

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

С. В. Воронин, В. Д. Юшин, Г. З. Бунова

**Физические свойства металлов. Конспект лекций.
Часть 1**

Электронное учебное пособие

САМАРА

2012

Авторы: **Воронин Сергей Васильевич,**
Юшин Валентин Дмитриевич,
Бунова Галина Захаровна

Рецензенты:

канд. тех. наук., доц. Л. В. Журавель,

канд. тех. наук., доц. В. Ю. Ненашев

Воронин, С. В. Физические свойства металлов. Конспект лекций. Ч. 1 [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / С. В. Воронин, В. Д. Юшин, Г. З. Бунова; Минобрнауки России, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т). - Электрон. текстовые и граф. дан. (1,04 Мбайт). - Самара, 2012. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

В конспекте лекций рассмотрены основные физические свойства металлов и сплавов – электрические, тепловые, термоэлектрические и магнитные.

В разделе «Электрические свойства металлов и сплавов» рассмотрены вопросы влияния отжига и наклепа на электросопротивление металлов, зависимость электросопротивления от структуры материалов: твердые растворы, химические соединения, гетерогенные сплавы.

В разделе «Тепловые свойства металлов и сплавов» даны основные понятия по теплоемкости, теплопроводности и тепловому расширению металлов. Сведения по термоэлектрическим свойствам металлов, позволяют понять устройство приборов для измерения температуры.

В главе «Магнитные свойства металлов и сплавов» дана классификация веществ: по уровню магнитных свойств (диа-, пара-, и ферромагнетики, ферримагнетики, антиферромагнетики), по величине и направлению магнитного момента атомов (магнитно неупорядоченные, магнитно упорядоченные). Отдельно рассмотрены такие явления как, диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм.

Учебное пособие предназначено для студентов инженерно-технологического факультета по направлению подготовки бакалавров 150400.62 «Металлургия» по профилю «Обработка металлов давлением», 7 семестр и бакалавров по направлению 150700.62 «Машиностроение» по профилю «Машины и технология обработки металлов давлением», 7 семестр в рамках дисциплины «Физические свойства металлов».

Учебное пособие разработано на кафедре технологии металлов и авиационного материаловедения.

©Самарский государственный

аэрокосмический университет, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.....	4
1. 1. Влияние наклепа и отжига на сопротивление материалов	6
1. 2. Электрическое сопротивление твердых растворов	6
1. 3. Электрическое сопротивление химических соединений.....	7
1. 4. Электросопротивление гетерогенных сплавов	8
1. 5. Электросопротивление в металловедении	9
2. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.....	12
2. 1. Теплоемкость металлов и сплавов	12
2. 2. Теплопроводность металлов и сплавов	17
2. 3. Термическое расширение металлов и сплавов.....	21
3. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ	26
4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.....	31
4. 1. Классификация веществ по уровню магнитных свойств.....	31
4. 2. Классификация веществ по величине и направлению магнитного момента атомов	32
4. 3. Диамагнетизм	34
4. 4. Парамагнетизм.....	36
4. 5. Ферромагнетизм и магнитные свойства ферромагнетиков	37
4. 6. Методы измерения магнитных свойств	40
4. 6. 1. Измерение пара- и диамагнитной восприимчивостей	40

1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Одним из важнейших признаков металлов является их способность проводить электрический ток, что получило название *электропроводности*. Тела, проводящие электрический ток, называются проводниками. Как указывалось ранее, согласно квантовомеханическим представлениям, в идеальном кристалле электроны проводимости (при отсутствии тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки) не встречают сопротивления на своем пути. Существующее же электросопротивление у реальных металлов является результатом нарушения периодичности кристаллической решетки. Эти нарушения могут быть связаны как с тепловым движением атомов, так и с наличием примесных атомов, вакансий, дислокаций и других дефектов кристаллического строения. Мерой рассеяния электронов может служить длина свободного пробега – среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями электрона. Величина удельной электропроводности непосредственно связана с длиной свободного пробега

$$\sigma = \frac{nel}{P_F},$$

где σ – удельная проводимость;

n – концентрация электронов проводимости ($10^{22} \div 10^{23} \text{ см}^3$);

e – заряд электрона;

l – длина свободного пробега электрона;

P_F – импульс Ферми, величина, показывающая потерю энергии электроном при столкновении.

Величина, обратная удельной проводимости, называется удельным электросопротивлением (ρ) и выражается

$$\rho = \sigma^{-1}.$$

Тепловые колебания атомов в кристаллической решетке значительно изменяют величину электросопротивления. Тепловые колебания атомов в кристаллической решетке зависят от температуры. При высоких температурах эта зависимость выражается

$$\rho_t = \rho_0(1 + \alpha T),$$

где ρ_0 – сопротивление, обусловленное дефектами кристаллической решетки;

α – температурный коэффициент электросопротивления

$$(\alpha|_{0^{\circ}\text{C}} = 410^{-3} \text{ град}^{-1}).$$

При снижении температуры тепловые колебания уменьшаются и при каком-то ее значении они будут мало влиять на изменение электросопротивления. При этом произойдет изменение линейной зависимости в гиперболическую.

Зависимость изменения удельного электросопротивления имеет вид

$$\rho_t \cong T^5,$$

тогда график изменения удельного электросопротивления металлов будет иметь следующий характер (рис. 1.1).

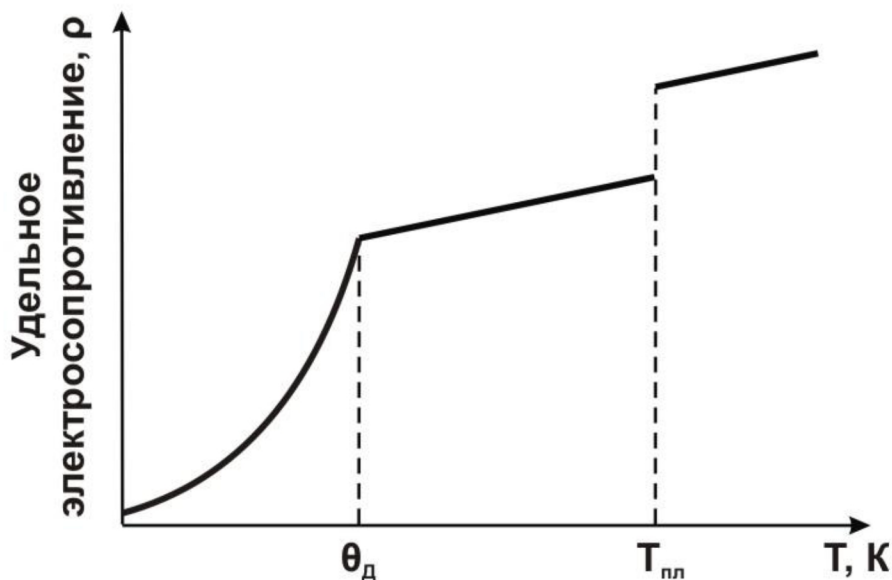


Рис. 1.1. График зависимости электросопротивления от температуры

При плавлении у большинства металлов электросопротивление увеличивается в 2÷3 раза, хотя есть и исключения. Известны три металла – сурьма, висмут и галлий, при плавлении которых наблюдается снижение электросопротивления.

Нагрев расплавов не всегда приводит к пропорциональному росту электросопротивления.

Температура, разделяющая характер изменения сопротивления, носит название *температуры Дебая* (θ_D) или *характеристической температуры твердого тела*

$$\theta_D = \frac{h\nu}{k},$$

где h – постоянная Планка;

ν – максимальная частота колебания атомов в кристаллической решетке;
 k – постоянная Больцмана.

Температура Дебая отделяет низкотемпературную область, где необходимо пользоваться квантовой статистикой, от высокотемпературной, где справедлива классическая статистическая механика.

Температура Дебая зависит от упругих характеристик металлов, например:

$$\begin{aligned}\theta_D(\text{Pb}) &= 94,5\text{K} (E = 16000\text{МПа}); \\ \theta_D(\text{Fe}) &= 467\text{K} (E = 220000\text{МПа}); \\ \theta_D(\text{Be}) &= 1160\text{K} (E = 320000\text{МПа}),\end{aligned}$$

где E – модуль нормальной упругости.

1. 1. Влияние наклепа и отжига на сопротивление материалов

Пластическая деформация металлов, приводящая к наклепу, приводит к увеличению электросопротивления на несколько процентов. Такое увеличение можно объяснить искажением кристаллической решетки. При понижении температуры до абсолютного нуля сопротивление не наклепанного металла будет стремиться к нулю, а наклепанного – к какому-то остаточному сопротивлению.

В отсутствие тепловых колебаний атомов в узлах решетки он будет характеризовать электросопротивление, вносимое наклепом. Причем опыты показывают, что остаточное сопротивление не зависит от температуры.

Анализ образовавшихся дефектов показывает, что наибольшее влияние на электросопротивление оказывают точечные дефекты (вакансии). Дислокации незначительно изменяют электросопротивление. Поэтому возврат, который предшествует рекристаллизации металлов, практически полностью восстанавливает значение электросопротивления до исходного. Эта особенность позволяет оценивать величину образования вакансий в металлах при различных на них воздействиях. К таким воздействиям относят: деформацию, закалку, облучение частицами высоких энергий.

1. 2. Электрическое сопротивление твердых растворов

Образование твердых растворов приводит к росту электросопротивления. Так, введение в золото 0,2% железа увеличивает его сопротивление в 2 раза.

Искажение кристаллической решетки является не единственной причиной роста электросопротивления у твердых растворов. На него оказывает влияние и химическое взаимодействие компонентов. Даже у таких прекрасных проводников, как золото и серебро, образование раствора

приводит к росту сопротивления, а максимальная его величина находится при концентрации 50%. Изменение электросопротивления в твердых растворах показано на рис. 1.2.

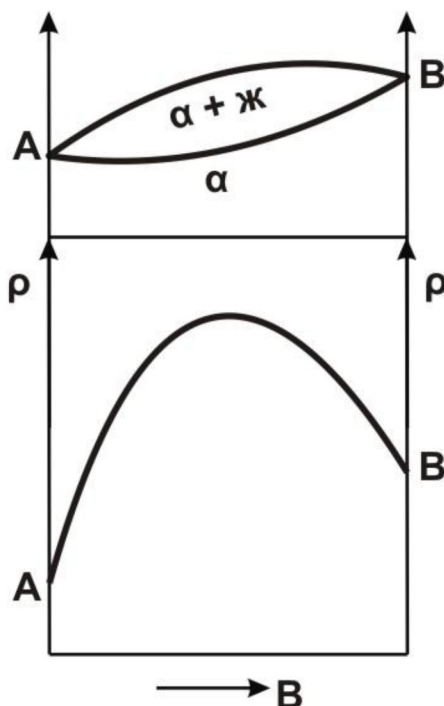


Рис. 1.2. Зависимость удельного электросопротивления от концентрации компонентов в твердых растворах

Упорядочение твердых растворов следует рассматривать как усиление химического взаимодействия компонентов, в результате чего свободные электроны связываются сильнее, чем при статистическом твердом растворе. Уменьшение количества электронов проводимости должно привести к увеличению электросопротивления. Но этого не происходит, т.к. электрическое поле решетки становится более симметричным, что уменьшает сопротивление электронов проводимости. В большинстве случаев упорядочивание растворов приводит к снижению электросопротивления, т.к. преобладает второе воздействие.

При наклепе и отжиге твердых растворов, даже слабоконцентрированных, их электрическое сопротивление изменяется в большей степени, чем у чистых металлов. Существует ряд твердых растворов (*Fe-Ni*, *Cu-Mn-Ni*, *Ni-Cr*), для которых общие принципы изменения электросопротивления не подходят.

1. 3. Электрическое сопротивление химических соединений

Электросопротивление химических соединений, как правило, значительно выше элементов, из которых оно состоит. Это обусловлено частичной или полной заменой металлической связи у чистых элементов на ковалентную или ионную у химических соединений, что резко снижает

количество носителей тока. Химические соединения неоднозначно влияют на электросопротивление, т.к. различные группы имеют проводимость от ярко выраженной металлической до полупроводниковой. Общая зависимость электросопротивления для химических соединений типа A_mB_n показана на рис. 1.3.

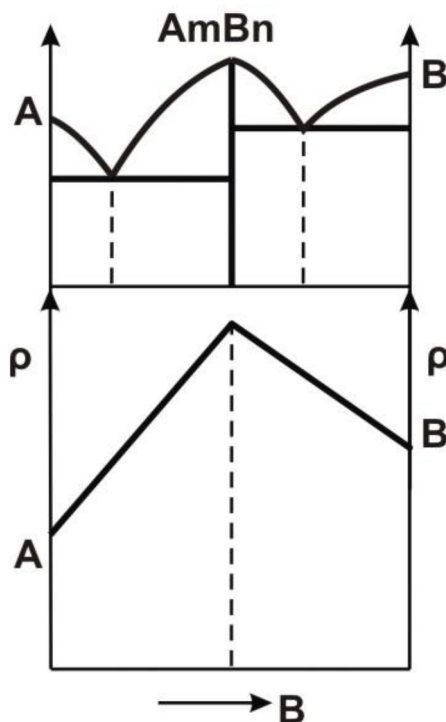


Рис. 1.3. Зависимость удельного электросопротивления от концентрации компонентов в гетерогенных сплавах и химических соединениях

1. 4. Электросопротивление гетерогенных сплавов

Электропроводность сплава, состоящего из двух или более фаз, складывается из проводимостей этих фаз. Дисперсность фаз оказывает существенное влияние на электросопротивление тогда, когда величина фазы оказывается соизмеримой с величиной свободного пробега электронов; тогда происходит дополнительное их рассеяние. Это влияние сказывается при размерах включений порядка 1,0 нм.

В общем случае электропроводность сплава можно рассматривать как свойство, аддитивно складывающееся из проводимостей всех фаз сплава при условии, что он отожден, нетекстурован и состоит из крупных равноосных кристаллов. Тогда его электросопротивление будет изменяться линейно согласно рис. 1.4.



Рис. 1.4. График зависимости электросопротивления стали с пластинчатой (1) и зернистой (2) формами цементита от содержания углерода

Линейная зависимость электросопротивления наблюдается в стали с увеличением концентрации углерода (рис. 1.4). Форма цементита оказывает значительное влияние на величину электросопротивления.

Влияние наклепа на электросопротивление гетерогенных сплавов носит более сложный характер, т.к. здесь накладывает свой отпечаток взаимное расположение фаз. Так, направленная деформация стали приводит к снижению электросопротивления. Объясняется это тем, что пластинчатый перлит под влиянием деформации ориентируется пластинками вдоль направления деформации, что снижает сопротивление. Происходящий при этом наклеп феррита в меньшей степени повышает электросопротивление.

При нагреве наклепанной стали до 650°C происходит снижение электросопротивления за счет процессов возврата в феррите, но дальнейшее повышение температуры приводит к росту сопротивления в результате нарушения ориентировки цементитных пластинок.

1. 5. Электросопротивление в металловедении

Зависимость электросопротивления от фазового и структурного состояний сплавов позволяет решать ряд практических задач в металловедении.

Влияние примесей на электросопротивление металлов используется для определения их чистоты. В качестве показателя чистоты используется отношение остаточных сопротивлений образца при 300 и 4,2 К ($R_{300} / R_{4,2}$). Очевидно, что с повышением чистоты металла увеличивается величина этого отношения. Для особо чистых металлов эта величина составляет ($R_{300} / R_{4,2}$) > 1000.

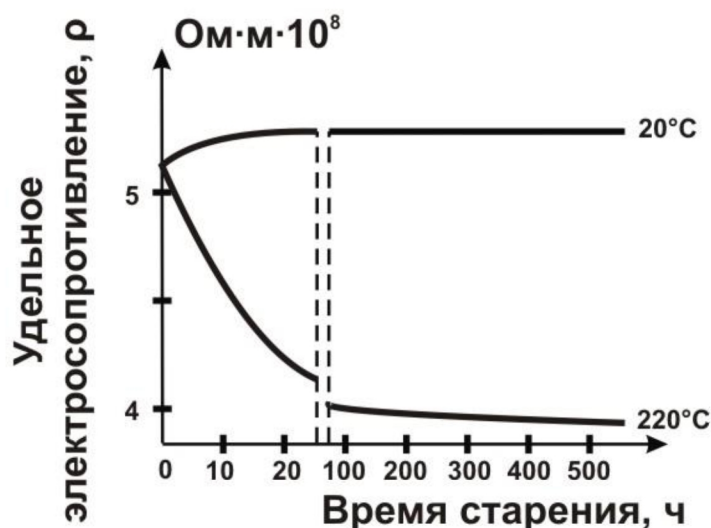


Рис. 1.5. График зависимости электросопротивления сплава *Al-Cu* от температуры старения

Изменение электросопротивления при переходе сплава из одной структурной составляющей в другую используется для оценки фазовых превращений. На примере сплава *Al-Cu* рассмотрим изменение электросопротивления в зависимости от температуры старения (рис. 1.5). В отличие от высокотемпературного старения, приводящего к распаду пересыщенного твердого раствора и снижению электросопротивления, естественное старение приводит к его росту. Причиной этого является образование зон Гинье-Престона, обладающих повышенной рассеивающей способностью для электронов проводимости. С другой стороны, полное выделение фазы $CuAl_2$ приводит к восстановлению исходного электросопротивления сплава.

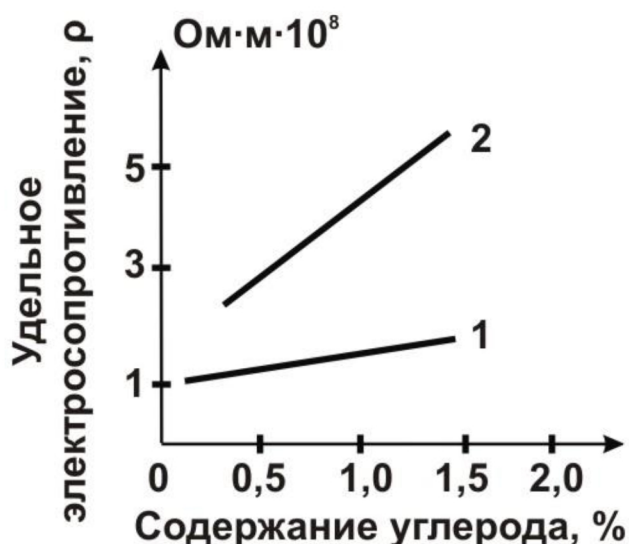


Рис. 1.6. График зависимости электросопротивления в стали от количества углерода и структуры: 1 – отожженная сталь; 2 – закалка на мартенсит

Процессы, происходящие при закалке и отпуске стали очень хорошо контролируются электросопротивлением. После закалки стали в структуре образуется метастабильная фаза мартенсит. В результате фазового наклепа в стали значительно возрастает электросопротивление (рис 1.6).

В процессе отпуска стали электросопротивление будет снижаться в результате распада пересыщенного раствора. Однако при анализе электросопротивления в процессе отпуска следует помнить, что на его величину влияет дисперсность образующихся фаз.

2. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

2. 1. Теплоемкость металлов и сплавов

При каждой температуре t металлы и сплавы характеризуются энергетическим состоянием, которое определяет силы металлической связи в кристаллической решетке. Величина θ энергетического состояния металлов и сплавов носит название *энтальпии*. При изобарических процессах (давление = Const) энтальпия определяется количеством тепла ΔQ , которое необходимо затратить для нагрева металла или сплава массой m в интервале температур T_1 - T_2

Имеем

$$\Delta Q = mc_p(T_2 - T_1),$$

где c_p – средний для взятого интервала температуры коэффициент пропорциональности, равный количеству теплоты, необходимому для нагрева 1 г вещества на 1 К.

Этот коэффициент пропорциональности называется *удельной теплоемкостью*. Из определения следует, что

$$\overline{c_p} = \left(\frac{1}{m}\right) \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right).$$

Истинное значение теплоемкости при определенной температуре равно

$$\overline{c_p} = \left(\frac{1}{m}\right) \left(\frac{dQ}{dT}\right).$$

По своему физическому смыслу удельная теплоемкость – это работа, которую необходимо затратить для того, чтобы изменить силы связи в кристаллической решетке на определенную величину. Имеются две характерные величины удельной теплоемкости c_p и c_v , т.е. теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме, причем $c_p > c_v$. Практически измерить c_v не удастся. Определяемая из эксперимента величина c_p включает в себя не только энергию колебаний решетки c_v , но и другие виды энергии: термического возбуждения коллективизированных электронов – c_{Σ} , термического расширения вещества – c_T , образования вакансий – c_B и дополнительную энергию из-за ангармоничности колебаний решетки – c_a .

Таким образом,

$$c_p = c_v + c_{\Sigma} + c_T + c_B + c_a.$$

Ниже рассмотрим закономерности изменения некоторых составляющих величины c_p при изменении температуры. В твердом теле тепловая энергия повышается при нагревании благодаря увеличению как кинетической, так и потенциальной энергии атомов, колеблющихся возле своих средних положений в кристаллической решетке. Поэтому, как следует из известного закона Дюлонга и Пти,

$$c_v = 3R,$$

где R – газовая постоянная.

Это уравнение справедливо при температурах выше некоторой характеристической температуры θ_D . Кроме высокотемпературной теплоемкости, которая не меняется при $T > \theta_D$, происходит падение теплоемкости металлов (при $T < \theta_D$) до нуля при $T = 0$ К.

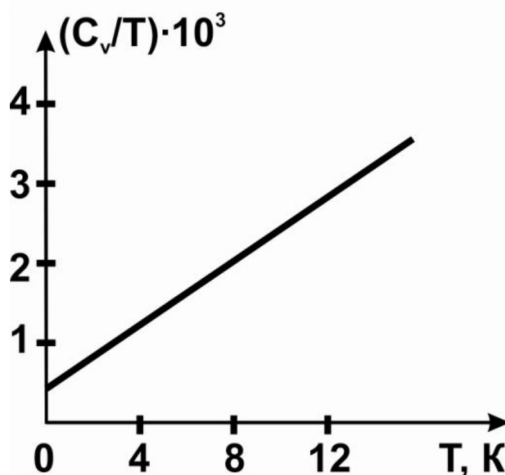


Рис. 2.1. График зависимости теплоемкости серебра от температуры

Характер зависимости $c_v(T)$ для серебра приведен на рис. 2.1. Объяснение такой зависимости возможно в рамках квантовой механики, в которой принимается, что тепловая энергия колеблющихся атомов может быть дискретной, равной $n h\nu$, где $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ и т.д. При абсолютном нуле температуры каждый колеблющийся атом имеет энергию $0,5 h\nu$, которая сохраняется при нагревании тела, но не включена в набор энергий, т.к. она из-за ее постоянства ничего не вносит в теплоемкость тела. Физическое объяснение резкого спада теплоемкости при $T < \theta_D$ заключается в том, что энергия $n h\nu$ изменяется дискретно. Если тепловая энергия атома kT ниже $h\nu$, то подведенной тепловой энергии недостаточно даже для перехода на самый низкий энергетический уровень, т.е. $n = 0$ и теплоемкость тела также равна нулю. При $T < \theta_D$ ($kT \geq h\nu$) теплоемкость близка к $3R$.

Кроме рассмотренной теплоемкости, обусловленной колебаниями

решетки, общая теплоемкость металла содержит еще и теплоемкость свободных электронов. Однако опыт показывает, что вплоть до температуры плавления теплоемкость простых металлов мало отличается от $3R$. Следовательно, вклад электронной теплоемкости мал. Это объясняется тем, что движение свободных электронов подчиняется законам квантовой механики, в соответствии с которыми электроны в металле даже при абсолютном нуле занимают энергетические состояния вплоть до уровня энергии Ферми ε_F . При увеличении температуры от 0 К до температуры T энергия одного электрона ε_F возрастет на величину порядка kT ($kT \ll \varepsilon_F$), где отношение kT/ε_F определяет долю электронов, испытывающих тепловое возбуждение. Тогда вклад электронов в теплоемкость представлен как

$$c_{\text{э}} \cong \frac{RT}{T_F},$$

где $T_F = \varepsilon_F/k$ – температура Ферми.

У металлов T_F составляет $(10^4 \div 10^5)$ К, поэтому при комнатной температуре вклад в молекулярную теплоемкость имеет порядок 10^{-2} . Известно, что электронная теплоемкость пропорциональна температуре:

$$c_{\text{э}} = \gamma \cdot T.$$

Коэффициент пропорциональности γ называют *коэффициентом электронной теплоемкости*. Физическая теория дает для коэффициента электронной теплоемкости γ в расчете на грамм-атом соотношение

$$\gamma = \frac{0,5\pi^2 nR}{T_F},$$

где n – число коллективизированных электронов, приходящихся на 1 атом.

Несмотря на малую абсолютную величину, электронная теплоемкость становится относительно заметной и экспериментально отделимой от решеточной теплоемкости при низких температурах (вблизи 0 К), т.к. при этих температурах последняя очень мала. Она падает при приближении к 0 К, как уже описано, пропорционально T^3 . Поэтому при $T \ll \theta_D$ можно написать

$$c_v = c_{\text{реш}} + c_{\text{э}} = \alpha T^2 + \gamma T.$$

Делением на T получаем

$$\frac{c_v}{T} = \alpha T^2 + \gamma.$$

Отсюда зависимость c_v от T^2 описывается прямой линией и из эксперимента по графику можно найти γ и α .

В вышерассмотренной теории решеточной теплоемкости с предполагалось наличие гармонических колебаний атомов кристаллической решетки, т.е. таких колебаний, для которых потенциальная и кинетическая энергии в среднем равны, и сила, действующая на атом, линейно зависит от его смещения. В реальных телах, в частности в металлах, атомы совершают негармонические (ангармонические) колебания. Ангармонизм колебаний увеличивает теплоемкость по сравнению с c_v . Дополнительный вклад в теплоемкость c_α замечен при высоких температурах и не превышает 10% от c_p . Так, для тугоплавких металлов

$$c_\alpha = qT^3,$$

где q составляет $(3 \div 8) \cdot 10^{-10}$ Дж/(моль·К).

Увеличивают теплоемкость при высоких температурах и образующиеся равновесные вакансии. Их концентрация вблизи (температуры плавления) достигает по порядку величины $0,1 \div 1\%$. Расчет вклада вакансий в теплоемкость проводится следующим образом. Температурная зависимость концентрации вакансий n_B определяется как,

$$n_B = A_{\text{exp}} \left(\frac{-U}{RT} \right),$$

где A – энтропийный множитель – $\exp(\Delta S/R)$;

U – энергия образования вакансий.

Отсюда возникает дополнительная энтальпия

$$Q_B = UA_{\text{exp}} \left(\frac{-U}{RT} \right),$$

а теплоемкость

$$c_B = \frac{dQ_B}{dT} = \left(\frac{U^2}{RT^2} \right) A_{\text{exp}} \left(\frac{-U}{RT} \right).$$

Образование фаз постоянного (химическое соединение) или переменного состава (твердый раствор, промежуточная фаза) в сплавах

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. Усиление ионной и ковалентной составляющих сил связи обычно вызывает уменьшение электронной теплоемкости. Изменение сил связи и 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 соединении можно судить по величине теплоты образования, которая представляет разность теплосодержаний при определенной температуре. 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 (промежуточная фаза, твердый раствор) равна сумме атомных теплоемкостей компонентов.

Имеем

$$c_p = mC_1 + nC_2,$$

где m, n – мольные доли компонентов.

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

$$Q = mc(T + T_K),$$

где Q – теплота, перешедшая от нагретого образца к рабочей жидкости калориметра;

m – масса образца;

T_K – температура образца 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 холодный 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. Она учитывалась при расчете. 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, имеющую сопротивление R , нагреваемую электрическим током I в течение времени τ . 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

$$c_p = \frac{I^2 R \tau}{m(T_2 - T_1)}.$$

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. В некоторых приборах для определения теплоемкости нагрев осуществляется непосредственным пропусканием электрического тока через образец. На этом принципе основан также импульсный метод, применяемый для сравнительно невысоких температур. Особенностью этого метода является очень малая продолжительность опыта ($1 \cdot 10^{-2} \div 1,5 \cdot 10^{-2}$ с), что достигается высокой скоростью нагрева образца ($1 \cdot 10^4 \div 1 \cdot 10^5$ К/с). Тепловые потери при этом малы и ими можно пренебречь. На исследуемый образец в виде тонкой проволоки диаметром $0,08 \div 0,3$ мм, длиной $50 \div 15$ мм подается короткий импульс постоянного тока. Величина тока и падение напряжения на образце регистрируются шлейфовым осциллографом. По кривым изменения тока и напряжения во времени, а также 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 определять теплоемкость при любой температуре во всем интервале нагрева.

2. 2. Теплопроводность металлов и сплавов

Под *теплопроводностью* металлов и сплавов понимают их способность передавать тепловую энергию от одной точки к другой, если между ними возникает разница температур. Выделим в металле (рис.2.2) объем в виде параллелепипеда с площадью поперечного сечения S . Две плоскости с такой площадью находятся на расстоянии l . Если в одном из сечении поддерживается температура t_1 , а в другом t_2 , причем $t_1 > t_2$, то поток тепла перемещается по направлению от t_1 к t_2 . В промежутке времени τ пройдет тем большее количество теплоты Q , чем меньше l , но больше площадь S , а также разность температур $t_1 - t_2$, и промежуток времени τ .

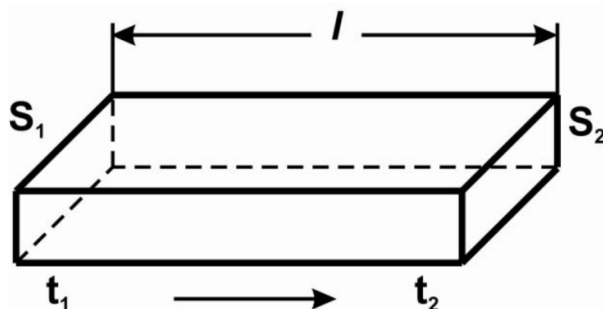


Рис. 2.2. Схема передачи тепла в объеме металла

Поэтому

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

В этой формуле коэффициент λ является константой, зависящей от природы материала. Эта величина называется *удельной теплопроводностью* и измеряется она количеством теплоты, которая проходит в теле через сечение в 1 см^2 длиной 1 см при разности температур в 1°C в течение 1 с . Теплопроводность λ зависит от температуры. В общем случае изменение средней теплопроводности при нагреве можно выразить формулой

$$\bar{\lambda}_t = \lambda_0 (1 + \alpha \Delta T),$$

где α – температурный коэффициент теплопроводности; эта величина во многих случаях имеет отрицательный знак, т.к. при нагреве теплопроводность понижается;

ΔT – интервал температур, в котором определяется средняя теплопроводность.

Истинная теплопроводность при данной температуре X (должна быть выражена дифференциальной формулой

$$\lambda_t = \left(\frac{Q}{S_\tau} \right) \left(\frac{dl}{dt} \right).$$

С физической точки зрения явление теплопроводности представляет собой перенос кинетической энергии. В металлах и сплавах перенос тепловой энергии в общем случае осуществляется двумя типами носителей: электронами проводимости и колебаниями кристаллической решетки (фонами).

Поэтому различают электронную (λ_ε) и решеточную (λ_p) составляющие

теплопроводности. Тогда $\lambda = a\lambda_{\text{э}} + b\lambda_{\text{р}}$. Надежное разделение полной теплопроводности металлов и сплавов на электронную и решеточную составляющие, т.е. определение значений a и b , возможно только экспериментальным путем. 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. 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 – более низкую. В процессе теплопроводности избыточная энергия электронов передается решетке в результате их столкновения с ионами. Величина, обратная теплопроводности, носит название *теплового сопротивления*. В отличие от температурной зависимости электросопротивления температурная зависимость величины $1/\lambda_{\text{э}}$ не является монотонной функцией при $T \ll \theta_{\text{д}}$ (температура Дебая). Величина $1/\lambda_{\text{э}}$ выражается функцией вида

$$\frac{1}{\lambda_{\text{э}}} = \left(\frac{\beta}{T}\right) + \alpha T^2,$$

где β и α – постоянные величины. Член β/T описывает тепловое сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на примесях и дефектах решетки; член αT^2 – рассеяние на атомах решетки. Совместное действие этих слагаемых приводит к появлению максимума на кривой температурной зависимости теплопроводности. При рассмотрении теплопроводности чистых металлов необходимо обратить внимание на то, что в ряду металлических элементов теплопроводность тем больше, чем больше электропроводность. Согласно правилу Видемана-Франца при комнатной температуре для различных металлов

$$\frac{\lambda}{\gamma} = \text{const},$$

где λ – теплопроводность;

γ – электропроводность.

Лоренц, исследуя это соотношение при различных температурах, нашел, что соотношение λ/γ , деленное на абсолютную температуру металла T , является величиной постоянной, т.е. $\lambda/\gamma T = L$. Эта постоянная величина называется числом Лоренца. Теоретически величина L определяется соотношением

$$L = \left(\frac{\pi^2}{3}\right)\left(\frac{k^2}{e^2}\right),$$

где k – постоянная Больцмана;

e – заряд электрона.

В правую часть этого выражения входят только универсальные константы, определяющие постоянную величину – число Лоренца. Постоянная L получается, когда $\lambda_z \gg \lambda_p$. Соотношения Видемана-Франца и Лоренца приблизительно верны только для сравнительно высоких температур выше 0°C . Однако это позволяет перенести общие закономерности, найденные для электропроводности, на явления теплопроводности, что качественно согласуется с экспериментальными данными. К тому же измерение теплопроводности гораздо сложнее и менее надежно, чем измерение электропроводности.

Теплопроводность металлов, как и электропроводность, меняется под действием внешнего магнитного поля. При этом возможно как увеличение, так и уменьшение теплопроводности. Абсолютное значение теплопроводности чувствительно к макронапряжениям, дефектам решетки материала образца, содержанию в нем примесей, пор, пустот, микротрещин и других макродефектов.

На основе общей аналогии между электро- и теплопроводностью можно сказать, что последняя будет изменяться при изменении химического состава и фазового состояния сплава в основном по тем же качественным закономерностям, что и электропроводность. Поэтому измерение теплопроводности 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.

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

При образовании гетерогенных смесей в бинарной системе теплопроводность λ 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 α и β . В этом случае теплопроводность каждого сплава, лежащего в гетерогенной области, можно найти по прямой линии, соединяющей значения λ_α и λ_β для твердых растворов и промежуточных фаз предельной концентрации. Специальный случай гетерогенных смесей представляет собой так называемые композиционные 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. Теплопроводность такого материала зависит от теплопроводности его составляющих (волокон и матрицы), геометрии расположения волокон (пластин), их размеров, расстояния между ними, объемной доли наполнителя, а также от направления теплового потока. В простейшем случае чередующихся параллельных пластин теплопроводность композиционного материала параллельно пластинам определяется по формуле

$$\lambda' = \lambda_m V_m + \lambda_n V_n,$$

где λ_m и λ_n – теплопроводности материалов матрицы и пластин соответственно;

V_m и V_n – объемные доли материалов матрицы и пластин соответственно.

При других видах армирования формулы для расчета теплопроводности композиционных материалов имеют более сложный вид. Предложенные формулы для расчета теплопроводности композиционных материалов получили экспериментальное подтверждение.

2. 3. Термическое расширение металлов и сплавов

Термическое расширение металлов и сплавов – это увеличение межатомных расстояний в кристаллической решетке при повышении температуры. Расширение вызвано увеличением энергии колеблющихся атомов. На рис. 2.3 приведена кривая полной энергии межатомного взаимодействия. Пусть горизонтальная прямая 1 изображает уровень энергии атомов в кристаллической решетке при комнатной температуре. Точки пересечения этой прямой с кривой энергии определяют крайние положения r_1 и r_2 , которые занимает атом в решетке при своих колебаниях. Средняя точка B прямой 1 определяет положение равновесия атома в решетке при данной температуре. При повышении температуры атом переходит на более высокий энергетический уровень, определяемый прямой 2. Длина прямой 2 больше,

чем длина прямой 1, что означает увеличение амплитуды колебаний атома. Ввиду асимметрии кривой энергии (это объясняется различной скоростью изменения сил отталкивания и притяжения между соседними атомами в кристаллической решетке) центр *C* прямой 2 смещен относительно центра *B* прямой 1 вправо.

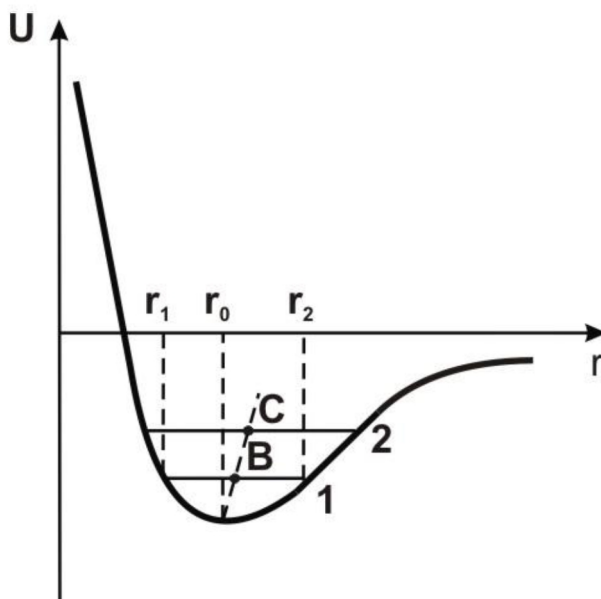


Рис. 2.3. График изменения полной энергии межатомного взаимодействия

Это означает смещение положения равновесия атома: межатомные расстояния увеличиваются, что и дает расширение металла или сплава при нагревании. Следовательно, причиной увеличения линейных размеров тела при нагревании является не рост амплитуды колебаний атомов, а увеличение межатомных расстояний, характеризующих положение равновесия.

Величина, характеризующая изменение единицы длины материала при нагреве его на один градус, называется коэффициентом *линейного расширения*. Она вычисляется по формуле

$$\bar{\alpha} = \left[\frac{(l_{T_1} - l_{T_2})}{T_1 - T_0} \right] \left(\frac{1}{l_{T_0}} \right),$$

где l_{T_1} и l_{T_0} – длины стержня при температурах T_1 и T_0 ;

$\bar{\alpha}$ – средний коэффициент линейного расширения.

При переходе к истинному коэффициенту расширения разности $T_1 - T_0$ и $l_{T_1} - l_{T_0}$ стремятся к нулю, а длина l_{T_0} к l_T (длина при температуре T). Истинный коэффициент

$$\alpha_T = \left(\frac{dl}{dT}\right)\left(\frac{1}{l_T}\right).$$

При наличии кривой $l = f(T)$ для данного материала значение α_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 обычно описывают с помощью степенного ряда

$$l = l_0[1 + \alpha\Delta T + \alpha'(\Delta T)^2 + \dots]$$

где $\alpha, \alpha' \dots$ – постоянные величины;

l_0 – исходная длина при температуре T_0 ;

$\Delta T = T_1 - T_0$.

Вклад электронной составляющей в термическое расширение может быть положительным или отрицательным в зависимости от изменения электронной теплоемкости при изменении объема. В области температур преобладания электронной теплоемкости отрицательный электронный вклад в расширение может оказаться так велик, что полный коэффициент термического расширения также окажется отрицательным, как это происходит, например, при низких температурах в случае $\alpha = U$, для таких металлов, как лантан с нормальной проводимостью, β -плутоний и др. Электронный вклад в тепловое расширение определен лишь для чистых металлов.

Увеличению расстояния между атомами при термическом расширении препятствует сила связи. Можно полагать, что чем больше энергия связи между атомами металла, тем меньше его коэффициент термического расширения. Энергию связи между атомами металла можно рассчитать, зная теплоту сублимации ΔH_C .

Имеем

$$W = \left(\frac{2}{z}\right)\Delta H_C,$$

где z – наивысшее координационное число для металла.

Такое предположение подтверждается экспериментами.

Термическое расширение кристаллов анизотропно. Объемный коэффициент расширения

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3,$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – коэффициенты линейного расширения вдоль главных осей.

Для кубических кристаллов $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ и $\beta = 3\alpha$. Коэффициенты расширения обычно характеризуются различной температурной зависимостью. Они могут быть как положительными, так и отрицательными. Пределы объемного расширения в твердом состоянии определяются критерием Линдемана, согласно которому при температуре плавления среднее смещение атома из положения равновесия составляет определенную долю межатомного расстояния. Этот критерий дает зависимость

$$\alpha T_s = \hat{C},$$

где $\hat{C}$ – постоянная для большинства металлов с кубической и гексагональной решетками, колеблется от 0,06 до 0,076;

α – коэффициент линейного расширения;

T_s – температура плавления.

Деформация металлов, вызывающая искажение кристаллической решетки и усиливающая вследствие этого ангармоническую составляющую колебаний, увеличивает коэффициент термического расширения. В условиях упругой деформации коэффициент расширения

$$\alpha = \alpha_0(1 + A\varepsilon),$$

где ε – относительное удлинение при упругой деформации;

α_0 – коэффициент термического расширения при $\varepsilon = 0$;

A – постоянная, связанная с упругими константами материала величина, которой изменяется для сравнительно тугоплавких металлов от 1,3 (Pd) до 2,3 (Co).

Закономерности изменения коэффициента термического расширения для сплавов носят очень сложный характер. Например, у меди уменьшается при растворении в ней никеля и золота и возрастает при растворении цинка. Некоторые сплавы могут совсем не менять коэффициент термического расширения в определенном диапазоне температур. Наряду с этим установлено, что коэффициенты линейного расширения двухфазных сплавов с эвтектической структурой (Pb-Sn, Pb-Cd, Bi-Sn и др.) могут быть с большой точностью найдены по правилу смешения.

Откуда

$$\alpha = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2$$

где α – средний коэффициент расширения сплава: α_1 и α_2 – коэффициенты расширения фаз, составляющих эвтектику;

V_1 и V_2 – объемные доли фаз.

В представленном виде правило смешения дает хорошие результаты при вычислении коэффициентов расширения гетерогенных структур,

составляющие которых имеют близкие упругие свойства. Если нормальные модули упругости фаз E_1 и E_2 заметно отличаются, то упругое взаимодействие между фазами может вызвать отрицательное отклонение экспериментальных значений α , вычисленных по формуле $\alpha = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2$. Для такого случая правило смещения должно быть преобразовано к виду

$$\alpha = \frac{\alpha_1 V_1 E_1 + \alpha_2 V_2 E_2}{V_1 E_1 + V_2 E_2}.$$

Чаще всего коэффициенты термического расширения сплавов определяются экспериментально.

3. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Эффект Зеебека заключается в том, что если взять две проволоки A и B из различных металлов или сплавов и соединить их концы (рис. 3.1), а затем места контактов нагреть до различных температур T_1 и T_2 , то в контуре появится электродвижущая сила и потечет термоэлектрический ток (на рисунке показан стрелками). Направление термотока зависит от природы соприкасающихся металлов. Цепь из двух различных проводников называется термопарой. Соединение проводников, имеющее более высокую температуру, называется горячим спаем, а более низкую – холодным спаем. Наглядную, хотя и грубую картину возникновения термонапряжения, можно получить с помощью модели потенциальной «ямы» (рис. 3.2), учитывая незначительную температурную зависимость уровня Ферми ξ у металлов. В общем случае разность $\xi_1 - \xi_2$ для металлов 1 и 2 будет зависеть от температуры. Соответственно будет различным напряжение Вольты на контактах 1 – 2 и 2 – 1 (рис. 3.1), находящихся при различной температуре, и между ними возникнет разность напряжений, зависящая от температуры. Знак термоэлектродвижущей силы (ТЭДС) определяется следующим образом: если в термопаре AB (рис. 3.1) ток течет в горячем спае от A к B , то ТЭДС металла B по отношению к металлу A положительна. Зависимость электродвижущей силы E термопары от температуры выражается следующей формулой:

$$E = aT + bT^3 + cT^3,$$

где E – ЭДС мкВ;

T – температура, °С;

a, b, c – постоянные, характеризующие физическую природу металлов, образующих термопару.

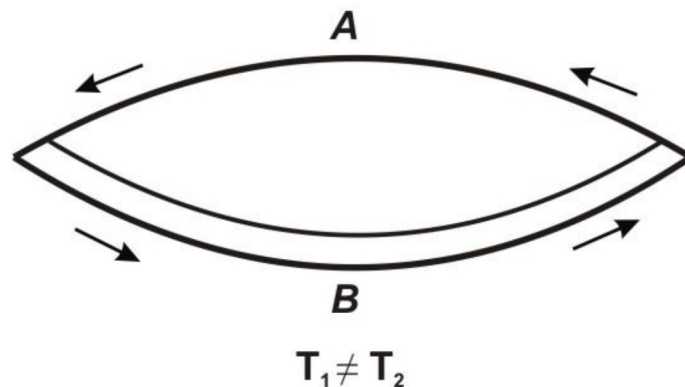


Рис. 3.1. Схема возникновения ТЭДС в цепи из двух проводников

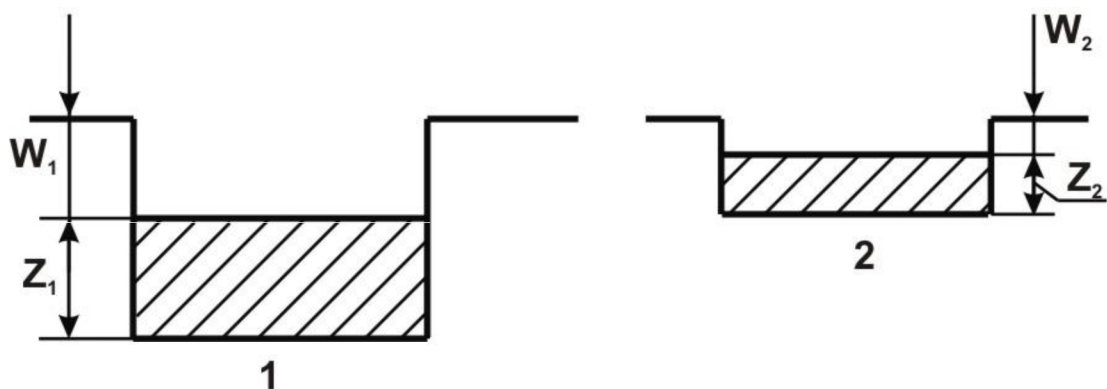


Рис. 3.2. Модель потенциальной «ямы»

Эта температурная зависимость нарушается в точках Кюри и Нееля. При температурах аллотропических превращений и плавления величина E также изменяется скачкообразно. Если термопарный контур состоит из нескольких металлов, то величина E может быть подсчитана простым суммированием (правило аддитивности). При пользовании правилом аддитивности для подсчета ТЭДС в сложных контурах, состоящих из нескольких металлов, необходимо учитывать не только ее модуль в каждой паре, но и знак, т.е. направление тока. Сказанное иллюстрируется рис. 3.3. Пусть имеется сложная цепь Pt, Cu, Fe, в которой контакты Pt-Cu и Cu-Fe нагреты до 100°C , а контакт Pt-Fe (холодный спай), замкнутый через милливольтметр, находится при 0°C . Зная электродвижущую силу двух пар $E_{\text{Cu-Fe}}$ и $E_{\text{Pt-Cu}}$ при 100°C , можно подсчитать

$$E_{\text{Pt-Cu-Fe}} = E_{\text{Pt-Cu}} + E_{\text{Cu-Fe}}.$$

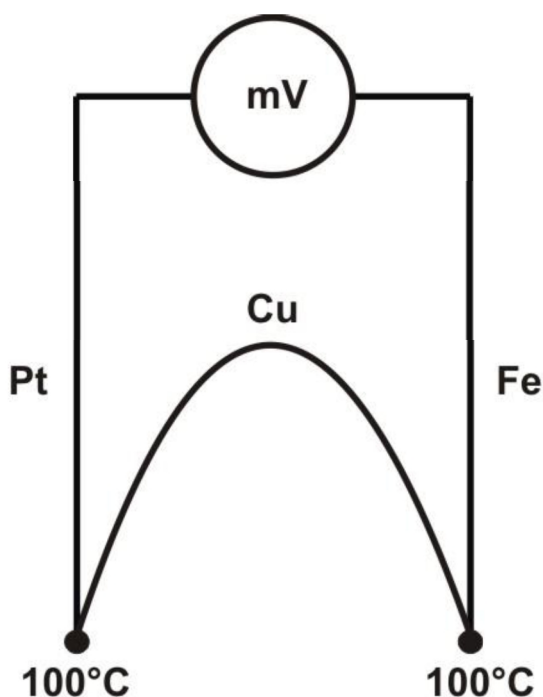


Рис. 3.3. Термопарный контур из нескольких металлов

Эффект Пельтье (обратный эффекту Зеебека) заключается в том, что если пропускать в течение нескольких секунд ток J через контакт двух металлов A и B , то контакте выделится или поглотится (в зависимости от направления тока) теплота Q . Тепловой эффект Пельтье никогда не может быть получен в чистом виде, он всегда прибавляется к джоулевой теплоте (пропорциональной $i^2 r$) или вычитается из нее. Пользуясь тем, что джоулево тепло не зависит направления тока, можно измерить теплоту Пельтье при пропускании тока сначала в одном направлении, потом противоположном. В обоих случаях необходимо измерить количество выделяющейся теплоты. Разность выделившихся теплоты равна удвоенной теплоте Пельтье. Теплота Пельтье при заданной температуре зависит от физической природы соприкасающихся металлов и количества электричества, прошедшего через их спай. Поэтому

$$Q = \Pi_{AB} q = \Pi_{AB} J \tau ,$$

где Π_{AB} – константа, зависящая от природы соприкасающихся проводников и от температуры. Теплота Пельтье подчиняет правилу аддитивности.

Третий, так называемый *эффект Томсона*, в отличие от первых двух относится не к термопаре в целом, а к каждому ее проводнику, между двумя точками, которого поддерживается постоянная разность температур ΔT . Если через этот проводник пропускать ток, то в течение времени между этими точками в зависимости направления тока выделится или поглотится теплота

$$Q = SI\Delta T = Sq\Delta T ,$$

где S – коэффициент Томсона, константа, зависящая физической природы металла проводника. Тепловой эффект Томсона, так же как эффект Пельтье, экспериментально может быть отделен от джоулевой теплоты, выделяющейся при пропускании тока.

В контуре (рис. 3.1) AB с различными температурами спаев T_1 и T_2 возникают все три эффекта одновременно.

Ниже (рис. 3.4.) приводится схема установки, которая может быть применена для измерения малых ТЭДС. Особенностью этой установки является то, что элементы цепи G_1 и G_2 измерения ΔE изготовлены из того же материала, что и образец P . Образец P и элементы цепи G_1 и G_2 запрессованы в медные блоки с температурами T_1 и T_2 , от которых они изолированы слюдяной фольгой. Теплота к одному из блоков подводится с помощью нагревателя A . Разность температур $\Delta T = T_1 - T_2$, измеряется дифференциальной термопарой. Разность потенциалов ΔE измеряется прибором. Все холодные концы помещены в термостат B и находятся при температуре $T_0 = 0^\circ\text{C}$.

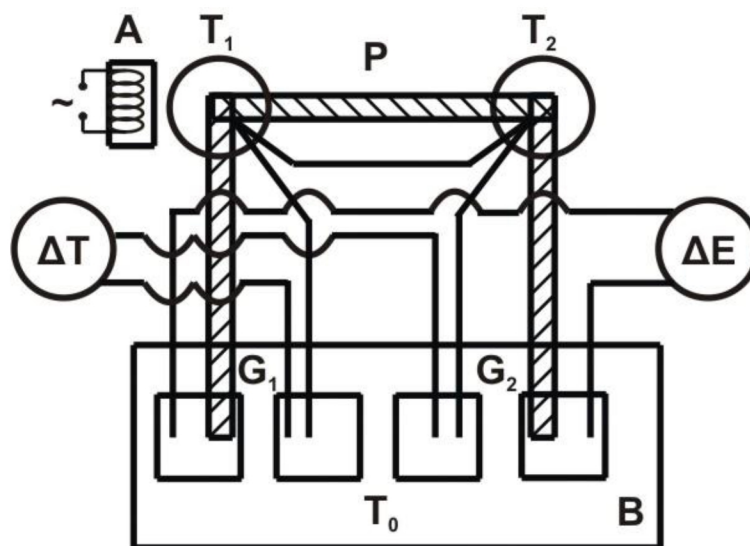


Рис. 3.4. Схема установки для измерения малых термоэлектродвижущих сил

Такая схема установки удобна при изучении влияния различных технологических процессов (термообработка, пластическая деформация) на ТЭДС сплавов и металлов. Если сравнивать ТЭДС изучаемого материала в различных его структурных состояниях по отношению к элементам G_1 и G_2 сделанным из того же материала, что и P , то фактически определяется абсолютное изменение ТЭДС при изменении структуры изучаемого сплава. При таком выборе материала элементов цепи G_1 и G_2 по существу используется как бы дифференциальная методика с применением в качестве эталона проволоки из того же сплава, что и образец. Разумеется, G_1 и G_2 должны быть взяты в каком-либо определенном стабильном состоянии, например, в состоянии отжига (полного распада).

Методика измерения ТЭДС широко используется в металловедении при исследовании структурных и фазовых превращений металлов и сплавов. Например, при изучении диаграмм состояния сплавов известно, что если при определенном составе появляется химическое соединение, то ему соответствует скачкообразное изменение (возрастание или падение) ТЭДС. Упорядочение твердых растворов также приводит к изменению ТЭДС: Значение ТЭДС гетерогенной смеси лежит между значениями этой величины для фаз, составляющих сплав. Она зависит от расположения и формы кристаллов. Если электропроводности фаз близки, то зависимость ТЭДС от их объемной концентрации почти линейна. При образовании химических соединений полупроводникового характера, т.е. при усилении ковалентной связи, ТЭДС значительно возрастает. ТЭДС термопары, состоящей из наклепанного и отожженного металла, возрастает со степенью наклепа. Метод ТЭДС используется при исследовании углеродистой стали после отжига и в процессе отпуска после закалки. За распадом мартенсита на стадии, когда степень его тетрагональности очень мала, по мимо рентгенографического метода, можно проследить методом ТЭДС. Другими методами дальнейший распад не улавливается. Резкое же повышение ТЭДС

при закалке стальной проволоки по сравнению с отожженным состоянием объясняется переходом углерода при закалке в твердый раствор.

4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

4. 1. Классификация веществ по уровню магнитных свойств

При внесении проводника в магнитное поле напряженностью H_0 внутри проводника возникает магнитное поле, которое характеризует намагниченность материала J , причем можно написать

$$J = H_0 + H'$$

где H' – величина отклика в проводнике на воздействие внешнего магнитного поля.

В зависимости от знака и величины H' , которые определяются строением электронных оболочек атома, металлы делятся на три класса: диа-, пара-, и ферромагнетики. На рис. 4.1 приведены зависимости $J = f(H_0)$ для представителей каждого класса.

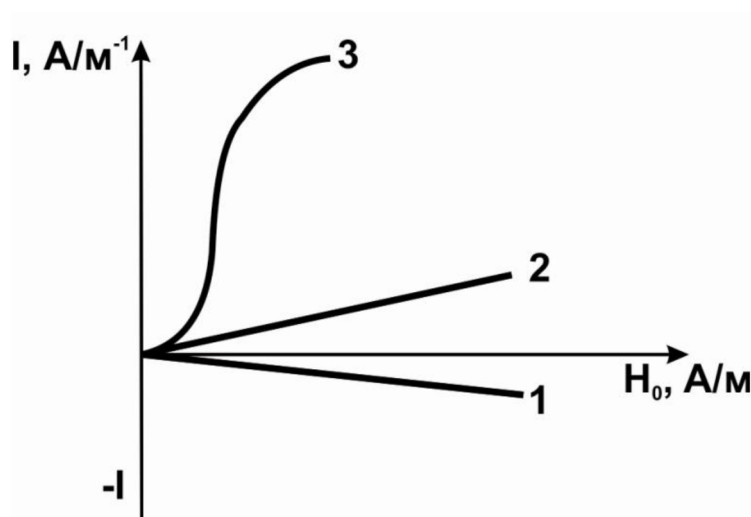


Рис. 4.1. Зависимость намагниченности проводника от напряженности внешнего магнитного поля: 1 – диамагнетик; 2 – парамагнетик; 3 – ферромагнетик

Как видно из рисунка, величина H' в случае диамагнетика отрицательна, для парамагнетика – положительна и выше по абсолютной величине в сравнении с диамагнетиком, а в ферромагнетике зависимость $J = f(H_0)$ нелинейна: напряженность $(H_0 + H')$ внутреннего магнитного поля может быть на порядок больше величины внешнего. Для представителей двух первых классов справедлива зависимость

$$J = \chi H_0,$$

где χ – магнитная восприимчивость.

В диамагнетиках величина χ отрицательна, т.е. проводник с диамагнитными свойствами стремится выйти из внешнего магнитного поля. Величина χ не зависит от температуры. Парамагнетики втягиваются в магнитное поле, ибо их магнитная восприимчивость положительна. Для парамагнетиков величина χ зависит от температуры T по соотношению

$$\chi \approx 1/T,$$

т.е. с ростом температуры их магнитная восприимчивость понижается. Намагниченность ферромагнетиков в технике чаще называют *магнитной индукцией* (B), подчеркивая этим способность ферромагнетиков создавать внутреннее магнитное поле намного большее, причем в слабых (с низкой напряженностью H_0) полях, чем парамагнетики. Количественно такая способность характеризуется не постоянной величиной χ , а магнитной проницаемостью μ , зависимость которой от напряженности внешнего магнитного поля является довольно сложной (с наличием максимума). Поэтому для ферромагнитных веществ (в системе СГСМ) следует писать

$$B = \mu H.$$

Что касается температурной зависимости величин B и μ , то из курса «Металлография» известно о превращении ферромагнетиков при нагреве в парамагнетики (точка Кюри). Таким образом, для упомянутых трех классов веществ можно дать более простую классификацию по уровню магнитных свойств: первые два класса относятся к слабомагнитным материалам, а третий к сильномагнитным.

Здесь следует назвать еще две группы материалов, относящихся к сильномагнитным – это антиферро- и ферримагнетики. Хотя антиферромагнетики относятся к сильномагнитным материалам, по поведению в магнитном поле они близки к парамагнетикам. Магнитное поведение ферримагнетиков аналогично ферромагнетикам.

4. 2. Классификация веществ по величине и направлению магнитного момента атомов

Чтобы понять, почему антиферромагнетики относятся к сильномагнитным материалам вопреки аналогичному поведению парамагнетиков в магнитном поле, следует иметь в виду, что слабомагнитные вещества (диа- и парамагнетики) относятся к магнитно неупорядоченным, а сильномагнитные – к магнитно упорядоченным. При этом критерием магнитного упорядочения является направление магнитных моментов атомов в металлах сплавах или магнитных моментов подрешеток в ионных кристаллах.

В общем случае магнитным моментом магнита является векторная величина

$$p = ml ,$$

где m – магнитный заряд в каждом полюсе магнита;

l – расстояние между полюсами.

Намагниченность J вещества связана с магнитным моментом соотношением

$$J = \frac{p}{V} ,$$

где V – объем магнита.

Поскольку любой движущийся электрический заряд создает в пространстве магнитное поле, то нетрудно представить, что подобное поле возникает и вокруг движущегося внутри атома электрона, образуя элементарный магнитный момент относительно собственной оси вращения (спиновой магнитный момент) и центра орбиты (орбитальный магнитный момент). В первом приближении магнитный момент атома соответствует сумме магнитных моментов (по величине и направлению) всех z электронов. Будет ли значимой величина магнитного момента атома, зависит от строения электронных оболочек.

Атомы диамагнетиков не имеют собственного магнитного момента. Это означает, что, во-первых, магнитные моменты локализованных, т.е. находящихся на орбитах электронов скомпенсированы и, во-вторых, диамагнитная восприимчивость ионного остова или ионной подрешетки по абсолютной величине больше парамагнитной восприимчивости свободных электронов. Если речь идет об ионных кристаллах – диамагнетиках, это означает, что обе подрешетки (положительных и отрицательных ионов) также не имеют собственного магнитного момента. Парамагнитные тела характеризуются наличием магнитного момента атома или подрешеток. Он обусловлен нескомпенсированностью магнитных моментов некоторых электронов – локализованных или свободных. Парамагнитные вещества являются магнитно неупорядоченными в отличие от сильномагнитных материалов. Хаотическое расположение магнитных моментов в парамагнетиках связано с тепловыми колебаниями ионов в узлах кристаллической решетки элемента или узлах подрешетки более сложного вещества. Эти колебания вносят хаос в ориентацию элементарных магнитных моментов в каждый момент времени. При отсутствии внешнего магнитного поля результирующая составляющая суммы магнитных моментов атомов равна нулю. При внесении парамагнетика в магнитное поле магнитные моменты атомов начинают ориентироваться так, что результирующая

составляющая становится не равной нулю, чем объясняется его слабое втягивание в это поле.

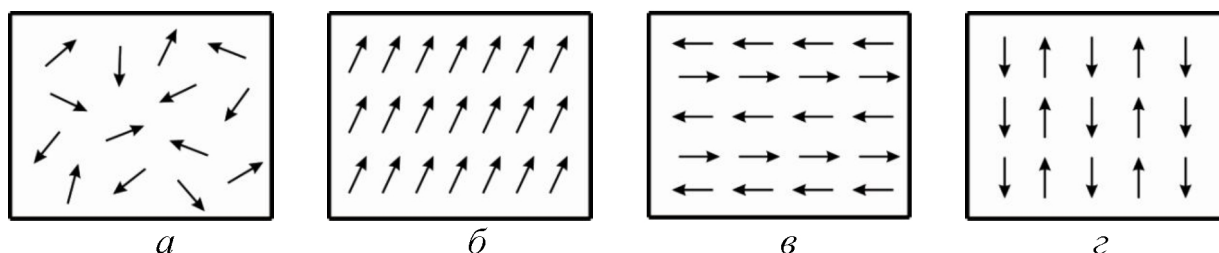


Рис. 4.2. Расположение магнитных моментов частиц во внешнем магнитном поле: *а* – диа- и парамагнетика; *б* – ферромагнетика; *в* – ферримагнетика; *г* – антиферромагнетика

Расположение магнитных моментов атомов в веществах, которые ими располагают, показано во внешнем поле на рис. 4.2. Из него видно, что ферро-, антиферро- и ферримагнитные вещества являются магнитоупорядоченными. Отличие антиферромагнитных тел от ферро- и ферримагнетиков по поведению в магнитном поле определяется тем, что собственные магнитные моменты двух подрешеток равны по величине и противоположны по направлению. В ферримагнетике результирующий магнитный момент двух подрешеток отличен от нуля.

Таким образом, из пяти классов веществ, отличающихся по магнитным свойствам, лишь один класс – диамагнетики не имеет собственного магнитного момента атома или подрешетки.

4. 3. Диамагнетизм

Отсутствие собственного магнитного момента в диамагнетике объясняется завершенностью электронных оболочек атома, когда магнитные моменты всех электронов скомпенсированы, так что результирующий момент атома равен нулю. Сказанное иллюстрируется рис. 4.3, на котором показано вращение двух электронов в противоположных направлениях. Орбиты лежат в одной плоскости имеют один и тот же радиус. Каждый электрон обладает одинаковым по абсолютной величине магнитным моментом $\vec{p}$. Результирующий магнитный момент двух электронов равен нулю, т.е. моменты скомпенсированы. При наложении внешнего магнитного поля напряженность в общем случае не будет совпадать по направлению с моментами $\vec{p}$. Вследствие электромагнитной индукции величина каждого из скомпенсированных в отсутствие поля моментов электрона изменится. Оказывается, что наложение внешнего поля, напряженность которого составляет с величиной $\vec{p}$ угол, не равный нулю или 180° , влияет на положение орбит, не вызывая изменения в их радиусе. Оси $\vec{p}$, орбит начинают прецессировать, относительно $\vec{H}$, как ось волчка относительно

вертикали при вращении на горизонтальной плоскости. В результате прецессии (рис. 4.4) появляется дополнительный орбитальный момент

$$|\bar{p} + \Delta\bar{p}| - |\bar{p} - \Delta\bar{p}| = 2\Delta\bar{p},$$

равный по величине и противоположный вектору $\bar{H}$ по направлению. Для простоты на рисунке изображен случай $\bar{H}$. Таким образом, при наложении внешнего поля во всех веществах появляется отрицательная диамагнитная восприимчивость, которая способствует выталкиванию вещества из этого поля и не зависит от температуры T . В материалах с собственным магнитным моментом атома или подрешетки вклад диамагнетизма может быть мал по сравнению с парамагнитным или иными магнитными эффектами, уровень которых, наряду с другими факторами определяется и величиной kT (k – постоянная Больцмана), но тем не менее он всегда присутствует, что придает диамагнетизму универсальный характер.

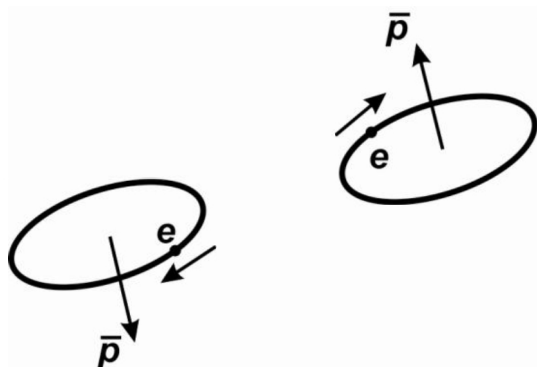


Рис. 4.3. Схема магнитных моментов электронов в диамагнетике при отсутствии внешнего магнитного поля

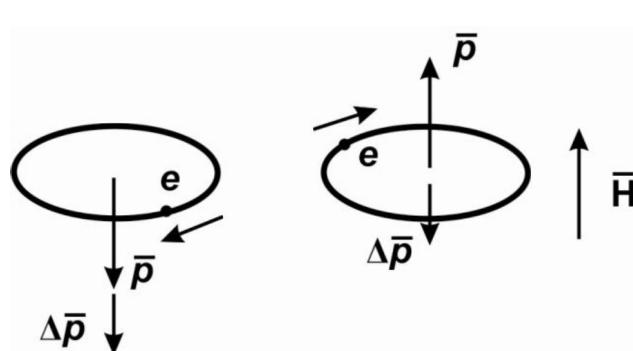


Рис. 4.4. Схема магнитных моментов электронов в диамагнетике во внешнем магнитном поле

Типичным примером диамагнитных веществ являются благородные или инертные газы – He , Ne , Ar , Kr , Xe и Rn , атомы которых состоят из завершенных электронных оболочек. Диамагнитным является и любой элемент, ионизированный настолько, что электронная оболочка его атома по строению такая же, как у атома инертного газа. Так, ионы Na^+ и Ca^{2+} , как и ион Cl^- – диамагнитны. Иначе говоря, подрешетки натрия, кальция и хлора в кристаллах хлоридов не имеют собственного магнитного момента. В то же время натрий и кальций как металлы парамагнитны. Это означает, что по абсолютной величине диамагнитная восприимчивость ионного остова (кристаллической решетки) названных металлов меньше парамагнитной восприимчивости свободных (валентных) электронов. Для других металлов (диамагнетиков Ag , Au , Be , Zn , Cd , Hg , Bi и т.д.) между диамагнитной восприимчивостью ионной решетки и парамагнитной восприимчивостью

коллективизированных электронов наблюдается обратное соотношение.

Диамагнетизм веществ определяется преимущественно магнитной восприимчивостью решетки, т.к. вклад свободных электронов весьма мал. Магнетизм свободных электронов может быть оценен по квантомеханической теории и считается спиновым магнетизмом. Каждый спин имеет свой магнитный момент, который при взаимодействии с внешним полем обнаруживает парамагнитную восприимчивость. Вместе с тем возникает также индуцированный момент, направленный против поля, т.е. диамагнитная восприимчивость. Величина последней, теоретически оценивается по выражению

$$\chi_D = \frac{-N\mu_0\mu_B^2}{3\varepsilon},$$

где N – число Авогадро;

μ_0 – магнитная постоянная, равная проницаемости вакуума;

μ_B – магнетон Бора, принятый за атомную единицу магнитного момента;

ε – в грубом приближении максимально возможная энергия электрона в электронном газе.

Для парамагнитной восприимчивости электронного газа справедливо уравнение

$$\chi_P = \frac{N\mu_0\mu_B^2}{\varepsilon},$$

Из сравнения двух вышеприведенных формул следует, что парамагнитная восприимчивость свободных электронов по абсолютной величине втрое больше их диамагнитной восприимчивости. Важно еще и то, что обе величины не зависят от температуры.

4. 4. Парамагнетизм

Парамагнетики состоят из частиц, обладающих собственным магнитным моментом, однако из-за отсутствия магнитного упорядочения относятся к слабомагнитным телам: несмотря на положительную восприимчивость, уровень которой определяется температурой, их намагниченность не достигает насыщения с ростом напряженности внешнего магнитного поля.

Парамагнетизм наиболее сильно выражен в так называемых переходных d -металлах, атомы которых имеют незаполненные электронами внутренние d -уровни. К таким металлам относятся V , Ti , Mo , Pd , платиноиды и др. Их парамагнитная восприимчивость на порядок величины больше, чем у щелочных и щелочноземельных металлов (Na , Ca). Это объясняется не

только большим вкладом в общий парамагнетизм магнитных свободных электронов, но и их величиной у локализованных электронов, т.е. орбитальных, находящихся, например, на тех же d -орбитах. Парамагнитная восприимчивость локализованных электронов в первом приближении оценивается соотношением

$$\chi_{\Pi} = \frac{N\mu_0\mu_B^2}{3kT} = \frac{c}{T},$$

которое называется *законом Кюри*.

Если сравнить выражения $\chi_{\Pi} = \frac{N\mu_0\mu_B^2}{\varepsilon}$ и $\chi_{\Pi} = \frac{N\mu_0\mu_B^2}{3kT} = \frac{c}{T}$ с учетом того, что $\varepsilon \gg kT$, то можно сделать вывод о значительно большей парамагнитной восприимчивости локализованных электронов по сравнению со свободными.

Явление суперпарамагнетизма. При этом явлении вещество, состоящее из диа- и ферромагнитных компонентов, проявляет свойства парамагнетика. Примером суперпарамагнетика могут служить медные сплавы, легированные, как правило, ферромагнитными элементами. После старения сплавов их структура такова, что размер ферромагнитных частиц в диамагнитной матрице составляет $1 \div 10$ нм, и такие частицы являются однодоменными. *Домен* – это область самопроизвольного намагничивания ферромагнетиков. Во внешнем магнитном поле сплавы с такой структурой ведут себя как парамагнетики. Поэтому, пользуясь методами исследования парамагнетиков, можно определить размеры частиц, выделяющихся при старении подобных сплавов, если частицы однодоменные.

Основное отличие суперпарамагнетика от парамагнетика состоит в том, что в первом при наложении внешнего магнитного поля изменяется ориентация только магнитных моментов частиц, кристаллографическая же их ориентация сохраняется; в парамагнетике – изменяется как ориентация магнитных моментов, так и пространственная ориентация самих частиц.

4. 5. Ферромагнетизм и магнитные свойства ферромагнетиков

Явление ферромагнетизма имеет большое научное и практическое значение. Ферромагнитные металлы и сплавы обладают уникальными физическими свойствами, изучение которых позволяет развивать представления о строении атома, разрабатывать новые методы измерения физических величин и неразрушающие способы контроля качества изделий, создавая новые материалы и расширять возможности их применения. В настоящее время ферромагнетики применяют в качестве сердечников трансформаторов, магнитопроводов слаботочной техники, в ячейках памяти ЭВМ, термомагнитных реле, магнитострикционных датчиках, постоянных

магнитах и т.п.

К ферромагнитным материалам относятся *Fe*, *Co*, *Ni*, т.е. *3d*-металлы, и так называемые «редкие земли», лантаноиды, у которых не заполнена *4f*-оболочка электронов, а также сплавы указанных элементов. Ферромагнетики характеризуются не только постоянным магнитным моментом атомов, но и магнитным упорядочением, т.е. одинаковой параллельной направленностью магнитных моментов в доменах. Наличие собственного магнитного момента атомов в переходных металлах объясняется, как уже было отмечено, незавершенностью внутренних *3d* и *4f*-оболочек, вследствие чего образуются нескомпенсированные спиновые и орбитальные моменты электронов. Магнитное упорядочение в ферромагнетиках создается благодаря параллельному выстраиванию спин – орбитальных моментов. При этом в *3d*-металлах преобладает обменное взаимодействие спиновых, а в *4f*-элементах – орбитальных моментов.

Расположение магнитных моментов электронов в сильномагнитных телах определяется величиной обменного интеграла, который характеризует энергию обменного взаимодействия двух магнитных частиц. Величина обменного интеграла зависит от отношения a/r , где a – период кристаллической решетки; r – радиус незаполненной электронной оболочки. При значении $a/r < 3$ магнитное упорядочение соответствует антиферромагнетикам, которыми являются, например, *Cr* и *Mn*, соседи *Fe* по периодической системе элементов. При значении $a/r > 3$ наблюдается ферромагнетизм.

Наилучшие представления о магнитных свойствах ферромагнетиков дает кривая намагничивания, приведенная на рис. 4.5.

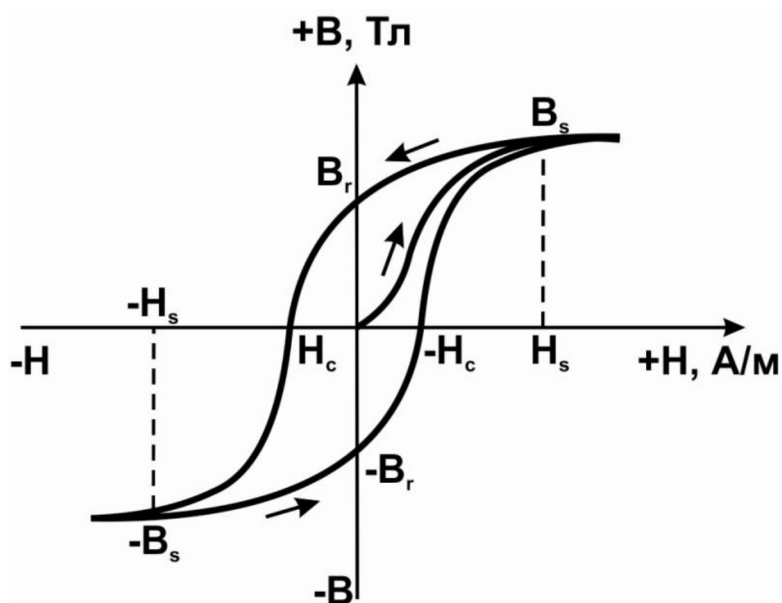


Рис. 4.5. Кривая намагничивания ферромагнетика

Перед снятием или построением зависимости $B=f(H)$ образец должен быть размагничен, т.е. в нем нужно снять возможную остаточную индукцию,

т.к. процесс намагничивания характеризуется необратимостью и основная или первоначальная кривая идет из начала координат до точки B_s . Величина B_s является одним из важных свойств ферромагнетика и называется *индукцией насыщения*. Дальнейшее увеличение поля сверх H_s приводит к росту индукции по линейному закону $J = \chi H_0$, свойственному парамагнетикам. Рост индукции при $H > H_s$ связывают с парапроцессом. При уменьшении внешнего магнитного поля индукция изменяется по кривой $B_s B_r$. Величина B_r соответствующая $H=0$, называется остаточной магнитной индукцией и тоже является важным параметром магнитного материала. Чем ближе к единице находится соотношение B_r/B_s , тем более магнитно-мягким является материал. Для снятия величины B_r нужно приложить $H = -H_c$. Величина напряженности магнитного поля, требуемая для снятия остаточной магнитной индукции, называется *коэрцитивной силой*. Направление напряженности магнитного поля становится противоположным первоначальному. Чем выше величина H_c , тем более магнитно-твердым проявляет себя ферромагнетик. Увеличивая по абсолютной величине напряженность, достигают точки $-B_s$, левее которой происходит парапроцесс. Изменение напряженности от $-H_s$ до $+H_s$ вызывает изменение индукции по кривой $-B_s -B_r -H_c = B_s$. Таким образом, при перемагничивании материала образуется замкнутая кривая, называемая петлей гистерезиса. Площадь петли также является характеристикой ферромагнитного материала: величина площади петли пропорциональна энергии, затрачиваемой на перемагничивание за один цикл. Эта характеристика особенно важна у материала, предназначенного в качестве магнитопровода для работы в переменном поле, когда число циклов стремится к бесконечности.

Существенными свойствами ферромагнетика являются также величины магнитной проницаемости – начальной и максимальной. Как следует из зависимости (рис. 4.6), величина μ в отличие от слабомагнитных веществ не постоянна. Она связана с напряженностью внешнего поля сложной зависимостью. Начальная проницаемость соответствует нулевой напряженности, максимальная – напряженности H_m . Чем больше значения μ_0 и μ_m , а также ниже величина H_m , тем мягче является магнитный материал. При температуре ниже точки Кюри, т.е. при $T < \theta_c$, ферромагнетики состоят из доменов, намагниченных до насыщения. Если намагниченность ферромагнитного кристалла равна нулю, это означает, что векторы намагниченности насыщения доменов, из которых состоит кристалл, скомпенсированы и векторная сумма равна нулю. Размеры доменов и их относительное расположение называют *доменной структурой*. Размеры доменов в каждом ферромагнетике устанавливаются самопроизвольно в соответствии с термодинамическим принципом устойчивости системы и с минимумом свободной энергии, а также могут изменяться в пределах от 1 до 100 нм ($10 \div 1000 \text{ \AA}$). При охлаждении тела с переходом через точку Кюри изменяется его объем. Последний может, как увеличиваться (Fe), так и уменьшаться (Ni). Это определяется величиной обменного интеграла. В

любом случае происходит изменение линейных размеров тела, которое называется *магнитострикцией парапроцесса*, т.е. $\lambda_n = \Delta l / l$, где l –наибольший размер тела.

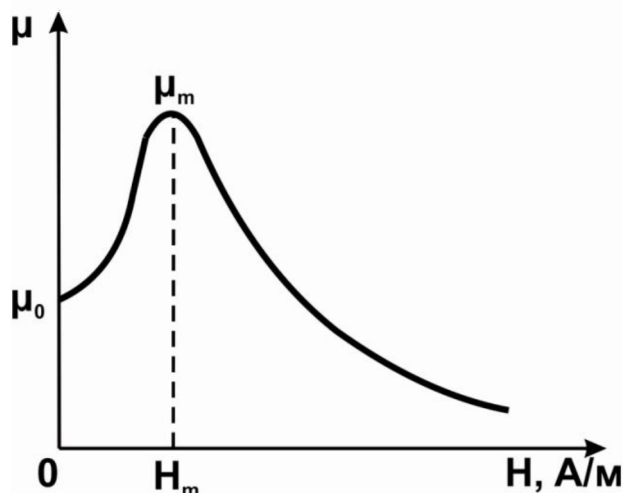


Рис. 4.6. График зависимости магнитной проницаемости ферромагнетика от напряженности внешнего магнитного поля

Менее существенное изменение размеров ферромагнетика происходит и при его намагничивании, когда T постоянна и ниже θ_C . Это явление названо *магнитострикцией* технического намагничивания, которую обозначают λ . Очевидно, что максимальное изменение размеров, связанное с этим видом магнитострикции, соответствует магнитному насыщению и обозначается λ_S . Порядок величины λ_S равняется $1 \cdot 10^{-5}$.

Такие свойства ферромагнетиков, как B_S , θ_C , λ являются структурно нечувствительными. Свойства B_r , μ , χ , H_c чувствительны к структуре.

4. 6. Методы измерения магнитных свойств

В настоящее время разработано большое количество аппаратуры и методов, позволяющих исследовать магнитные свойства ферро-, пара- и диамагнитных веществ в различных внешних условиях (постоянных и переменных полях различной частоты, при определенной температуре) с различной степенью точности для образцов разной формы и габаритов. В данном пособии рассмотрено два метода: один относится к слабомагнитным, второй – к ферромагнитным материалам.

4. 6. 1. Измерение пара- и диамагнитной восприимчивостей

Магнитная восприимчивость слабомагнитных веществ определяется по силе, с которой испытуемый образец втягивается (парамагнетик) или выталкивается (диамагнетик) из неоднородного магнитного поля. Такое поле создается в межполюсном зазоре электромагнита со скошенными, как

показано на рис. 4.7, полюсами. В направлении x такого поля существует градиент напряженности dH/dx , величину которого можно рассчитать, зная размеры симметричных сердечников 2, силу тока (по амперметру), регулируемую реостатом 7, и число витков на них. Силу, действующую на образец, находят по выражению

$$F = \frac{\chi V H dH}{dx},$$

где V – объем образца.

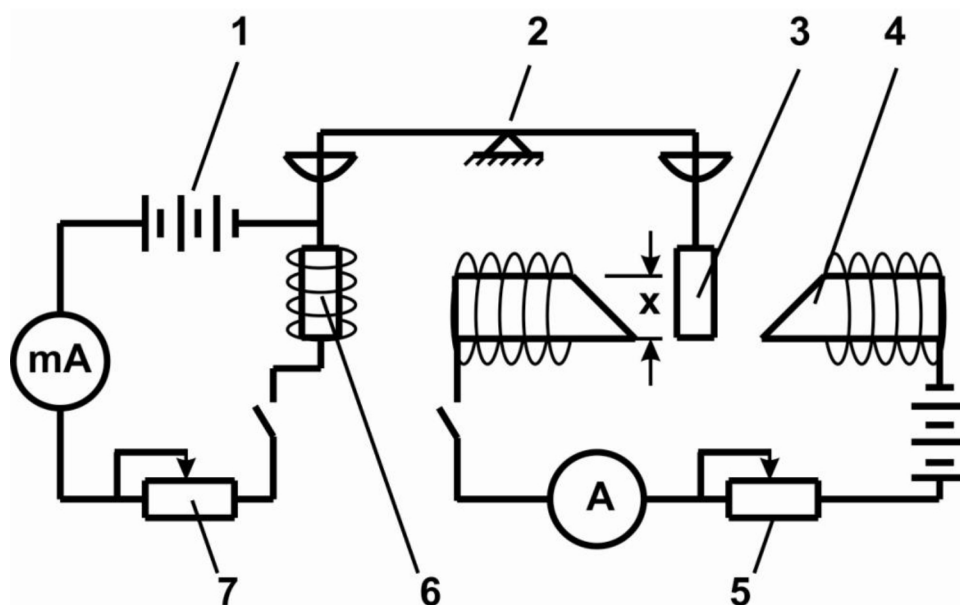


Рис. 4.7. Схема установки для определения диа- и парамагнитных, свойств веществ: 1 – источник питания электромагнита весов; 2 – опора электромагнита; 3 – испытуемый образец; 4 – скошенные наконечники постоянного электромагнита; 5 – переменное сопротивление в цепи постоянного электромагнита; 6 – сердечник электромагнита весов; 7 – переменное сопротивление в цепи электромагнита весов

Образец 1, находящийся в межполюсном зазоре электромагнита 2, подвешен к правой чаше аналитических весов, опора 3 которых закреплена неподвижно. К другой чаше подвешен ферромагнитный сердечник 4. Он находится внутри индукционной катушки, входящей в цепь источника питания 5 с миллиамперметром и изменяемым сопротивлением 6. Регулируя силу тока в индукционной катушке, изменяют вес сердечника 4 в зависимости от того, с какой силой втягивается или выталкивается образец 1 из неоднородного поля, и добиваются равновесия чаш. Силу F находят по изменению веса ферромагнитного сердечника, а по ней величину χ .

При исследовании влияния температуры на магнитные свойства слабомагнитных веществ в зазор между сердечниками 2 помещают

нагревательное устройство, детали которого должны быть изготовлены также из слабомагнитных материалов во избежание воздействия искажающих помех на результаты измерения.

Изложенный метод используют для исследования фазовых и аллотропических превращений, температурной зависимости магнитной восприимчивости и влияния на нее наклепа и плавления. На рис. 4.8 в координатах $(t; 1/\chi)$ показано изменение парамагнитной восприимчивости железа. Как видно из него, при температурах 910 и 1400°C парамагнитная восприимчивость резко меняется, что является следствием аллотропических превращений $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \delta$. Железо в γ -модификации имеет структуру аустенит, а следовательно более низкую восприимчивость, чем α и δ -модификации. Участки зависимости $1/\chi = f(t)$ этих модификаций лежат на одной прямой, что свидетельствует об их физической идентичности, т.к. они имеют объемноцентрированную кубическую решетку (ОЦК).

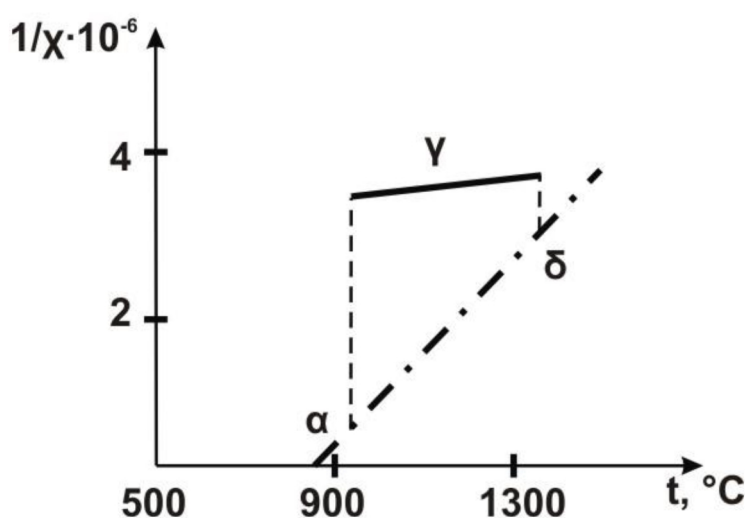


Рис. 4.8. График изменения парамагнитной восприимчивости железа

Пластическая деформация способствует уменьшению диамагнетизма. Так, при высоких степенях пластической деформации диамагнитная медь превращается в парамагнетик. После отжига медь вновь обретает диамагнитные свойства.

4.6.2. Баллистический метод измерения магнитных свойств

Баллистическим методом (ГОСТ 12119-86) осуществляется стандартный контроль магнитных свойств ферромагнитных материалов в постоянном магнитном поле, в частности, многих марок электротехнической стали (легированной кремнием) и высокопроницаемых магнитно-мягких сплавов на основе системы $Fe-Ni$ (пермаллоев, ГОСТ 10160-82).

Метод основан на явлении электромагнитной индукции и заключается в следующем. На кольцевом образце испытуемого материала рис. 4.9 имеются две обмотки: первичная 7, расположенная по всей длине окружности, и

вторичная 2, находящаяся на части ее длины. Первичная обмотка подключена к источнику постоянного тока, вторичная – к баллистическому зеркальному гальванометру (БГ). Такой гальванометр обладает большим моментом инерции или большим периодом колебаний (10÷20 с).

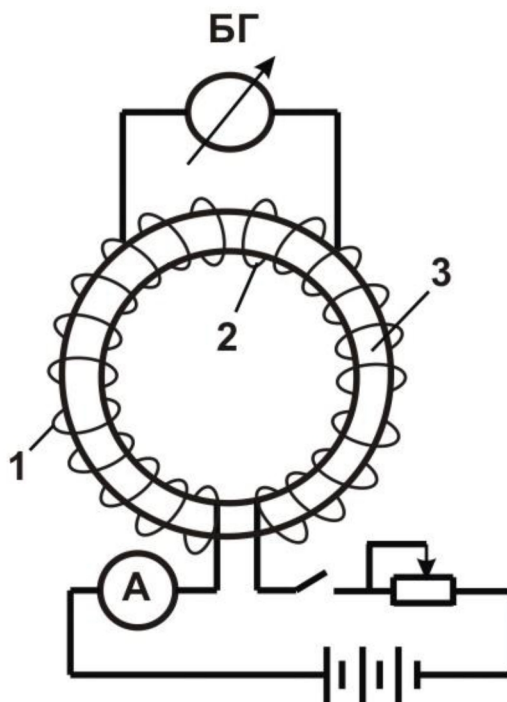


Рис. 4.9. Схема установки для определения ферромагнитных свойств веществ

Электродвижущая сила в обмотке 2 возникает лишь в том случае, когда в первичной цепи сила тока J не будет оставаться постоянной – она должна либо возрастать, либо убывать. Электродвижущая сила и сопутствующий ей ток J во вторичной цепи изменяются в течение некоторого времени τ , пока в первичной обмотке не установится постоянное значение силы тока. Следовательно, гальванометр измеряет не силу J , а количество электричества Q , прошедшее через него за время τ .

Имеем

$$Q = \int_0^{\tau} J d\tau.$$

Для решения интеграла нужно знать зависимость $J = f(\tau)$. Чтобы этого избежать, подвижная система гальванометра изготовлена таким образом, что ее отклонение от нулевого положения пропорционально,

$$Q = c_B \alpha,$$

где α – измеряемые по углу отклонения светового пятна на линейке показания гальванометра;

c_B – коэффициент пропорциональности, численно равный количеству электричества в кулонах, прошедшему через гальванометр и вызвавшему единичное отклонение ($\alpha = 1$) подвижной системы.

Величина c_B называется *баллистической постоянной*.

Величина индукции B пропорциональная, в свою очередь, количеству электричества, рассчитывается по выражению

$$B = \left(\frac{c_B r}{S n_2} \right) \alpha,$$

где r – сопротивление во вторичной обмотке;

n_2 – число витков во вторичной обмотке;

S – площадь поперечного сечения кольцевого образца.

Напряженность магнитного поля определяется по формуле

$$H = \frac{n_1 J}{l},$$

где n_1 – число витков в первичной, намагничивающей обмотке;

l – длина средней окружности образца.

Для измерения величины J в первичную цепь нужно ввести амперметр с переменным сопротивлением для регулирования тока.

Основное достоинство баллистического метода состоит в получении полей низкой напряженности, что необходимо для снятия кривой намагничивания и петли гистерезиса магнито-мягких материалов, у которых индукция насыщения соответствует низким значениям H . Помимо основной кривой намагничивания и петли гистерезиса баллистический метод позволяет также определить величины B_s , B_r , H_c , μ_0 и μ_m .

По результатам измерений указанных магнитных свойств можно не только контролировать качество изделий из ферромагнетиков, получаемых после ряда операций уже разработанной технологии, но и исследовать фазовые и структурные превращения, воздействие пластической деформации и других видов обработки на магнитные свойства ферромагнитных материалов. Результаты измерений баллистическим методом позволяют наряду со сказанным совершенствовать режимы известных технологических процессов и разрабатывать новые приемы и способы получения материалов с требуемыми физическими свойствами.