza od zera i niższa energia uporządkowana odpowiada antyrównoległemu ustawieniu sąsiednich spinów. Materiały takie nazywamy antyferromagnetykami, a ich wypadkowa magnetyzacja spontaniczna M_s jest równa zero.



Uporządkowanie spinów w temp. $T = 0^\circ K$ w modelu:

a) ferromagnetyka, b) antyferromagnetyka

Całkowite uporządkowanie ferro- lub antyferromagnetyczne możliwe jest tylko dla 0 K. Magnetyzacja spontaniczna ferromagnetyka jest wtedy równa sumie bezwzględnych wartości atomowych momentów magnetycznych w jednostce objętości. W wyższych temperaturach występują fluktuacje termiczne, tzn. odchylenia atomowych momentów magnetycznych od



Rys. 15.4. Namagnesowanie nasycenia niklu w funkcji temperatury w porównaniu z krzywą teoretyczną dla $S = \frac{1}{2}$ otrzymaną na gruncie teorii pola cząsteczkowego. Punkty doświadczalne pochodzą z pracy: P. Weiss, R. Forrer, Ann. Phys., 5, 153 (1926).

kierunku magnetyzacji spontanicznej. W wyniku tego wypadkowa wielkość M_s maleje. Zjawisko to można wytłumaczyć korzystając z termodynamiki i fizyki statystycznej. Z praw termodynamiki wynika bowiem, że układ pozostający w kontakcie cieplnym z otoczeniem o danej temperaturze T jest stabilny, jeśli minimum osiąga jego

energia swobodna F , zdefiniowana jako: $F = U - TS$, gdzie: U jest energią wewnętrzną, a S entropią układu będącą miarą jego nieuporządkowania. Im więcej atomowych momentów magnetycznych ma kierunek niezgodny z kierunkiem wypadkowej magnetyzacji spontanicznej, tym większe jest nieuporządkowanie i tym większa jest entropia. Istnienie nieuporządkowanych momentów magnetycznych zwiększa jednak zgodnie ze wzorem na E_{wym} , a więc zwiększa się również U , które jest równe średniemu E_{wym} . Dla danej temperatury T ustala się taka średnia liczba nieuporządkowanych momentów magnetycznych, a więc i taka wypadkowa magnetyzacja spontaniczna, aby F dane wzorem osiągnęło minimum. Im wyższa jest temperatura, tym F_{min} osiągane jest przy większym S , a więc i przy większym nieuporządkowaniu atomowych momentów magnetycznych. Powyżej pewnej temperatury T_0 , zwanej temperaturą Curie, nieuporządkowanie atomowych momentów magnetycznych jest tak duże, że magnetyzacja spontaniczna znika i układ staje się paramagnetykiem.

ELEKTRYCZNY OPÓR FONONOWY I RESZTKOWY

Jak wynika z załączonego tekstu zaczerpniętego z książki *Fizyka ciała stałego dla metaloznawców* P. Wilkesa, głównym źródłem zaburzeń regularności sieci jonów będących przyczyną zjawiska oporu elektrycznego są drgania termiczne jonów wokół położenia równowagi. Związana z nimi część oporu elektrycznego to tzw. „opór fononowy” R_F . Nazwa pochodzi od *fononów*, które są kwantami drgań sieci krystalicznej. Wartość R_F dąży do zera jeśli temperatura bezwzględna T kryształu dąży do zera. W temperaturach dalekich od 0 K i równocześnie nie za wysokich R_F jest liniową funkcją temperatury:

$$\frac{R_F(T) - R_F(T_0)}{R_F(T_0)} \propto (T - T_0) \quad (8)$$

Okazuje się jednak, że w większości przypadków całkowity (mierzony) opór elektryczny R kryształów zamiast zmierzać do zera dąży do pewnej skończonej wartości R_{res} przy $T \rightarrow 0$ K. R_{res} jest tzw. *oporem resztkowym* kryształu i wynika z istnienia w nim różnych, innych niż drgania termiczne, defektów. Defektami takimi mogą być obce atomy, puste węzły sieci krystalicznej (tzw. wakancje), ale również wydzielania nowych faz. Dzięki temu procesy wydzielania faz – przemiany fazowe – można badać mierząc opór elektryczny układu i jego zmiany. Zgodnie z regułą Matthiessena całkowity opór elektryczny R kryształu jest sumą oporów R_F i R_{res} . Zatem, wszelkie zachodzące w kryształach procesy prowadzące do zaburzeń regularności rozkładu jonów objawiają się w postaci anomalii na liniowej zależności R od temperatury.

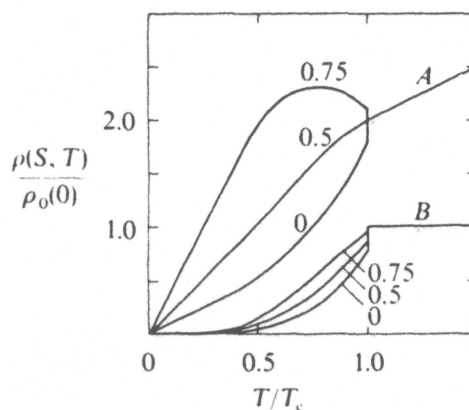
OPÓR ELEKTRYCZNY A UPORZĄDKOWANIE ATOMOWE

Przybliżone rozważania modelowe prowadzą do wniosku, że całkowity elektryczny opór właściwy ρ kryształu układu, w którym występuje uporządkowanie atomowe zależy od parametru η i temperatury T według wzoru:

$$\rho(\eta, T) = \rho_0 \left(\frac{1 - \eta^2}{1 - A\eta^2} \right) + \frac{T \cdot B}{n_0(1 - A\eta^2)} \quad (9)$$

gdzie ρ_0 , n_0 , A i B są stałymi charakteryzującymi dany materiał.

Rysunek obok przedstawia przebiegi zależności oporu elektrycznego od temperatury wyliczone wg równania (9) dla różnych wartości parametru A przy założeniu zależności $\eta(T)$ wynikającej z prostego modelu termodynamicznego w przypadku nieciągłej przemiany „porządek-nieporządek”.



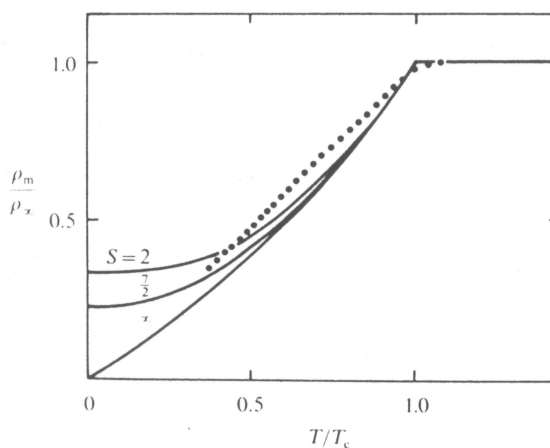
OPÓR ELEKTRYCZNY A UPORZĄDKOWANIE MAGNETYCZNE

Brak uporządkowania spinów atomów (jonów) w kryształach daje swój własny wkład do elektrycznego oporu właściwego materiału. Wykazano, że w prostym przybliżeniu wkład ten dany jest przez formułę:

$$\rho_m = \rho_0 \times \left[1 - \frac{\langle S \rangle^2}{S(S+1)} \right] \quad (10)$$

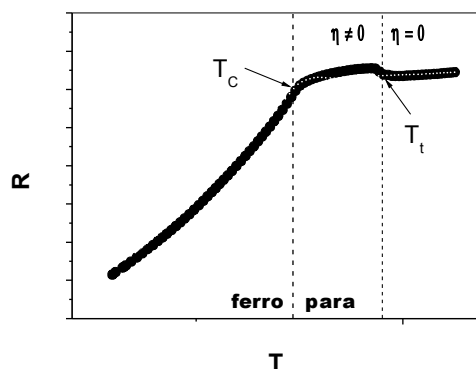
gdzie S jest spinem jonów magnetycznych w układzie, wartość $\langle S \rangle$ jest proporcjonalna do namagnesowania materiału, zatem zanika w temperaturze Curie T_C .

Podobnie jak w przypadku uporządkowania atomowego, można na podstawie formuły (3) wyliczyć przebieg zależności temperaturowej ρ_m zakładając zależność $\langle S \rangle(T)$ wynikającą z termodynamiki. Przebiegi takie (ρ_m/ρ_∞ w funkcji temperatury zredukowanej T/T_C) odpowiadające różnym wartościom S (2, 7/2, ∞) przedstawia rysunek obok.



CAŁKOWITY OPÓR ELEKTRYCZNY MATERIAŁÓW Z UPORZĄDKOWANIEM MAGNETYCZNYM

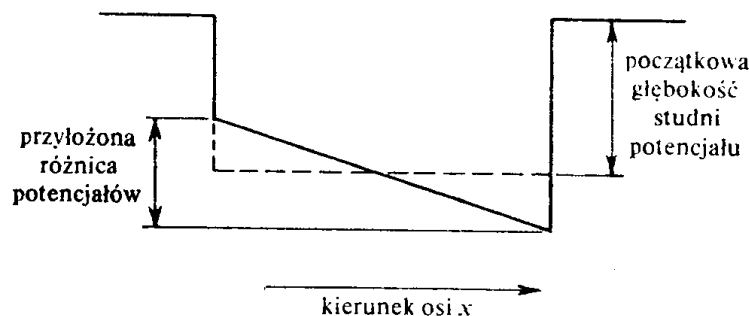
Wypadkowy przebieg zależności całkowitego oporu elektrycznego od temperatury może wyglądać następująco:



P. Wilkes, *Fizyka ciała stałego dla metaloznawców*, PWN, Warszawa, 1979

§ 4.4. PRZEWODNOŚĆ ELEKTRYCZNA

Jedną z kilku ważnych własności metalu, którą można wyjaśnić opierając się na teorii elektronów swobodnych, jest przewodność elektryczna. Jak wskazywano już poprzednio, jest to również własność o podstawowym znaczeniu.



Rys. 24. Wpływ przyłożonego potencjału na kształt skończonej studni potencjału

Obraz przewodności elektrycznej metalu jest prosty. Jak widzieliśmy, elektrony swobodne zachowują się jak gaz, którego cząsteczki zajmują stany o różnych pędach. Wskutek działania zakazu Pauliego elektrony o najwyższej energii poruszają się ze znaczną energią kinetyczną. Przyjmijmy teraz, że do kawałka metalu przyłożono potencjał elektryczny. Studnia potencjału nie pozostaje dłużej płaskodenna, ale przybiera kształt pokazany na rys. 24. Ponieważ następuje zmiana studni potencjału, moglibyśmy odwołać się teraz do równania falowego i określić stany dla nowego rozkładu potencjału. Używając jednak rozsądnie wybranych działów mechaniki klasycznej możemy tego uniknąć i zupełnie dokładnie zrozumieć zachodzący proces. Różnica potencjałów pomiędzy ścianami próbki wytwarza pole o wielkości E_x w kierunku x . Gdy ładunki elektronów oddziałują z polem, na wszystkie elektrony metalu zaczyna działać siła F równa co do wartości

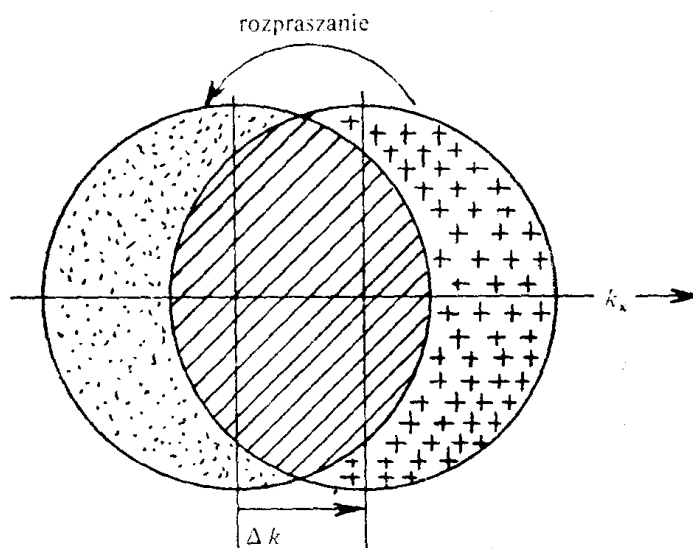
$$F = -eE_x. \quad (4.25)$$

Siła ta dąży do przesunięcia elektronów w stronę niższego potencjału nadając im przyspieszenie

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -eE_x/m. \quad (4.26)$$

Na przypadkowy ruch gazu elektronowego nakłada się zatem przyspieszany przepływ elektronów zgodny z gradientem potencjału. Innymi słowy, otrzymujemy prąd elektryczny.

Niestety, ponieważ elektrony są przyspieszane, nie otrzymaliśmy prądu *stałego*, takiego jak się ogólnie obserwuje. To, co dotychczas wytworzyliśmy, odpowiada sytuacji w *nadprzewodniku*, w którym po usunięciu przyłożonego potencjału, elektrony przepływałyby



Rys. 25. Wpływ przyłożonego potencjału i rozproszenie na kuli Fermiego

w dalszym ciągu. W rzeczywistości sytuację taką obserwuje się w niektórych czystych metalach w temperaturze bliskiej zera bezwzględnego i nasz zaskakujący wynik nie odbiega tak daleko od prawdy.

Dla przedstawienia obrazu przewodnictwa wygodnie jest posłużyć się kulą Fermiego. Ponieważ liczby falowe są proporcjonalne do pędów, kulę Fermiego można również dobrze traktować jako rozkład pędów, a nie tylko jak rozkład wektora falowego. Wypadkowy pęd jest wektorem łączącym początek układu (pęd = 0) ze środkiem kuli. W normalnych warunkach początek układu i środek kuli pokrywają się ze sobą tak, że wypadkowy pęd jest równy zeru. Gdy elektrony są przyspieszane w polu elektrycznym, przestaje to być prawdą; uprzywilejowany jest ruch w kierunku działania siły. Cała kula Fermiego przesunięta jest wówczas z początku układu i porusza się w sposób ciągły dalej w miarę upływu czasu (rys. 25).

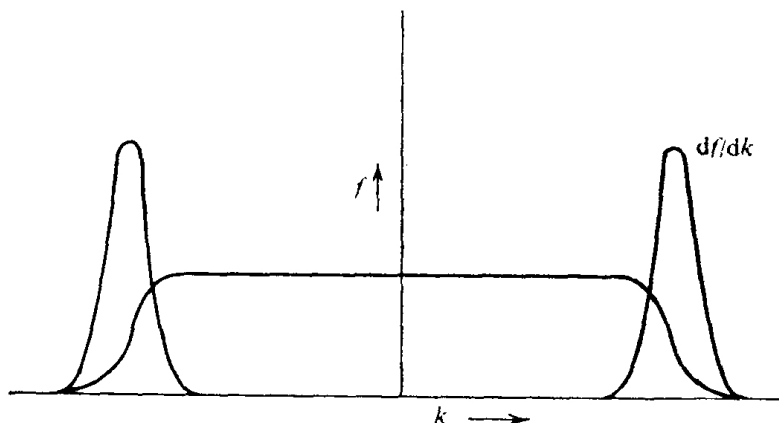
Używając zależności pomiędzy liczbą falową k i prędkością ($p = \hbar k$), możemy wyrazić siłę działającą na elektrony (4.25) jako

$$F = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = -eE. \quad (4.27)$$

Jeśli w czasie $t = 0$ kula Fermiego znajduje się w początku układu, wtedy po czasie δt środek kuli znajduje się w nowym położeniu

$$\delta k = \frac{-eE\delta t}{\hbar}. \quad (4.28)$$

Zamiast przyjmować w naszych rozważaniach wyraźnie zarysowaną kulę Fermiego, możemy zastanowić się nad zmianą zachodzącą w rozkładzie Fermiego-Diraca, w miarę upływu czasu. Oznacza to po prostu zastąpienie wyraźnie zarysowanej kuli Fermiego, kulą „rozmytą” opisaną równaniem (3.41), gdzie energię zastąpiono wyrażeniem $(\hbar^2 k^2 / 2m)$, otrzymując zależność rozkładu od liczby falowej. W określonej temperaturze otrzymujemy



Rys. 26. Kształt pochodnej funkcji rozkładu Fermiego-Diraca.

wówczas dany rozkład elektronów w funkcji różnych wartości k , tj. „rozmytą” kulę Fermiego, którą oznaczmy przez $f(k)$. Jak widzieliśmy, jedyną zmianą jaka zachodzi po przyłożeniu pola E , jest przesunięcie początku rozkładu z $k = 0$ dla czasu $t = 0$, do nowego położenia, z szybkością określoną przez

$$\frac{dk}{dt} = \frac{-eE}{\hbar}, \quad (4.29)$$

otrzymaną z równania (4.28). Wyrażając szybkość zmian w funkcji rozkładu Fermiego-Diraca $f(k)$ mamy:

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dk} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{df}{dk} \cdot \frac{-eE}{\hbar}. \quad (4.30)$$

Zależność ta wskazuje, że szybkość zmian jest zależna od pierwszej pochodnej nowego rozkładu względem k .

Ponieważ rozkład pozostaje niezmienny z upływem czasu, niezależnie od zmian zachodzących w położeniu początku układu, pochodna tego rozkładu jest taka sama jak dla rozkładu nieprzesuniętego. Jednak, jak pokazuje rys. 26, jest ona wszędzie równa zero z wyjątkiem położenia bliskich powierzchni Fermiego. Wynika stąd, że w czasie przesuwania się kuli Fermiego zmienia się zapelnienie tylko w tych stanach, które znajdują się w pobliżu powierzchni Fermiego. Jest to zmiana w tych stanach, które powodują przesunięcie wypadkowego wektora falowego k ze stanu równowagi, jak to określa równanie (4.28).

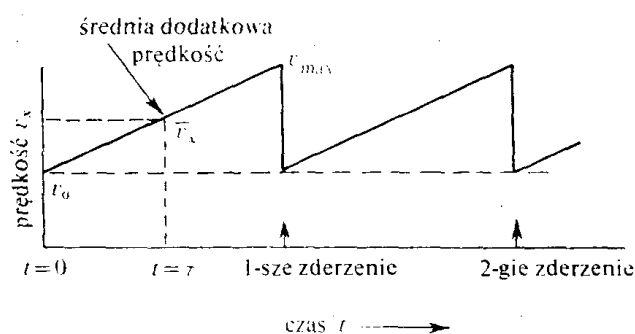
Zasadniczą trudnością w dotychczasowych rozważaniach jest to, że otrzymaliśmy stałe przyspieszenie rozkładu elektronów. Powodem tego jest pominięcie wpływu jonów. Jak

zobaczymy później, własnością jonów, która sprawia, że wygładzony kształt potencjału jest takim dobrym przybliżeniem, jest ich regularność — fakt, że są one ułożone w sieci. Tymczasem drgania cieplne sieci wraz z różnego rodzaju defektami, występującymi w rzeczywistych metalach, powodują występowanie wielu odchyłeń od doskonałej regularności sieci krystalicznej. W kategoriach wygładzonego potencjału są one równoznaczne ze zmianami w gęstości ładunków dodatnich. Naturalnie, w miarę wzrostu temperatury i wzrostu amplitudy drgań cieplnych odchylenia te stają się coraz silniejsze.

Takie defekty struktury krystalicznej, jak wakanse, dyslokacje, błędy ułożenia i granice ziaren także niszczą regularność sieci i powodują zmiany w gęstości ładunku jonów, co z kolei wywołuje lokalne zmiany potencjału.

Elektrony napotykając takie lokalne zmiany w potencjale ulegają rozpraszaniu, co powoduje zmniejszenie ich przepływu. Im większa szybkość przepływu, tym większe rozpraszanie.

Tego rodzaju rozumowanie wskazuje nam szereg obiektów rozpraszających, które przeciwdziałają przyspieszeniu opisanemu równaniem (4.26). W wyniku otrzymujemy



Rys. 27. Zmiany prędkości „uśrednionej” cząstki zachodzące w funkcji czasu przy procesie rozpraszania

równowagę pomiędzy przyspieszeniem wynikającym z istniejącego pola potencjału i wpływem przypadkowych zderzeń. Dla dowolnego pojedynczego elektronu oznacza to, że pomiędzy kolejnymi rozproszeniami zmniejszającymi szybkość elektronu, ma on stałe przyspieszenie (rys. 27).

Założmy, że dla czasu ($t = 0$) przepływ prądu zostaje zatrzymany. Proces rozpraszania ciągnie się dalej i kula Fermiego powraca do swojego początkowego położenia, a dalsze rozpraszanie pozwala jedynie elektronom zamieniać stany na powierzchni Fermiego i nie powoduje żadnej zmiany wypadkowego prądu. Przyjmijmy, że ta część aktów rozpraszania, która umożliwia elektronom przejście z przesuniętej do nieprzesuniętej powierzchni Fermiego, zależy tylko od zapełnienia stanów na obu powierzchniach. W chwili $t = 0$ wszystkie elektrony znajdują się w stanach na przesuniętej powierzchni Fermiego i w końcu wszystkie one przejdą do stanów na nieprzesuniętej powierzchni Fermiego. Szybkość przejścia w czasie t wynosi wówczas

$$-\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{rozproszenie}} = X(t)P(t), \quad (4.31)$$

gdzie $X(t)$ jest liczbą elektronów pozostających na przesuniętej powierzchni Fermiego, a $P(t)$ jest prawdopodobieństwem rozproszenia na jednostkę czasu. Jeżeli założymy, że

prawdopodobieństwo rozproszenia można zastąpić stałym średnim czasem rozpraszania τ , wyrażonym w postaci

$$P = 1/\tau,$$

to równanie (4.31) przyjmuje teraz postać

$$-\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{rozproszenie}} = X(t)/\tau. \quad (4.32)$$

Rozwiązanie tego równania różniczkowego ma postać

$$X(t) = X_0 e^{-t/\tau}, \quad (4.33)$$

gdzie X_0 jest liczbą elektronów na przesuniętej powierzchni Fermiego w chwili $t = 0$.

Nasze założenia równoznaczne są z eksponencjalnym spadkiem zapęnlania na przesuniętej powierzchni Fermiego. W kategoriach średniej liczby falowej δk , równanie (4.32) można zapisać jako

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{\delta k}{\tau}. \quad (4.34)$$

Czas rozpraszania τ , który nie został dotychczas zdefiniowany, jest, jak wskazuje nazwa, średnim czasem pomiędzy zderzeniami. Można go znaleźć przez oszacowanie średniej czasowej rozkładu rozproszonych elektronów (4.33):

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t X_0 e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{\infty} X_0 e^{-t/\tau} dt} = \frac{[\tau t e^{-t/\tau} - \tau^2 e^{-t/\tau}]_0^{\infty}}{[-\tau e^{-t/\tau}]_0^{\infty}}.$$

Uwzględniając, że $t e^{-t/\tau} \rightarrow 0$, gdy $t \rightarrow \infty$, otrzymujemy

$$\bar{t} = \frac{\tau^2}{\tau} = \tau,$$

jak zdefiniowano.

Zanim użyjemy zależności (4.34), przerwijmy na chwilę nasze rozważania i przypomnijmy sobie ograniczenie narzucone zakazem Pauliego. Jeżeli akty rozpraszania efektywnie usuwają elektrony ze stanów o najwyższym pędzie znajdujących się na froncie przesuniętej powierzchni Fermiego (przesuwając je z powrotem do początkowego rozkładu), wówczas elektrony muszą oddawać część energii do sieci. Jednak elektrony nie mogą tracić energii i stąd zmieniać stanu (o ile nowy stan nie jest pusty). Wobec tego, jedynie elektrony znajdujące się blisko powierzchni Fermiego uczestniczą w procesach rozpraszania i czas rozpraszania τ obowiązuje jedynie dla tych elektronów. Ponieważ prędkość Fermiego v_F jest bardzo duża, powolne przesuwanie się gazu elektronowego jest pomijalne w porównaniu z prędkością Fermiego, tak że ruch kuli jest bardzo nieznaczny. Dlatego z dobrym przybliżeniem prędkość wszystkich elektronów, które zostały rozproszone, równa jest prędkości Fermiego v_F

$$v_F = \hbar k_F / m. \quad (4.35)$$

Jest to prędkość, której musimy użyć dla obliczenia odległości przebytych przez te elektrony pomiędzy kolejnymi aktami rozpraszania.

W przypadku stałego pola elektrycznego E , równania (4.34) i (4.30) opisujące szybkość zmian wektora falowego wywołaną polem i rozproszeniem, są sobie równe tak, że

$$\frac{\delta k}{\tau} = \frac{-eE}{\hbar}$$

i stąd

$$\delta k = \frac{-eE\tau}{\hbar}. \quad (4.36)$$

Wyrażając przesunięcie powierzchni Fermiego poprzez pęd mamy dla stałego pola

$$\delta p = m\delta v = -eE\tau$$

i stąd

$$\delta v = \frac{-eE\tau}{m}. \quad (4.37)$$

Prędkość ta jest wypadkową prędkością całego rozkładu i określa przepływ ładunku lub prądu

$$j = -ne\delta v = \frac{ne^2E\tau}{m}, \quad (4.38)$$

gdzie n jest całkowitą liczbą elektronów w całym rozkładzie (tj. w jednostce objętości metalu).

Chociaż jak stwierdziliśmy, elektrony uczestniczące w procesie przyspieszania-rozpraszania mają prędkości znacznie większe od δv , przepływ prądu określony jest przez wypadkową, *nierównowagową prędkość* *) całego rozkładu.

Z tego punktu widzenia duże prędkości elektronów Fermiego biegnących w przeciwnych kierunkach, prawie się wzajemnie znoszą. Zatem, chociaż elektrony o wysokiej prędkości wywołują stan nierównowagi, prędkość *wypadkowa* jest mała i jest własnością całego rozkładu.

Równanie (4.38) jest zapisem prawa Ohma i dla jednostki objętości, kiedy założymy kształt jednostkowego sześcianu, określony prąd i pole, to otrzymujemy

$$\frac{j}{E} = \sigma = 1/\varrho,$$

gdzie ϱ jest opornością, a σ przewodnością; stąd

$$\varrho = m/ne^2\tau. \quad (4.39)$$

Wynik ten jest niezależny od znaku nośników ładunku w prądzie. Czas relaksacji τ można zastąpić średnią drogą swobodną określoną jako

$$\lambda = \tau v_F. \quad (4.40)$$

*) Przyp. tłum. Autor przez nierównowagową prędkość rozumie prędkość elektronów w stanie nierównowagi.

Występująca tu prędkość jest prędkością Fermiego, ponieważ odnosi się do elektronów uczestniczących w procesach rozpraszania. Oporność równa się wtedy

$$\rho = m v_F / A n e^2. \quad (4.41)$$

Ponieważ średnia droga swobodna może być znaleziona eksperymentalnie, otrzymaliśmy odpowiedni test dla modelu procesu przewodnictwa.

Aby określić wielkości A i τ , możemy wybrać najczęściej stosowany w praktyce przewodnik, jakim jest miedź. Oporność miedzi w temperaturze pokojowej wynosi $\sim 1,5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$. Możemy znaleźć τ przekształcając równanie (4.39) do postaci

$$\tau = m / n e^2 \rho. \quad (4.42)$$

Należy teraz znaleźć n , liczbę elektronów swobodnych w metrze sześciennym. Gęstość miedzi wynosi $8,3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, a jednostka ciężaru atomowego równa jest $1,6602 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, tak że uwzględniając ciężar atomowy miedzi (63.54), mamy

$$n = 8,3 \cdot 10^3 / (1,66 \cdot 63,54 \cdot 10^{-27}) \text{ m}^{-3} = 7,87 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}.$$

Wstawiając tę wartość do (4.42) i używając $m \sim 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ oraz $e \sim 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, otrzymujemy

$$\tau \sim 9 \cdot 10^{-31} / (8 \cdot 10^{28} \cdot 2,6 \cdot 10^{-38} \cdot 1,5 \cdot 10^{-8}) \sim 3 \cdot 10^{-14} \text{ s}.$$

(W celu sprawdzenia jednostek przeczytaj dodatek A, w którym podano, że $1 \Omega = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$ i $1 \text{ C} = 1 \text{ As}$).

Średnią drogę swobodną możemy znaleźć z równania (4.38). Prędkość Fermiego można znaleźć wyrażając energię Fermiego dla miedzi (7 eV) w dżulach, a energię kinetyczną jako $\frac{1}{2} m v^2$, co daje

$$v_F \sim 1,5 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1};$$

i dlatego

$$A = v_F \cdot \tau \sim 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ m lub } 450 \text{ Å}.$$

Otrzymaliśmy nadspodziewanie dużą odległość; przy rozpraszaniu cieplnym jony są obiektami, na których zachodzi rozpraszanie tak, że na pierwszy rzut oka można było oczekiwać wartości bliskiej jednemu odstępowi atomowemu. Można jednak wymyśleć eksperymenty służące pomiarowi średniej drogi swobodnej; oparte są one na różnicy pomiędzy wewnętrznym rozpraszaniem przez powierzchnię metalu a rozpraszaniem cieplnym. Można zmieniać stosunek tych dwóch rodzajów rozpraszania, używając cienkich folii, dla których prawdopodobieństwo, że elektron zostanie wewnątrz rozproszony można wyrazić w funkcji średniej drogi swobodnej. Ilość takich rozproszeń można znaleźć zmieniając temperaturę, która nie wpłynie na wewnętrzne rozpraszanie, ale zmieni drogę swobodną. Szczegółowa analiza jest skomplikowana, ale dla folii o grubościach mniejszych od tysiąca angstromów efekt powierzchniowy stawać się będzie coraz bardziej dominujący w temperaturze pokojowej i niższej. Rozsądnym oszacowaniem wielkości A wynikającej z tych eksperymentów przeprowadzonych w temperaturze pokojowej jest $\sim 450 \text{ Å}$, co się podejrzanie dobrze zgadza z poprzednio otrzymaną wartością. Nasze grube przybliżenie nie uzasadnia tak dobrej zgodności; ważny jest jednak rząd wielkości, który okazuje się znacznie większy od średniego odstępu atomowego. Wynika to głównie z dwóch powodów

podkreślanych w dyskusji. Po pierwsze, elektrony uczestniczące w rozpraszaniu mają duże prędkości. Po drugie, obiekty, na których następuje rozpraszanie, nie są po prostu jonami, ale raczej odchyleniami od regularności w sieci jonów — lokalnymi zmianami gęstości ładunku.

§ 4.5. ZALEŻNOŚĆ OPORNOŚCI OD TEMPERATURY

Długość omawianej poprzednio średniej drogi swobodnej sugeruje, że jeśli nawet prawie wszystkie jony w sieci są na skutek drgań cieplnych przesunięte ze swoich średnich położenia, to prawdopodobieństwo, że określony jon będzie rozpraszał elektron, jest bardzo małe. Obliczenie prawdopodobieństwa rozproszenia jest trudnym problemem nawet w modelu elektronów swobodnych. Trudność ta związana jest z faktem, że prawdopodobieństwo rozpraszania zależy od skomplikowanych czynników geometrycznych opisujących rozpraszanie z jednego punktu do drugiego na powierzchni Fermiego.

Założmy jeszcze raz, że jony drgają niezależnie od siebie wykonując proste ruchy harmoniczne wokół swoich położenia w sieci. Amplituda tego ruchu zależy od temperatury, co daje średnią energię $3k_B T$ na jon, z której połowa przypada na energię potencjalną, a połowa na kinetyczną. Jest to model analogiczny do tego, jakiego użyliśmy wcześniej w celu znalezienia sieciowego ciepła właściwego i który doprowadził nas do wzoru (4.10).

W prostym ruchu harmonicznym siła jest wprost proporcjonalna do wychylenia i przeciwnie skierowana do kierunku ruchu. Ponieważ chcemy obliczyć energię, kierunek działania siły nas nie interesuje, tak że używając b jako stałej proporcjonalności możemy napisać

$$|F| = b|x|. \quad (4.43)$$

Średnia siła przywracająca równowagę jest oczywiście równa $b|\bar{x}|$, gdzie przyjmujemy średnią wielkości x . Średnia zmagazynowana energia potencjalna wynosi wówczas

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = |F||\bar{x}| = b|\bar{x}|^2.$$

Jednak, jak zostało wykazane w obliczeniach sieciowego ciepła właściwego, równanie (4.10) określa średnią energię potencjalną w funkcji temperatury jako

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (4.44)$$

dla każdego jonu przypadającą na jeden kierunek drgań. Kwadrat średniego wychylenia wynosi wówczas

$$|\bar{x}|^2 = 3 k_B T / 2b, \quad (4.45)$$

gdzie wychylenie obejmuje teraz wszystkie trzy wymiary.

Założmy teraz, że prawdopodobieństwo rozproszenia jest proporcjonalne do kwadratu średniego wychylenia. Równoważne jest to poprzednio wyrażonemu pogładowi, że zmiany energii potencjalnej powodują rozpraszanie. Prowadzi to bezpośrednio do

$$P(kk') \sim T, \quad (4.46)$$

gdzie prawdopodobieństwo zapisane jest dla rozpraszania jednego elektronu ze stanu o wektorze falowym k do stanu o wektorze falowym k' . Powinniśmy teraz oszacować rozpraszanie jako całkę po wszystkich k i k' , co dla niezajętych stanów k' oznacza całkę rozciągniętą na całą powierzchnię Fermiego. Jednak dla naszych celów wystarczy przyjąć, że prawdopodobieństwo rozproszenia związane jest ze średnim czasem pomiędzy zderzeniami

$$P(kk') \sim 1/\tau,$$

gdzie

$$\tau \sim 1/T.$$

Zależność ta wraz z (4.39) prowadzi do temperaturowej zależności oporności w postaci

$$\varrho \sim T. \quad (4.47)$$

Zależność taka obserwowana jest dla większości metali w temperaturze pokojowej i wyższej. Przestaje ona obowiązywać dla niższych temperatur, ponieważ decyduje wówczas rozkład Bosego-Einsteina i nie można dłużej uważać atomów za niezależne oscylatory.

§ 4.6. OPÓR ELEKTRYCZNY WYWOŁANY DEFECTAMI PUNKTOWYMI

Obcy atom w roztworze stałym metalu może być także źródłem rozpraszania. Jeszcze raz należy podkreślić, że procesy rozpraszania wywołane są odchyleniami od regularności w sieci jonów. Wywołują one lokalne zmiany wygładzonego ładunku sieci.

Atomy rozpuszczone, jeżeli nie ma ich za wiele, rozpraszają niezależnie od istniejącego rozpraszania cieplnego omawianego w poprzednim paragrafie, tak że możemy wprowadzić nowy czas relaksacji τ_d dla tego typu defektów. Z równania (4.33) możemy znowu znaleźć szybkość rozpraszania przez defekty:

$$-\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{defekty}} = X(t)/\tau_d. \quad (4.48)$$

Całkowite rozpraszanie od przesuniętej powierzchni Fermiego w kierunku nieprzesuniętej powierzchni Fermiego jest wówczas sumą rozpraszania cieplnego i rozpraszania na defektach

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{cieplne}} + \left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{defekty}} = X(t) \left(\frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_d} \right), \quad (4.49)$$

gdzie τ_T jest cieplnym czasem relaksacji i przyjmujemy, że oba procesy rozpraszania są niezależne. Przez analogię z równaniem (4.32) jasne jest, że podwójne rozpraszanie można określić czasem τ , gdzie

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_d}. \quad (4.50)$$

Po podstawieniu powyższego wzoru do równania (4.39) otrzymujemy

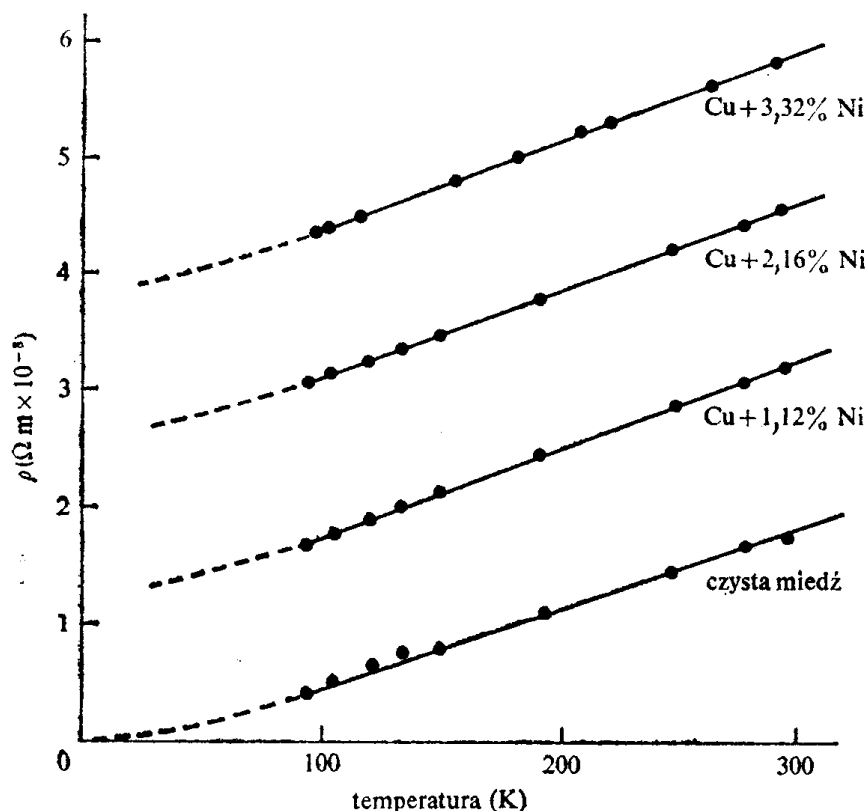
$$\varrho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{ne^2\tau_T} + \frac{m}{ne^2\tau_d}$$

i stąd

$$\varrho = \varrho_T + \varrho_d. \quad (4.51)$$

Oporności wynikające z niezależnych procesów rozpraszania są addytywne. Jest to reguła Matthiessona. Dla rozcieńczonych roztworów stałych reguła ta jest doskonale zgodna z eksperymentem, jak pokazano na rys. 28.

Lokalne zmiany w gęstości ładunku pochodzą z dwóch źródeł. Po pierwsze, atomy o różnej wielkości (lub wakanse czy też atomy w położeniach międzywęzłowych) wywołują



Rys. 28. Zmiany oporności miedzi i pewnych jej stopów w funkcji temperatury. (Dane wg J. Lindego, *Ann. phys.* 15, 219 (1932).)

lokalne zmiany parametru sieci. Po drugie, atom o różnej wartościowości w stosunku do atomu osnowy wywołuje lokalną różnicę ładunku (stosuje się to także do lokalnego braku ładunku wywołanego wakansem).

Obliczenie, jak wpływają na oporność zmiany w parametrze sieci, leży poza zasięgiem modelu elektronów swobodnych. W rzeczywistości wyjaśnienie oporu elektrycznego spowodowanego obecnością dyslokacji w materiale, które głównie wpływają na zmianę parametru sieci, pozostaje poza zasięgiem większości obecnie obowiązujących wyszukanych teorii.

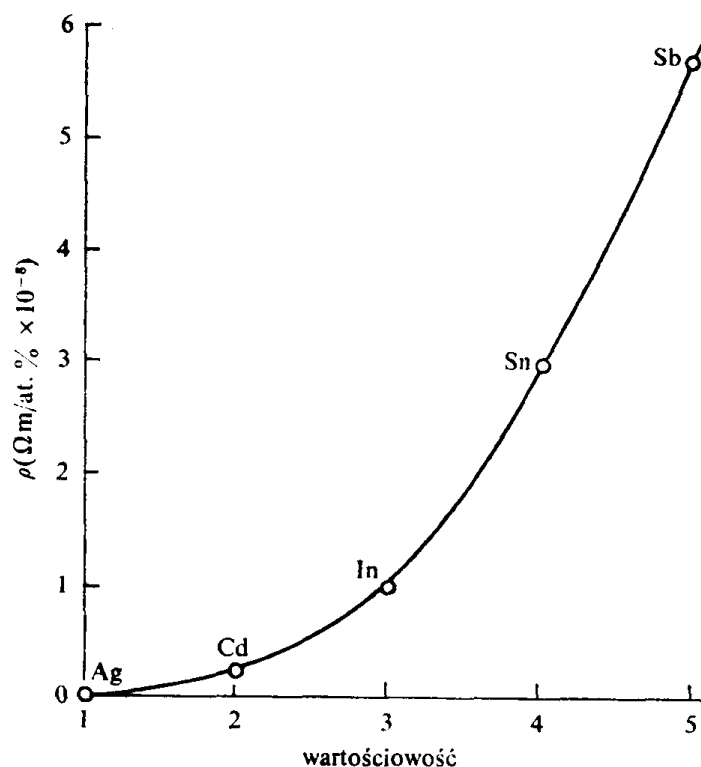
Główny wpływ defektów punktowych przejawia się jednak poprzez drugi z poruszonych powyżej czynników, tj. przez lokalne zmiany ładunku. Jeżeli różnica w wartościowościach atomów wynosi ΔZ , potencjał lokalnego ładunku (traktowanego jako punkt) dla elektronu w odległości r wynosi

$$\Delta V = \frac{\Delta Z e^2}{r}. \quad (4.52)$$

Prawdopodobieństwo rozproszenia jest proporcjonalne do kwadratu tego potencjału

$$P(k, k') = \frac{1}{\tau_d} \sim (\Delta Z)^2,$$

gdzie jak poprzednio τ_d jest nowym czasem relaksacji związanym z dodatkowymi procesami rozproszenia. Dodatkowa oporność wynikająca z obecności atomów rozpuszczonych i defektów punktowych jest zatem proporcjonalna do kwadratu różnicy wartościowości. Ponieważ wakans oznacza brak jonu w sieci osnowy, różnica ładunku równa jest ujemnej wartościowości atomu osnowy, podczas gdy w przypadku atomu w położeniu międzywęzłowym równa jest tej samej wielkości, ale ze znakiem plus. Wynik ten potwierdza się dla rozpuszczonych atomów metali nieprzejsiowych, jak pokazano na rys. 29. Roz-



Rys. 29. Zmiany dodatkowej oporności elektrycznej wywołane dodatkiem 1% obcych atomów. Wykres wykonany jest w funkcji różnicy wartościowości pomiędzy srebrem jako rozpuszczalnikiem i pierwiastkiem rozpuszczonym. (Dane wg J. Lindego, *Ann. phys.* 15, 219 (1932).)

puszczone atomy metali przejściowych często znacznie odbiegają od powyższej zasady. Jest to jeden z powodów, dla których ich własności nie można wyjaśniać opierając się na modelu elektronów swobodnych. Innym punktem zasługującym na podkreślenie jest fakt, że potencjał rozpuszczonego atomu w modelu gazu elektronów swobodnych nie jest tak prosty, jak wynikałoby to z równania (4.52). Taki lokalny potencjał przyciągałby (lub odpychał dla $-\Delta Z$) lokalny ładunek ekranujący elektronów swobodnych. Można to jednak uwzględnić przez odpowiedni współczynnik we wzorze, który nie narusza zależności $(\Delta Z)^2$.

ROZDZIAŁ 19**PRZEMIANY FAZOWE W STANIE STAŁYM****19.1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA PRZEMIANY FAZOWYCH**

Każda faza w stanie stałym, w danych warunkach, temperaturze i ciśnieniu ma określoną strukturę sieciową i określony skład chemiczny albo ściśle stechiometryczny, albo w pewnym zakresie stężeń w roztworach stałych.

Powstające w wyniku przemiany fazowej produkty mogą różnić się od fazy macierzystej tylko strukturą sieciową lub strukturą i składem chemicznym.

Produktami przemian fazowych mogą być:

- a. jedna faza o odmiennej strukturze oraz identycznym składzie chemicznym: $\alpha \rightarrow \beta$, np. w przemianach alotropowych w czystych metalach, przemianach masywnych i martenzytycznych;
- b. jedna faza o odmiennej strukturze i składzie chemicznym oraz pozostająca w równowadze faza macierzysta o zmienionym składzie chemicznym: $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$, np. wydzielanie nowej fazy z roztworu stałego przesyconego;
- c. dwie fazy o odmiennych strukturach i składach chemicznych: $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$, np. w przemianie eutektoidalnej.

Podczas przemiany we wszystkich jej etapach między fazą macierzystą a fazą lub fazami produktu powstaje granica międzyfazowa, inaczej nazywana płaszczyzną rozdziału faz. Granice międzyfazowe mogą być nie sprzężone lub sprzężone z fazą macierzystą. Odgrywają one istotną rolę w czasie zarodkowania i wzrostu faz produktów przemiany.

Każda faza jest stabilna w określonych warunkach temperatury i ciśnienia; przy zmianie warunków faza staje się niestabilna i dąży do przemiany w nową fazę lub nowe fazy o niższej energii swobodnej. Każda przemiana fazowa jest procesem naturalnym prowadzącym do zmniejszenia energii swobodnej. W opisie termodynamicznym przemian fazowych stosuje się częściej funkcję potencjału termodynamicznego Gibbsa $G = H - TS$ niż funkcję Helmholtza $F = U - TS$. Zmiana energii swobodnej (zmniejszenie) wyrażona funkcją Gibbsa nazywa się *siłą napędową przemiany*. W przebiegach przemian fazowych rozróżnia się dwa główne mechanizmy: zarodkowanie i wzrost.

Przemiana fazowa zaczyna się od pojawienia wewnątrz fazy macierzystej pewnej liczby niewielkich ugrupowań atomów (prawdopodobnie rzędu kilkuset), które mogą stać się zarodkami nowej fazy, jeśli osiągną krytyczną wielkość i związaną z ich wymiarem krytyczną energię, wyższą niż otaczających ją atomów. Ugrupowania atomów o wymiarach mniejszych od krytycznego nazywa się *embrionami*; są one nietrwałe i mają tendencję do rozpraszania się w fazie macierzystej. *Zarodek*, aby uzyskać krytyczny rozmiar, musi pokonać barierę energetyczną zwaną również *energią aktywacji*, dzięki której może następnie wzrastać. Trwały zarodek jest oddzielony od fazy macierzystej powierzchnią rozdziału. Ujemna wartość swobodnej energii objętościowej i dodatnia wartość swobodnej energii powierzchniowej, która przy małych zarodkach może być znaczna, gdyż stosunek powierzchni do objętości jest duży, składają się na energię aktywacji. W przemianach w stanie stałym, w energii aktywacji należy uwzględnić jako trzeci składnik o dodatniej wartości — *swobodną energię sprężystą odkształcenia*, wynikającą z niedopasowania struktur sieciowych zarodka i fazy macierzystej.

W teorii przemian fazowych rozpatruje się *zarodkowanie homogeniczne* i *heterogeniczne*. W zarodkowaniu homogenicznym miejsca zarodkowania w fazie macierzystej mogą powstawać dzięki *fluktuacjom energii*¹⁾. W przypadku zarodkowania heterogenicznego zarodki powstają na istniejących w fazie macierzystej defektach struktury sieciowej, granicach ziarn, błędów ułożenia, liniach dyslokacji, które swoją energią powierzchniową katalizują proces zarodkowania, zmniejszając krytyczną wartość energii aktywacji. W przemianach fazowych w stanie stałym zarodkowanie jest z reguły heterogeniczne.

W przemianie martenzytycznej i przemianie starzenia w stopach aluminium zarodkowanie nazywa się często *zarodkowaniem atermicznym*, aby odróżnić je od zarodkowania heterogenicznego aktywowanego cieplnie. Zarodkowanie atermiczne można tłumaczyć tworzeniem się niestabilnych zarodków (embrionów) mniejszych od krytycznej wielkości na i w defektach sieciowych fazy macierzystej; przy nagłej zmianie temperatury (dużym i szybkim przechłodzeniu) zarodki te stają się nadkrytyczne. Często także przemianę w ten sposób zainicjowaną i przebiegającą z dużą szybkością nazywa się *atremiczną*²⁾ — sugerując również nieaktywowany cieplnie wzrost.

Mechanizm wzrostu w przemianach fazowych polega na aktywowanym cieplnie ruchu atomów; nowa faza rośnie kosztem fazy macierzystej przez

¹⁾ Fluktuacjami nazywa się odchylenia wartości fizycznych wielkości od ich średnich wartości. Wyrażenie $(\Delta f)^2 = (f - \bar{f})^2 \sim N$ odczytuje się: średni kwadrat addytywnej wielkości f jest proporcjonalny do liczby N atomów w układzie. Fluktuacje w układach o małych rozmiarach występują z dużą częstością i w dużej skali. W układach o dużych rozmiarach występują i utrwalają się małe fluktuacje o dużej częstości. W przypadku zarodkowania homogenicznego seria małych fluktuacji o dużej częstości może doprowadzić do utworzenia stabilnego zarodka w kryształach wolnym od defektów.

²⁾ Określenie „atremiczna” w rozpatrywanych zagadnieniach można interpretować jako przeciwnostawne określenie „izotermiczna”.

przeskoki atomów, przesuwając granicę międzyczasową w głąb fazy macierzystej. Równaniami wzrostu opisuje się liniową prędkość ruchu granicy. Jeżeli rosnące fazy różnią się składem chemicznym, konieczny jest długozakresowy transport atomów składników, mechanizm wzrostu jest więc dyfuzyjny i nazywa się *wzrostem kontrolowanym dyfuzją*. Dyfuzja długozakresowa w tego rodzaju przemianach jest najwolniejszym etapem, przeto determinuje szybkość przemiany.

W pewnych przemianach, w których produkt nie różni się składem od fazy macierzystej, lecz tylko strukturą, zarodki wzrastają dzięki przeskokom atomów poprzez granicę rozdziału faz, przesuwając ją także w głąb fazy macierzystej. Transport atomów odbywa się na krótkim dystansie — nie ma długozakresowej dyfuzji. Mechanizm wzrostu nazywa się *dyfuzyjno-podobnym* lub *wzrostem kontrolowanym przez procesy na powierzchni rozdziału*.

Wzrost nowej fazy może odbywać się bez udziału nawet krótkozakresowej migracji atomów, bez udziału dyfuzji, a przez odkształcenie sieci (przekształcenie sieci) w wyniku ruchu płaszczyzn atomowych tworzących przez swoje przemieszczenia sprzężone lub pól sprzężone granice międzyczasowe (płaszczyzny rozdziału faz). Produkt ma taki sam skład chemiczny w skali mikroskopowej a różni się od fazy macierzystej wyraźnie określoną strukturą. Takie przemiany nazywa się *martenzytycznymi*. W praktycznej klasyfikacji przemiany martenzytyczne nazywa się *bezdyfuzyjnymi*, przeciwstawiając je przemianom zachodzącym z udziałem mechanizmu dyfuzyjnego, tzn. *dyfuzyjnym*.

Szybkość przemian opisują równania kinetyczne, które wyrażają stosunek przyrostu objętości powstającego produktu lub ubytku objętości fazy macierzystej do czasu, z uwzględnieniem szybkości zarodkowania i prędkości izotermicznego wzrostu. Z równań kinetycznych danej przemiany wykonanych dla różnych temperatur można wyznaczyć dane do skonstruowania ważnego w praktyce wykresu *czas-temperatura-przemiana* CTP, pozwalającego oceniać wpływ temperatury na szybkość przemian.

19.7. PRZEMIANA MARTENZYTYCZNA

19.7.1. Ogólna charakterystyka

Przemiannę martenzytyczną dla odróżnienia jej od innych przemian fazowych w stanie stałym, określa się często jako bezdyfuzyjną i atermiczną. Bezdyfuzyjną dlatego, że podczas przemiany nie ma i nie może być, z powodu niskiej temperatury i wielkiej szybkości, migracji indywidualnych atomów. Atermiczną dlatego, że zarodkowanie nie wymaga cieplnej energii aktywacji, a bardzo szybki wzrost kryształów martenzytu następuje tylko podczas szybkiego obniżenia temperatury. Określenia te jednak wykazują tylko różnice w stosunku do opisanych wyżej przemian fazowych, dokonujących się przez zarodkowanie i wzrost kontrolowany dyfuzją, lub krótko zakresową dyfuzją, lecz nie definiują wystarczająco samej przemiany martenzytycznej.

Najwcześniej rozpoznano tę przemianę w stalach; twarde, iglasty składnik struktury stali zahartowanych nazwano martenzytem, stąd przemianę nazwano od jej produktu martenzytyczną. Martenzyt w stali ma ten sam skład chemiczny co faza macierzysta — austenit, natomiast ma odmienną postać, strukturę sieciową i objętość. Aby wytłumaczyć te różnice i mechanizm przemiany, przypuszczano, że każdy kryształ martenzytu powstaje przez ścinanie objętości austenitu.

Późniejsze badania wykazały, że przemiany martenzytyczne zachodzą w stopach miedzi, jak Cu—Al, Cu—Be, Cu—Ga, Cu—Mn, Cu—Zn, oraz w innych stopach: Au—Cd, In—Ti, U—Cr, a także w stopach tytanu.¹⁾

W latach 1954—1959 stwierdzono martenzytyczny przebieg przemiany w kilku czystych metalach, wysokotemperaturowej fazy A1 w niskotemperaturową fazę A3 w kobalcie (a także w stopach Co—Ni) oraz wysokotemperaturowych faz A2 w niskotemperaturowe fazy A3 w tytanie, cyrkonie i licie. W tym czasie podjęto badania mechanizmu zmiany struktury, przez który dokonuje się przemiana martenzytyczna.

Wzrost kryształu martenzytu następuje przez skoordynowany ruch wielu atomów fazy macierzystej, przy czym dystans, na którym przemieszcza się każdy atom podczas przemiany, jest ułamkiem odstępu sieciowego. W kryształach produktu każdy atom ma tych samych sąsiadów jak przedtem w fazie macierzystej. Tak więc składy chemiczne fazy macierzystej i fazy produktu są identyczne, a jeżeli faza macierzysta była uporządkowana, to ten sam porządek jest zachowany w produkcie. Każdy kryształ martenzytu zawiera tę samą liczbę atomów co obszar fazy macierzystej, z której powstał, lecz postać, sieć i objętość kryształu martenzytu są różne. Jeżeli powierzchnia kryształu macierzystego była płaska i gładko wypolerowana przed przemianą, to po przemianie zmiana postaci martenzytu spowoduje relief tej powierzchni przez regularne, ukośnie nachylone stopnie. Granice między płytką produktu a fazą macierzystą są sprzężone.

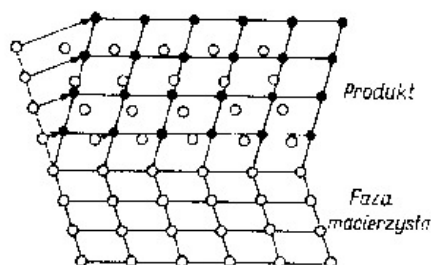
¹⁾ J. Kaczyński: Tytan. WNT, Warszawa 1961, str. 185—187.

Pomiary zmiany postaci przeprowadzone przez całą płytkę martenzytu wykazały, że ogólna lub makroskopowa zmiana postaci jest równoważna *niezmienniczemu płaskiemu odkształceniu*.¹⁾

Niezmiennicze płaskie odkształcenie polega na tym, że każdy punkt ciała stałego porusza się w jednym i tym samym kierunku na odległość proporcjonalną do odległości punktu od pewnej oznaczonej płaszczyzny (rys. 339).

Zmiana postaci w martenzycie może być rozpatrywana jako proste ścinanie równoległe do płaszczyzny płytki z dodatkową kontrakcją lub ekspansją normalnymi do tej płaszczyzny. Powierzchnia płytki musi pozostać płaska, chociaż jest nachylona względem przylegających kryształów fazy macierzystej; wokół płytki powstają znaczne odkształcenia sprężyste, konieczne do utrzymania ciągłości sprężenia granicy międzyfazowej.

Chociaż ogólna zmiana postaci jest równoważna jednorodnemu odkształceniu, to jednak po przyłożeniu tego odkształcenia do sieci macierzystej nie zostanie odtworzona sieć produktu; jest więc konieczne wprowadzenie dodatkowego mniejszego odkształcenia (niejednorodnego w skali



Rys. 339. Proste niezmiennicze płaskie odkształcenie łączące dwie sieci wg Christiana [2]

atomowej), aby uzyskać rzeczywiste pozycje atomów w kryształ martenzytu. Te małe odkształcenia mogą być wewnętrznym poślizgiem; są one nazywane *sieciowymi niezmienniczymi odkształceniami*²⁾, które kombinowane z odkształceniem jednorodnym mogą wywarzać różne ogólne zmiany postaci.

Płytki martenzytu utworzone w kryształ macierzystym leżą równoległe do pewnej płaszczyzny macierzystej sieci nazywanej *płaszczyzną habitus*; zwykle jest to krytalograficzna płaszczyzna o wysokich wskaźnikach. Płaszczyzna habitus zmienia się zależnie od składu i temperatury. Dzięki skoordynowanym ruchom atomów podczas przemiany płaszczyzna habitus zawsze przedstawia stosunek orientacji między produktem a fazą macierzystą.

Charakter martenzytu w zahartowanych stalach zmienia się dość znacznie z zawartością węgla i szybkością chłodzenia, lecz zazwyczaj w stalach

¹⁾ W ang. — „an invariant plane strain”, termin wywodzący się z pojęcia niezmiennika w geometrii analitycznej, stosowany w teorii sprężystości w analizie stanu odkształcenia.

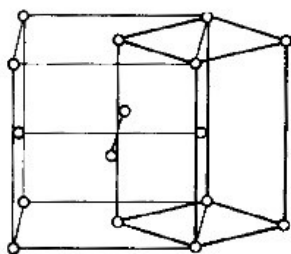
²⁾ W ang. — „a lattice invariant deformation”, wg Bilby B. A. i Christian J. W. Inst. Met. 1956.

zawierających od 0,5 do 1,4% cięż. C tworzą się płytki (patrz rys. 89, rozdz. 7.6) z płaszczyzną habitus $\{225\}_A$.

Martenzyt w stalach ma strukturę tetragonalną wewnętrźnie centrowaną, w której stosunek osiowy c/a zależy od zawartości węgla, a orientacja płaszczyzn i kierunków spełnia warunek Kurdjumowa—Sachsa: $(111)_A \parallel (101)_M$ i $[110]_A \parallel [111]_M$.

Granica między fazą macierzystą, austenitem a martenzytem jest sprężona; jest płaska, gdy powstała w monokryształe austenitu, wtedy sprężenie obserwuje się na swobodnej powierzchni płytki w postaci regularnych nachylonych stopni. Gdy płytka martenzytu powstaje wewnątrz polikrystalicznej fazy macierzystej, wtedy ma kształt soczewki równoległej do płaszczyzny habitus, co wynika ze sprężystego nacisku otaczającej fazy austenitu.

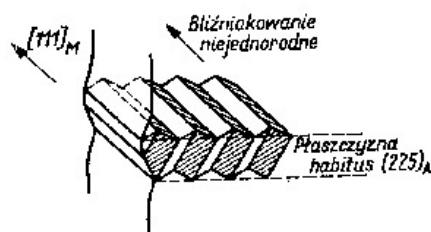
Wcześniej, bo w 1924 r. E.C. Bain zauważył, że proste i małe przemieszczenia przekształcają komórkę sieciową austenitu w komórkę martenzytu. Na rys. 340 pokazano przekształcenie komórki A1 w tetragonalną wewnętrźnie centrowaną ze stosunkiem osiowym $c/a = \sqrt{2}$. Ściśnięcie komórki wzdłuż osi pionowej o około 17% i rozciągnięcie wzdłuż osi poziomych



Rys. 340. Przekształcenie Baina komórki sieciowej A1 w tetragonalną wewnętrźnie centrowaną

o 12% dałoby strukturę martenzytu. Jednak bez dodatkowych przemieszczeń nie byłoby możliwe uzyskanie doświadczalnie stwierdzonych stosunków orientacji. Nie można też dopuścić możliwości obrotu komórek, gdy zmieniają one swój stosunek osiowy. Dalsze przemieszczenia punktów muszą być takie, by kombinowane z przekształceniem Baina dały płaszczyznę habitus nie obróconą i nie odkształconą dopóty, dopóki to jest możliwe podczas przemiany. Inaczej nastąpiłoby niedopasowanie między płytką martenzytu a austenitem. Można wyrazić ten warunek następująco: płaszczyzna habitus musi być niezmienniczą płaszczyzną przemiany. Analiza zmiany postaci powstałej w obszarze przemiany wykazuje dwie charakterystyczne cechy. Pierwsza: główne odkształcenie polega na tym, że kolejne warstwy płaszczyzny habitus jednostajnie, nieznacznie oddalają się od siebie, a także ślizgają się jedna po drugiej; to właśnie określa się jako niezmiennicze płaskie odkształcenie. Druga: ogólne odkształcenie nie odtworzy struktury martenzytowej, jeżeli je przyłożyć do sieci austenitu. Wynika stąd wniosek, że niezmiennicze płaskie odkształcenie razem z małym dodatkowym rozszerzeniem, które jednorodnie odkształca przemienia-

jącą się płytkę do jej ostatecznej postaci, musi być uzupełnione dodatkowym niejednorodnym odkształceniem, które wytworzy prawidłową sieć z właściwymi stosunkami orientacji bez dalszych zmian postaci. Obserwacje pod mikroskopem elektronowym wykonane przez Kelly i Nutting'a (1961) wykazały, że to niejednorodne odkształcenie jest wywołane bliźniakowaniem na płaszczyźnie (112) martenzytu (rys. 341).



Rys. 341. Niejednorodne bliźniakowanie na płaszczyźnie (112) martenzytu

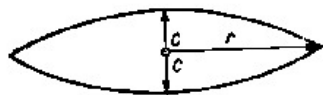
Pasma bliźniacze są niezwykle cienkie (ok. 20 Å). Obserwacje te potwierdzają wniosek, że układ dąży do utrzymania tak długo, jak tylko to jest możliwe, płaszczyzny międzyfazowej jako niezmienniczej, wybierając złożony sposób przemiany i płaszczyznę habitus z wysokimi wskaźnikami. W stalach o zawartości węgla do 1,4% cięż. utrzymuje się jako płaszczyzna habitus $\{225\}_A$, przy większych zawartościach węgla, tj. do 1,8% cięż., płaszczyzna habitus zmienia się do $\{259\}_A$.

19.7.2. Zarodkowanie martenzytu

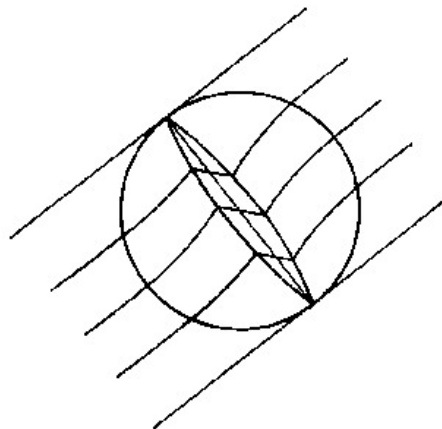
W licznych pracach teoretycznych rozważano różne sposoby zarodkowania martenzytu. Najwcześniejsze teorie zakładały zarodkowanie homogeniczne przez fluktuacje cieplne. Klasyczną teorię zarodkowania homogenicznego rozwinął Kurdjumow i Maksimowa (1948), następnie Fisher, Hollomon i Turnbull (1949) oraz później Fisher i Turnbull (1953). Chociaż klasyczna teoria zarodkowania homogenicznego nie rozwiązała zadowalająco zagadnienia zarodkowania i wzrostu martenzytu, prace Fishera i innych miały duże znaczenie dla późniejszych teorii zarodkowania ze względu na obliczenie energii sprężystej utworzenia płytki martenzytu w austenicie.

Jak wspomniano, płytka martenzytu wewnątrz fazy macierzystej ma kształt soczewki równoległej do płaszczyzny habitus, który wynika z nacisku otaczającej fazy macierzystej austenitu. Fisher, Hollomon i Turnbull (1949) przyjęli, że w kulistej objętości fazy macierzystej α (austenitu) znajduje się zarodek martenzytu (fazy β) w postaci soczewki o promieniu r (znacznie większym od połowy grubości płytki c) i grubości w środku $2c$ (rys. 342), o powierzchni $\approx 2\pi r^2$ i objętości $\approx \pi r^2 c$. Odkształcenie ścinania przedstawione jest w kuli o promieniu r (rys. 343). Linie odniesienia na rysunku przed rozpoczęciem przemiany były proste, w czasie przemiany zostały zakrzywione w fazie macierzystej α , zaś w płytce martenzytu β są zgięte o kąt φ . Odkształcenie w fazie α nazywa się *odkształceniem przy-*

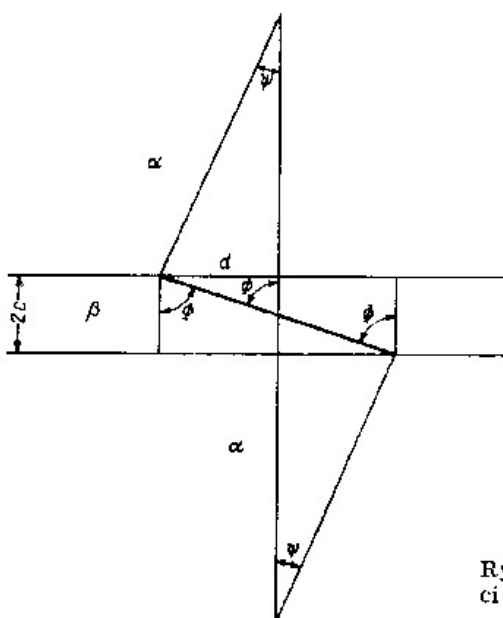
stosowania, przy czym założono, że jest ono jednakowe w każdym punkcie kuli. Biorąc pod uwagę mały wycinek fazy β w pobliżu środka soczewki można go interpretować geometrycznie (rys. 344).



Rys. 342 (z lewej). Płytkę zarodka martenzytu w kształcie soczewki



Rys. 343 (z prawej). Kulistą objętość fazy α otaczającą soczewkę martenzytu β



Rys. 344. Geometria środkowej części płytki martenzytu (β) w macierzystej fazie (α)

Dla uproszczenia nie uwzględniono zakrzywienia linii odniesienia i przyjęto kąt ścinania φ tak mały, że $\tan \varphi = \frac{d}{c} \approx \varphi$, zaś $\tan \psi \approx \frac{c\varphi}{r}$.

Średnie odkształcenie ścinania ϵ jest równe $\tan \psi$. Przy danym współ-

czynnika sprężystości postaciowej G energia sprężysta na jednostkę objętości może być więc obliczona

$$\frac{G\varepsilon^2}{2} = \frac{Gc^2\varphi^2}{2r^2}$$

Ogólna energia sprężysta ΔE_{sc} utworzenia płytki β będzie więc

$$\Delta E_{sc} \approx \frac{4\pi r^2}{3} \frac{Gc^2\varphi^2}{2r^2} \quad (279)$$

W równaniu (279) można wyodrębnić wyraz $\frac{2G\varphi^2}{3}$ oznaczając go przez A (wartość A w przybliżeniu wynosi $2 \div 6 \cdot 10^{10}$ dyn/cm²), wtedy

$$\Delta E_{sc} \approx A\pi r c^2$$

Wstawiając tę wartość do równania na zmianę energii swobodnej zarodkowania i postępując podobnie jak w przypadku równania (255)

$$\Delta G = \pi r^2 c \Delta G_v + 2\pi r^2 \gamma + \pi r c^2 A$$

Fisher, Hollomon i Turnbull dla zarodkowania homogenicznego obliczyli krytyczne wartości c , r i ΔG_c

$$\left. \begin{aligned} c_{kr} &= \frac{-8\gamma}{3\Delta G_v} \\ r_{kr} &= \frac{-2Ac}{\Delta G_v} \\ \Delta G_c &= \frac{512\pi A^2 \gamma^3}{27(\Delta G_v)^4} \end{aligned} \right\} \quad (280)$$

Proces zarodkowania homogenicznego musi przebiegać w stałej temperaturze z odpowiednią energią cieplną aktywacji, więc teoria ta dotyczy izotermicznej przemiany martenzytycznej. Doświadczalnie stwierdzono izotermiczny przebieg przemian martenzytycznych w kilku stopach, np. Fe—Ni—Mn i Fe—Ni, przy znacznym przechłodzeniu poniżej 0°C. Jednak znakomita większość przemian martenzytycznych jest atermiczna i martenzyt zarodkuje heterogenicznie.

Aktualne poglądy na powstawanie martenzytu. Płytki martenzytu powstają i rosną z prędkością rzędu prędkości dźwięku w metalu, przez ślizganie się dyslokacji, które ścinają materiał macierzysty lub ściślej, wytwarzają niezmiennicze płaskie odkształcenie. Wewnątrz ziarna macierzystego płytka rośnie dopóty, dopóki nie zatrzyma się na przeszkodzie, którą może być granica ziarna lub inna płytka martenzytu rosnąca w poprzek jej drogi. Sprężyste sprężenie z otoczeniem nadaje płytce kształt cienkiej soczewki równoległej do płaszczyzny habitus, wzdłuż której następuje główne ścinanie. W sieci macierzystej (np. w austenicie) istnieją mikroobszary o lokalnych koncentracjach naprężeń; mogą być one wywołane przez pętle dyslokacji obejmujące objętość materiału, w której zdeformowana

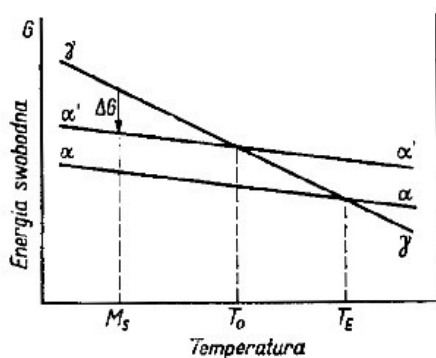
ścię jest pośrednią między fazą macierzystą a produktem. Te miejsca są uważane za zarodki martenzytu.

Z powodu wielkiej szybkości przemiany martenzyt ma skład identyczny ze składem austenitu, z którego powstaje. Istnieje temperatura T_0 , w której energie swobodne objętościowe austenitu i martenzytu są jednakowe. Martenzyt pojawia się jednak w zahartowanej stali w temperaturze M_s o 200°C niższej niż T_0 (rys. 345). W stalach węglowych, to duże przechłodzenie jest konieczne do uzyskania dodatkowej energii swobodnej (ok. 300 cal/mol) dla wzmocnienia siły napędowej potrzebnej do ekspansji pętli dyslokacji zaczynających przemianę.

Przez przyłożenie zewnętrznych naprężeń podczas przechładzania austenitu, ruch dyslokacji może zacząć się w wyższej temperaturze, znacznie bliżej T_0 .

Obie temperatury T_0 i M_s obniżają się równomiernie ze zwiększeniem zawartości węgla, np. M_s w stalach o bardzo małej zawartości węgla wynosi ok. 600°C , zaś przy zawartości węgla około $1,6\%$ obniża się do temperatury pokojowej.

Tak więc powstawanie martenzytu można uważać za szczególny rodzaj odkształcenia plastycznego, w którym siłą napędową jest wewnętrzne uwolnienie energii swobodnej zamiast przyłożonej zewnętrznej siły. Rola tem-



Rys. 345. Schematyczny wykres energii swobodnej jako funkcji temperatury dla fazy wysokotemperaturowej γ , fazy równowagowej, stabilnej w niskiej temperaturze α i produktu przemiany martenzytycznej α' .

peratury polega na tym, że ze zwiększającym się przechłodzeniem uwolniona energia swobodna zwiększa siłę napędową przemiany, analogicznie do zwiększenia przyłożonej siły zewnętrznej, a jednocześnie zaopatruje energię aktywacji, gdy siła napędowa jest równa jeszcze sile oporu. Zarodkami są istniejące w austenicie pętle dyslokacji, mające również swe własne siły napędowe, jak np. źródła Franka—Reada, które mogą się uaktywnić przy odpowiednim stopniu przechłodzenia. Zarodkowanie w przemianie martenzytycznej jest więc heterogeniczne. W odpowiedniej temperaturze szybkość zarodkowania staje się bardzo duża, związana z procesem ślizgania się dyslokacji.