

Материаловедение. Технология конструкционных материалов

Кристаллическое строение материалов и сплавов.

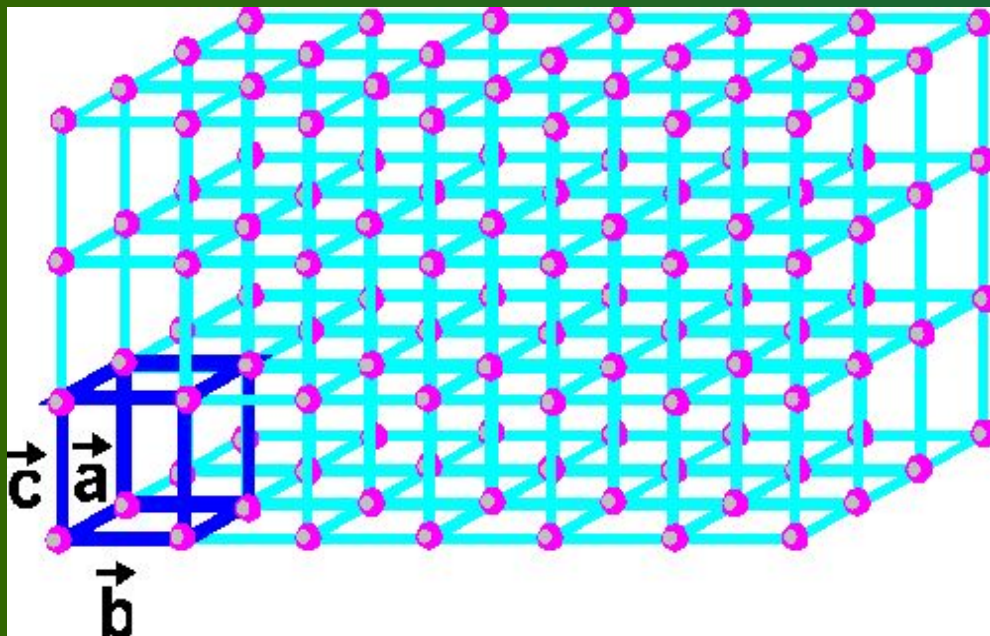
Все металлы и многие неметаллические материалы, затвердевающие в нормальных условиях, представляют собой кристаллические вещества, то есть укладка атомов в них характеризуется определенным порядком – периодичностью, как по различным направлениям, так и по различным плоскостям. Этот порядок определяется понятием кристаллическая решетка.

Типы межатомных связей в кристаллах:

- **Молекулярная связь** – отдельные молекулы, связанные между собой силами Ван-дер-Ваальса. Связь не имеет направленного характера.
- **Ковалентная связь** – жестко связывает каждый атом с другим за счет обменного взаимодействия двух обобществленных электронов с противоположными спинами. Связь направленная.
- **Ионная связь** - результат электростатического взаимодействия между разноименно заряженными ионами.
- **Металлическая связь** – взаимодействие закономерно расположенных положительно заряженных ионов, окруженных свободными электронами (электронный газ). Связь не направленная. Связь определяет особенности физико-механических свойств металлов.

Металлы — один из классов конструкционных материалов, характеризующийся набором металлических свойств:

- «металлический блеск» (хорошая отражательная способность);
- повышенная способность пластического деформирования;
- высокая тепло- и электропроводность
- термоэлектронная эмиссия;
- Положительный температурный коэффициент электросопротивления.



Кристаллическая решетка это воображаемая пространственная решетка, в узлах которой располагаются частицы, образующие твердое тело.

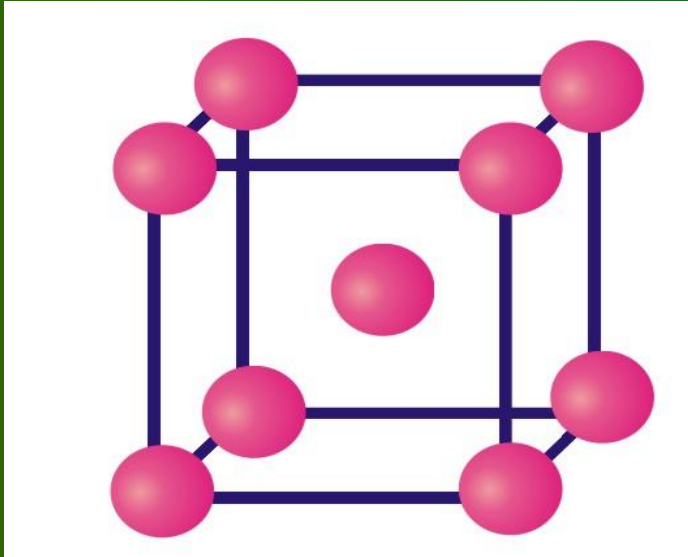
Элементарная ячейка — элемент объема из минимального числа атомов, многократным переносом которого в пространстве можно построить весь кристалл.

Элементарная ячейка характеризует особенности строения кристалла. Основными параметрами кристалла являются размеры ребер элементарной ячейки. a , b , c — периоды решетки — расстояния между центрами ближайших атомов.

Кристаллическая решетка характеризуется **энергией** образования кристалла из газообразных ионов, атомов или других частиц, находящихся в узлах решетки. От величины энергии решетки зависят **температура плавления, модуль упругости, прочность, твердость.**

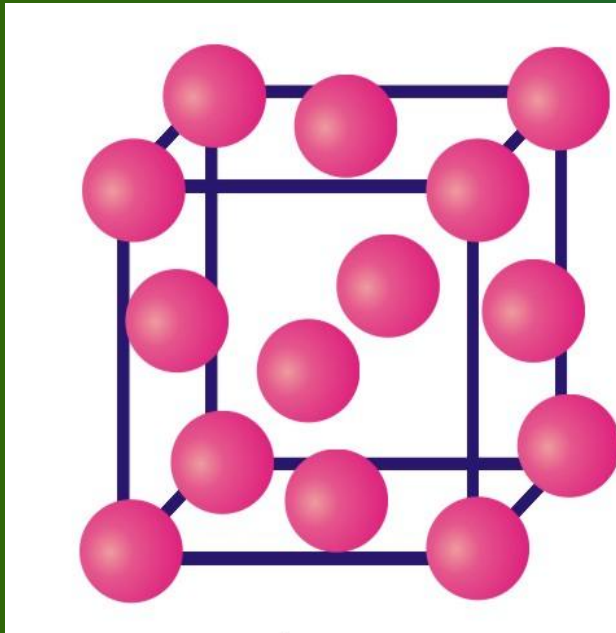
К характеристикам решетки относятся также следующие величины:

координационное число Z , показывающее количество атомов, находящихся на наиболее близком и равном расстоянии от любого выбранного атома в решетке;
базис решетки N (плотность упаковки) – число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку решетки;
коэффициент заполнения (компактности) решетки η , определяющийся отношением объема, занятого атомами (ионами), ко всему объему решетки.



Кубическая решетка:
 объемно-
 центрированная, ОЦК
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

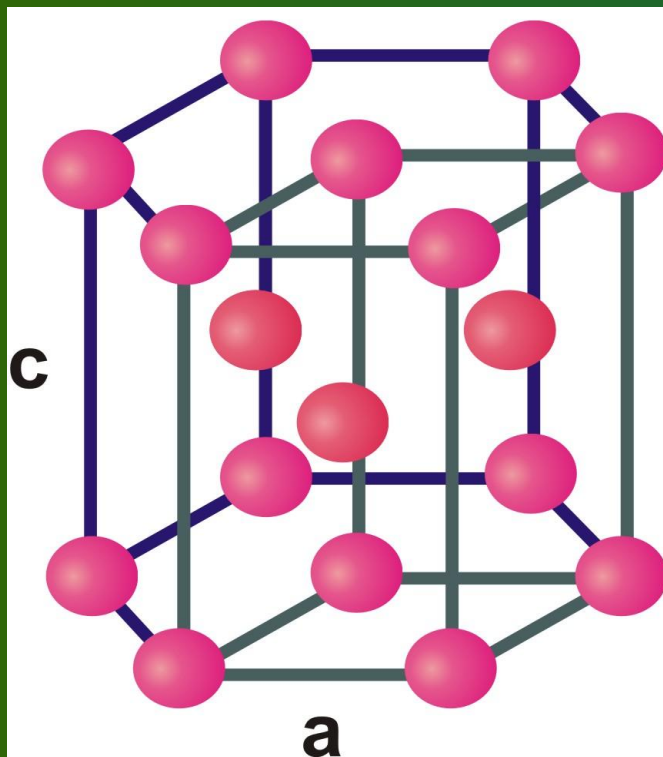
Решетку **ОЦК** имеют металлы: Ва, Вe_β,
 Са_β, Cr, Cs, Eu, Fe_{α(δ)}, Gd_β, Ho_β, К, Li_α,
 Mn_{α(δ)}, Мо, Na, Nb, Np_γ, Pr_β, Rb, Sc_β,
 Sm_β, Sr_γ, Та, Th_β, Ti_β, V, W, Yb, Yb_β, Zr_β и
 др.



Кубическая решетка:
гранецентрированная,
ГЦК

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Решетка **ГЦК** у металлов: As, Ag, Al, Am_β, Au, Ca_α, Ce, Co_β, Cu, Fe_γ, Ir, Mn_γ, Ni, Pb, Pd, Rh, Pt, Sc_α, Sr_α, Th_α, Yb_α и др.

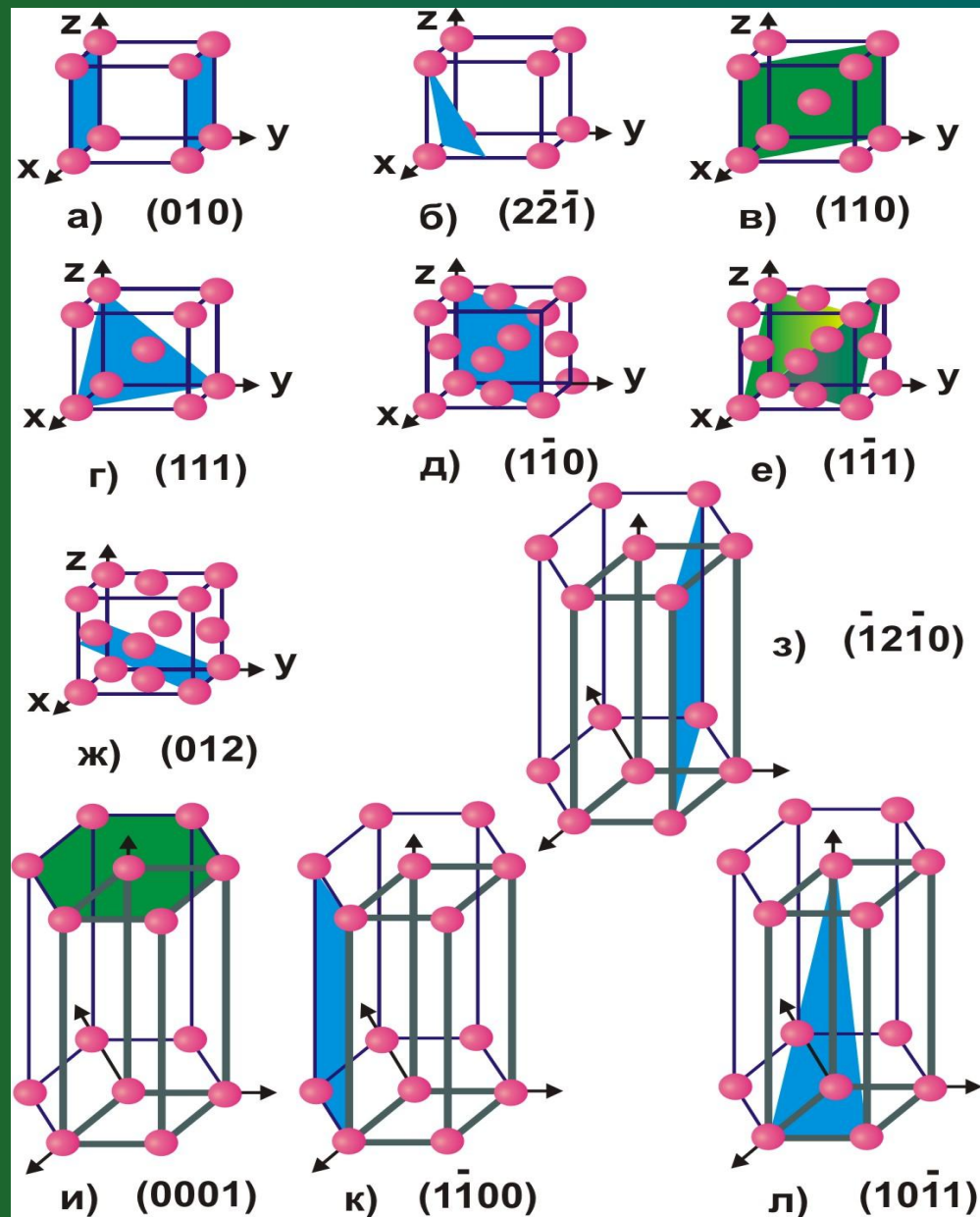


Гексагональная решетка:
 плотноупакованная (ГПУ).
 $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$.

ГПУ-решетку имеют металлы: $\text{Am}_\alpha, \text{Be}_\alpha, \text{Ca}_\beta,$
 $\text{Cd}, \text{Co}_\alpha, \text{Gd}_\alpha, \text{Hf}_\alpha, \text{Ho}_\alpha, \text{Li}_\beta, \text{Lu}_\alpha, \text{Mg}, \text{Os}, \text{Pr}_\alpha,$
 $\text{Re}, \text{Ru}, \text{Sr}_\beta, \text{Ti}_\alpha, \text{Zn}, \text{Zr}_\alpha, \text{Y}_\alpha$ и др.

В кристаллических телах атомы правильно располагаются в пространстве, причем по разным направлениям расстояния между атомами неодинаковы, что предопределяет существенные различия в силах взаимодействия между ними и разные свойства.

Зависимость свойств от направления называется анизотропией.



Дефекты в кристаллах

Классы дефектов:

1. точечные (нуль-мерные) дефекты;
2. линейные (одномерные) дефекты;
3. поверхностные (двумерные) дефекты;
4. объемные (трехмерные) дефекты.

1. Точечные дефекты

- *вакансии* (вакантные узлы кристаллической решетки), или *дефекты Шоттки*;
- *междоузельные атомы* (атом основного вещества, перемещенный из узла в позицию между узлами), или *дефекты Френкеля*;
- *чужеродные атомы внедрения*;
- *чужеродные атомы замещения* (сочетание примесей и вакансий).

1.1. Неравновесные и равновесные дефекты

- Вакансии и междоузельные атомы появляются в кристалле при любой температуре выше $T = 0$ К из-за тепловых колебаний атомов (*тепловые или равновесные дефекты*).
- В результате облучения или других внешних воздействий (радиация, пластическая деформация и др.) могут возникать *неравновесные точечные дефекты*.
- При отклонении от стехиометрического состава могут возникать *стехиометрические дефекты*.
- В ионных и ковалентных кристаллах точечные дефекты электрически активны и могут служить *донорами* или *акцепторами электронов*, что создает в кристалле определенный *тип проводимости*.

1.2. Вакансии (дефекты Шоттки)

- Вакансия образуется за счет *диффузии*.
- Образование междоузельного атома в плотноупакованных структурах требует значительно больше энергии, чем образование вакансии, поэтому *в металлах основными точечными дефектами являются вакансии*.
- Вакансии могут быть двойными, тройными и образовывать группы.

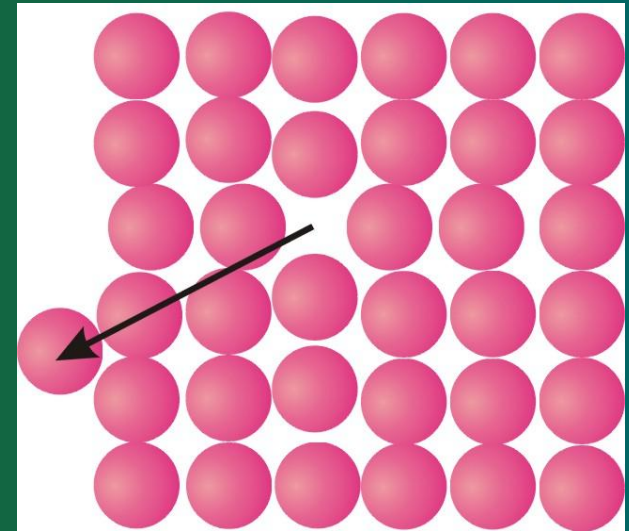


Рис. Образование вакансии

1.3. Дефекты Френкеля

- Дефекты по Френкелю (рис.) образуются парами: вакансия + междоузельный атом, когда какой-либо атом в результате *флуктуаций* приобретает кинетическую энергию выше средней.

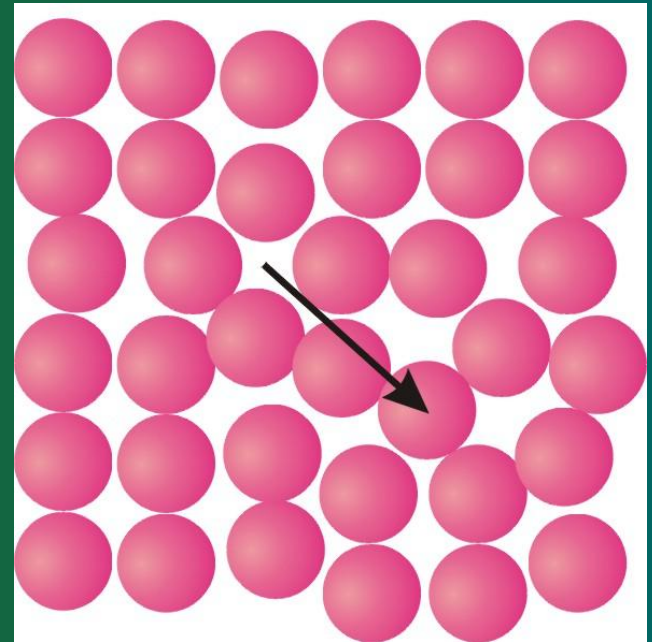


Рис. Образование вакансии и междоузельного атома

1.4. Чужеродные атомы внедрения

- Примесные атомы внедрения (рис.) возникают в процессе кристаллизации или диффузии примеси с поверхности.

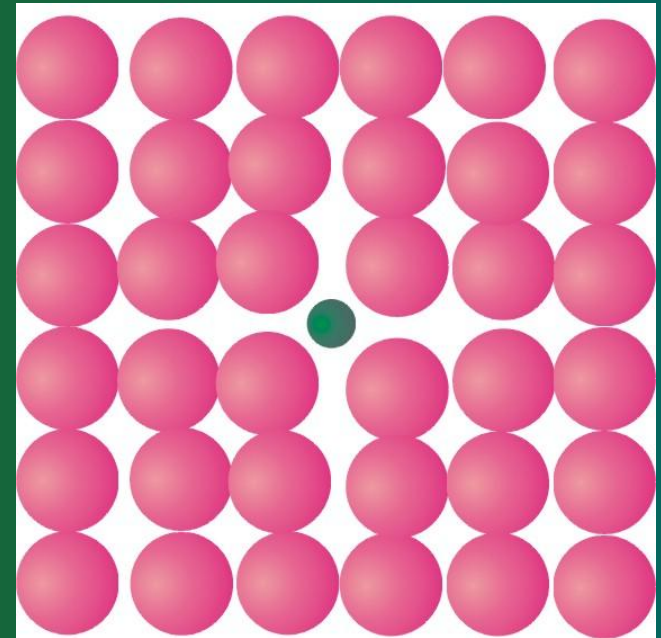


Рис. Примесный атом внедрения

1.5. Чужеродные атомы замещения

- Примесные атомы замещения (рис.), представляют собой сумму двух дефектов: вакансии и атома примеси.
- Такой дефект может образоваться при захвате примеси в процессе кристаллизации или при совместной диффузии вакансии и атома примеси.

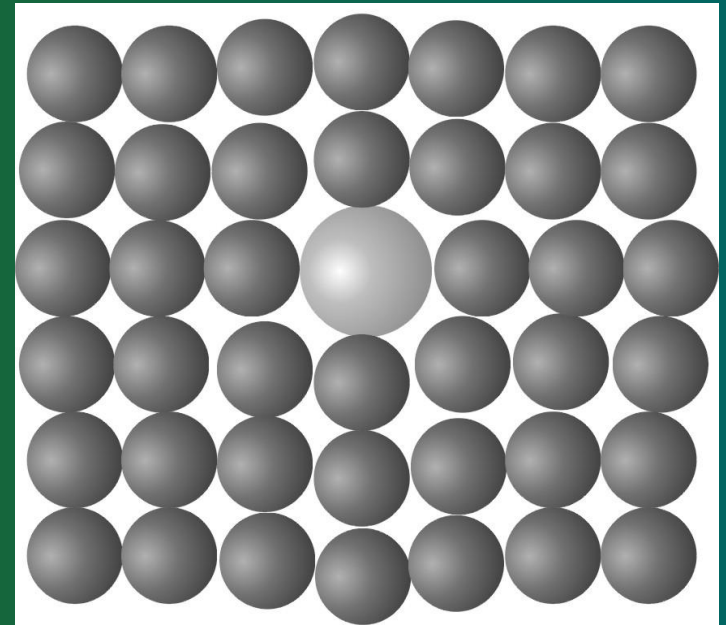


Рис. Примесный атом замещения

2. Линейные дефекты

- краевые дислокации;
- винтовые дислокации;
- смешанные дислокации;
- микротрещины;
- ряды вакансий и междоузельных атомов.

2.1. Краевая дислокация

- **Краевая дислокация** представляет собой локализованное искажение кристаллической решетки, вызванное наличием в ней лишней атомной полуплоскости (**экстраплоскости**). Если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют **положительной** и обозначают \perp , и наоборот – если в нижней.
- В краевой дислокации **линия дислокации** OO' , отделяющая неподвижную область от сдвинутой, перпендикулярна вектору сдвига τ и вектору Бюргерса b .

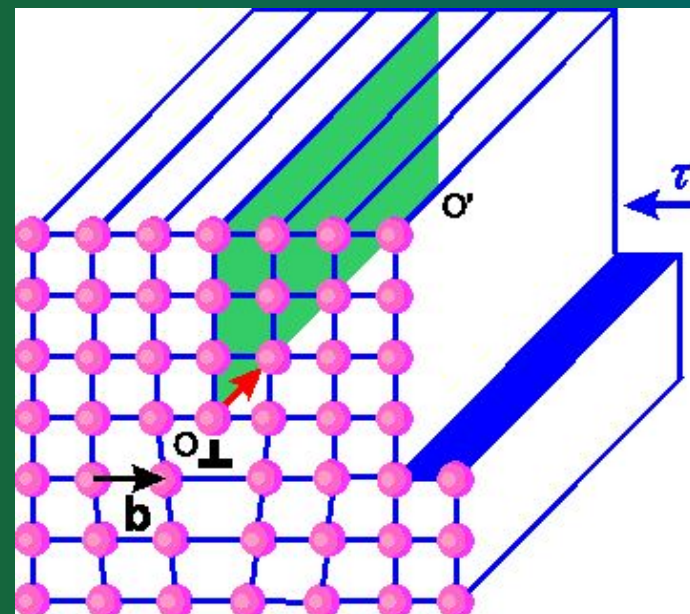


Рис. Краевая дислокация
Экстраплоскость выделена зеленым цветом, а плоскость скольжения – синим.

2.2. Винтовая дислокация

- При образовании *винтовой дислокации* (рис.), линия дислокации (красная) параллельна вектору сдвига τ . Если представить кристалл состоящим из одной атомной плоскости, то винтовая дислокация будет подобна винтовой лестнице. Если винтовая дислокация образована по часовой стрелке, то ее называют *правой*, а если против часовой стрелки – *левой*.

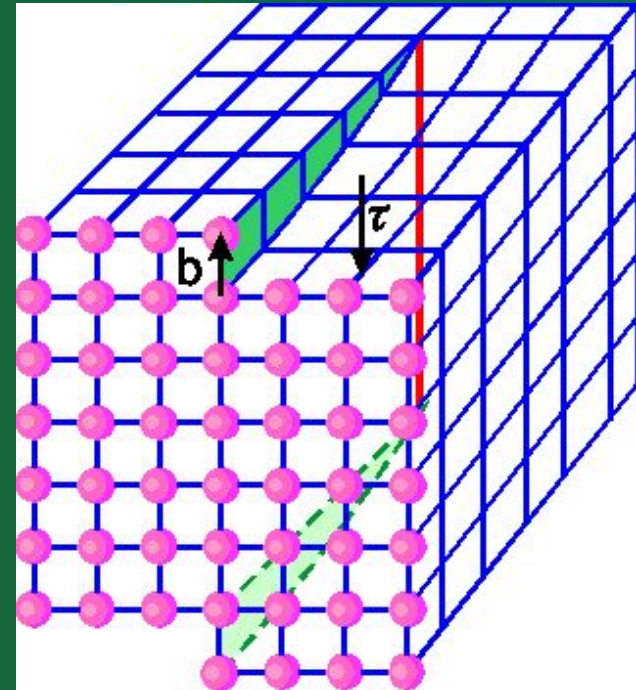


Рис. 6. Винтовая дислокация
 b – вектор Бюргерса;
экстраплоскость показана
зеленым цветом.

2.3. Вектор Бюргерса

- Энергия искажения кристаллической решетки – одна из важнейших характеристик дислокации любого типа. Критерием этого искажения служит *вектор Бюргерса*, который получается, если обойти замкнутый контур в идеальном кристалле, а затем повторить его в реальном, заключив дислокацию внутри контура. Вектор, необходимый для замыкания такого контура в реальном кристалле, и называется *вектором Бюргерса*.
- Вектор Бюргерса для контура, замыкающегося вокруг нескольких дислокаций, равен сумме векторов Бюргерса отдельных дислокаций. Вектор Бюргерса краевой дислокации перпендикулярен ее линии, а для винтовой дислокации – параллелен.

2.4. Смешанная дислокация

- Между предельными типами краевой и винтовой дислокации возможны любые промежуточные, в которых линия дислокации не обязательно прямая: она может представлять собой плоскую или пространственную кривую.
- Например, в случае смешанной дислокации можно рассмотреть перемещение лишь части атомов в плоскости скольжения (рис.).

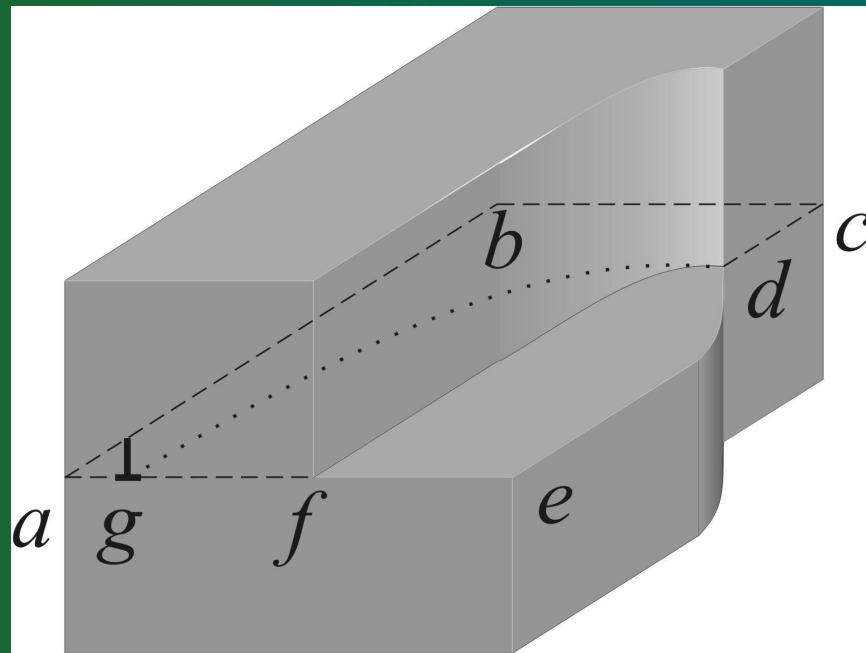


Рис. 7. Смешанная дислокация $abcdef$ – плоскость скольжения (сдвига); gd – линия дислокации

2.5. Образование дислокаций

- Дислокации появляются при кристаллизации и деформации кристалла, например, за счет сдвига или схлопывания вакансионных полостей. Дислокационные линии не обрываются внутри кристалла, они выходят на его поверхность, заканчиваются на других дислокациях или образуют замкнутые *дислокационные петли*. Дислокации, как и другие дефекты, участвуют в *фазовых превращениях, рекристаллизации*, служат готовыми центрами при выпадении второй фазы из *твердого раствора*.
- Как и другие дефекты, дислокации изменяют физико-химические и механические свойства кристалла.

3. Поверхностные дефекты

- границы между зернами (*большеугольные*);
- границы между *субзернами* (*малоугольные*);
- *дефекты упаковки*;
- *границы двойников и доменов*;
- *антифазные границы*;
- **поверхность кристалла.**

3.1. Большеугловые границы

- Поликристалл состоит из большого числа зерен с различными ориентированными кристаллическими решетками.
- *Межзеренные границы* (МЗГ) называют *большеугловыми*, так как кристаллографические направления в соседних зернах образуют углы, достигающие десятков градусов.
- *Большеугловые границы* представляют собой переходный слой шириной 1÷5 нм. В нем нарушена правильность расположения атомов, имеются скопления дислокаций, повышена концентрация примесей.

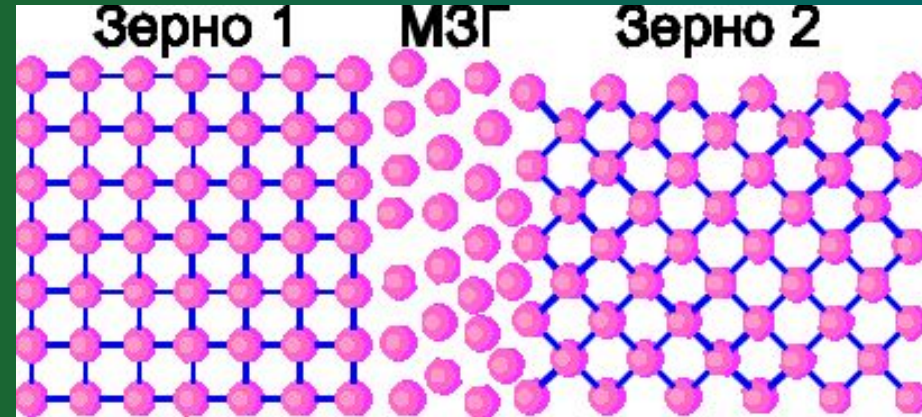


Рис. 8. Большеугловая граница

3.2. Малоугловые границы

- Каждое зерно состоит из отдельных *субзерен*, образующих *субструктуру*.
- Субзерна разориентированы относительно друг друга от нескольких долей до единиц градусов ($< 5^\circ$) – так возникают *малоугловые границы*, состоящие из совокупности дислокаций (рис.).

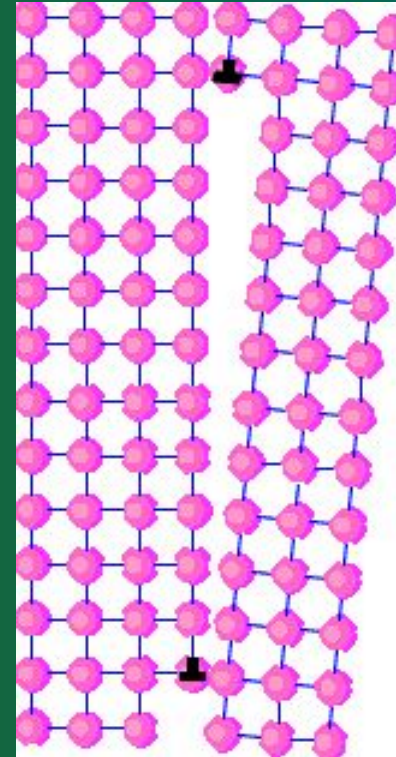


Рис. Малоугловая граница

3.3. Границы двойников

- *Двойникование* – образование в монокристалле областей с измененной ориентацией кристаллической структуры при помощи зеркального отражения структуры материнского кристалла (матрицы) в определенной плоскости – *плоскости двойникования* (рис.), поворота вокруг кристаллографической оси – *оси двойникования* либо другого преобразования симметрии.
- Матрицу и двойниковое образование называют *двойником*. Он может образоваться при кристаллизации, деформации кристалла или при фазовом превращении.

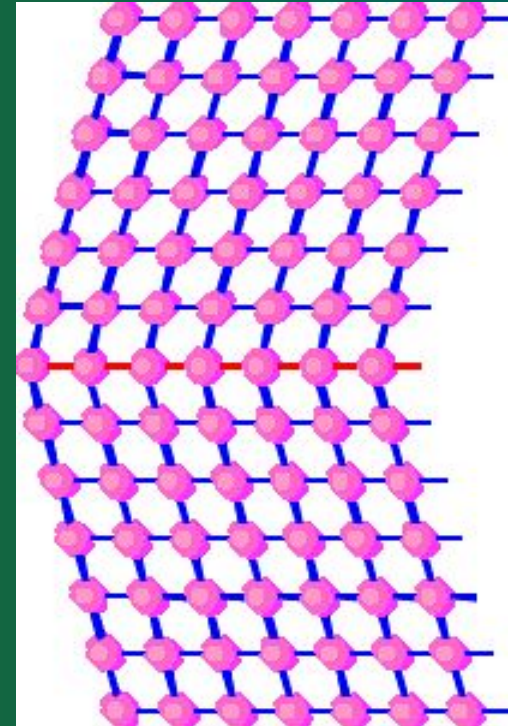
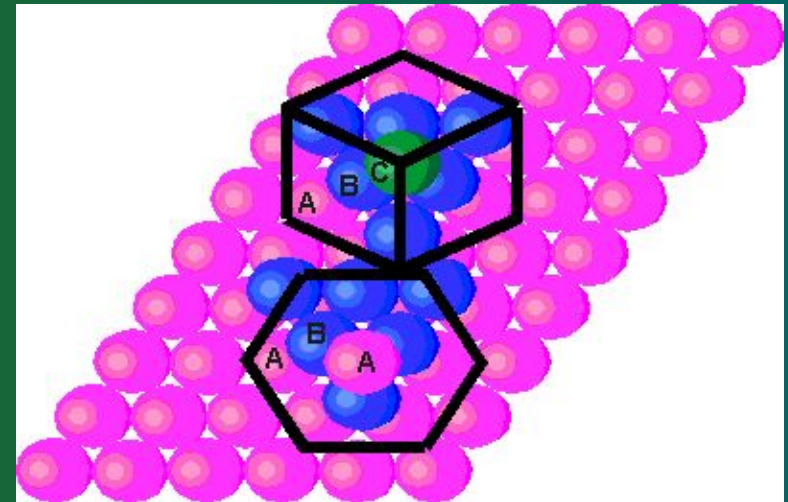


Рис. Схема двойникования
Красной прямой показана
плоскость двойникования

3.4. Дефекты упаковки

- *Дефекты упаковки* представляют собой часть атомной плоскости, ограниченную дислокациями, в пределах которой нарушен нормальный порядок чередования слоев. Например, в плотноупакованных сплавах с ГЦК-решеткой (см. рис.) слои чередуются в порядке $ABCABCAB\dots$, а при прохождении через дефект упаковки слои чередуются в последовательности $ABCBCABC\dots$. Чередование слоев $BCBC\dots$ характерно для ГПУ-решетки.
- Таким образом, подобный дефект представляет собой как бы тонкую прослойку с ГПУ-решеткой в ГЦК-решетке.



- Рис. Модели плотной шаровой упаковки

3.5. Частичные дислокации

- Дефекты упаковки связаны с *частичными* или *неполными дислокациями*. Дислокации, рассмотренные выше, называют *совершенными (полными)*, или *единичными*. Вектор Бюргерса полной дислокации может быть разложен по базисным векторам решетки. Вектор Бюргерса единичной дислокации равен вектору решетки. Единичная дислокация, естественно, является полной. Решетки кристалла по обе стороны полной дислокации совпадают. **Вектор Бюргерса частичной дислокации меньше вектора решетки. Поэтому частичная дислокация соединяет несовпадающие решетки.**

4. Объемные дефекты

- Объемные дефекты представляют собой либо микропустоты, либо включения другой фазы.

5. Дефекты в аморфных телах

- В аморфных телах отсутствуют такие дефекты структуры, свойственные кристаллическому состоянию, как дислокации и межзеренные границы. Даже вакансии в аморфных телах имеют другую форму и размеры. Они похожи на пустоты чечевицеобразной формы и носят название *вакансионноподобных дефектов*. Эти пустоты имеют вид узких щелей, и в них не может разместиться атом. Наличие таких дефектов сильно затрудняет диффузию через аморфные слои.
- Таким образом, неупорядоченная структура аморфных материалов определяет особенности механических, электрических, магнитных и диффузионных свойств.

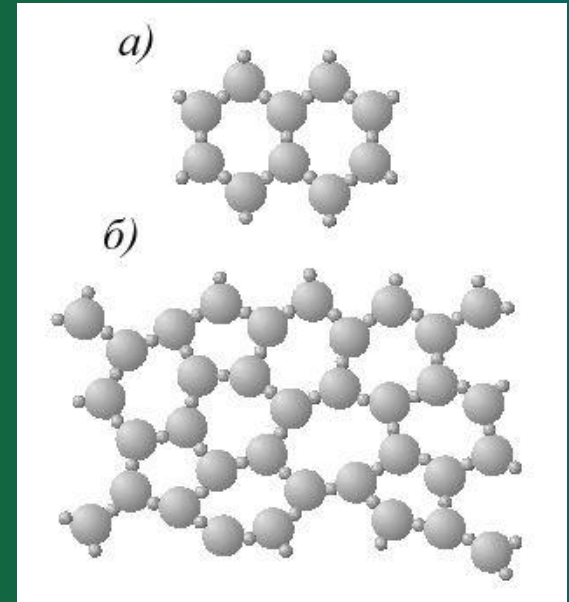


Рис. Различие в строении:
а – кристаллических и *б* –
аморфных тел