

Лекция №2.Раздел2. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
МЕТАЛЛОВ**§1. Методы изучения структуры**

Чтобы ориентироваться в методах и средствах изучения структуры материала, сначала определимся с единицами измерений – размерностями, которые применяются при структурном анализе.

Силы притяжения атомов компенсируются силами отталкивания, когда потенциальная энергия взаимодействия атомов минимальна. Такое возможно при расстоянии между атомами, равном $r_0 = 0,1 \text{ нм} (10^{-7} \text{ мм}) - 1 \text{ \AA} - \text{Ангстрем}$.

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$$

В металлах при $r > r_0$ атомы притягиваются, при $r < r_0$ – отталкиваются.

Теперь обратимся к возможностям нашего зрения и оптики.

Что мы можем видеть?

Наш глаз различает на расстоянии ясного зрения, равном $\approx 250 \text{ мм}$, две точки, отстоящие друг от друга на $0,2 \text{ мм}$ (редко $0,15 \text{ мм}$). Это так называемая **разрешающая способность нормального зрения**.

Оптические микроскопы обеспечивают разрешающую способность в пределах $0,6 - 1,0 \text{ мкм} (10^{-3} \text{ мм})$, т.к. работают с длиной волны света $0,6 \text{ мкм}$. Следовательно, детали структуры мельче $0,6 \text{ мкм}$ не будут различаться оптическим микроскопом. Увеличения, получаемые в **световых микроскопах, не превышают 2000 раз ($\times 2000$)**

Для изучения более тонких деталей структуры – **менее $1,0 \text{ мкм}$ – применяются методы электронной микроскопии: просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ).**

ПЭМы – позволяют различать частички размером до $3 \text{ нм} (3 \cdot 10^{-6} \text{ мм})$, а РЭМы – до $1 \text{ нм} (10^{-6} \text{ мм})$.

Атомно-кристаллическую структуру можно исследовать лишь с помощью **рентгеноструктурного анализа**, где используют рентгеновские лучи с длиной волны, равной $0,1 \text{ нм} (10^{-7} \text{ мм})$.

Таким образом, методы непосредственного наблюдения структуры представлены по их разрешающей способности (полное увеличение объекта) в 4-х группах:

- **макроскопические** (невооруж.глаз, лупы с увел. до $\times 30$);
- **микроскопические** (оптич. микроскопы, с увел. до $\times 2000$);
- **электронноскопические** (ПЭМы, РЭМы, увел. до $\times 2 \cdot 10^5$);
- **рентгеноструктурные** (УРСы).

Методы и средства прямого наблюдения структуры, исключаящие макроанализ, - дорогостоящие методы. Они требуют дорогой аппаратуры (ПЭМ, РЭМ, УИРС), достаточно квалифицированного персонала и соблюдения мер безопасности при работе на высоковольтных установках.

Например, электронный микроскоп I кл. УЭМВ-100 с разрешением $0,8-1,0 \text{ нм}$ (до $8 \cdot 10^{-7} \text{ мм}$) и полезным увеличением $\times 2 \cdot 10^5$ крат работает при напряжении не менее 100 кВ .

Приготовление образцов-микрошлифов, фольг, отпечатков (реплик) также требует применения ряда специальных методик и соответствующей квалификации техников-лаборантов.

В этой связи иногда структуру материала исследуют косвенными (опосредствованными) методами, в которых регистрируют изменения свойств, наиболее сильно зависящих от изменения структуры на одном конкретном уровне – (макро-микро или субмикро).

Строение металлов на уровне элементарной ячейки изучают на *дифрактометре* методами *рентгеноструктурного анализа*.

Период решетки составляет величину порядка нанометра 1 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

Например, **Fea** имеет период решетки $d = 2,861 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, **Feγ** – $d = 3,633 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Размеры, форму и взаимное расположение кристаллитов в поликристалле изучает *металлография*. Объектом исследования при этом является специально подготовленный для исследования на микроскопе образец металла, именуемый **микрошлифом**, который зафиксирован в оправке.

Оправка необходима для сохранения плоскости микрошлифа, заливка служит для фиксации образца в оправке. Для заливки используются **эпоксидная смола** или легкоплавкие сплавы, например сплав Вуда, имеющий состав 50% Bi, 12,5% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd и температуру плавления $t_{\text{пл}} = 68^\circ \text{C}$.

Поверхность микрошлифа шлифуют для получения плоскости, затем полируют до зеркального блеска и травят. Для углеродистых сталей в качестве травителя используют спиртовой раствор азотной кислоты. С помощью травления выявляются границы зерен, которые видны на поверхности шлифа в виде темной сетки.

Микроструктуру металла наблюдают с помощью *металлографического микроскопа* (работает в отраженном свете) при увеличении $\times 100 \dots 500$ (в редких случаях до $\times 2000$).

§2. Кристаллическое строение и свойства металлов

Металлы в твердом состоянии обладают рядом характерных свойств, основными из которых являются повышенная способность к пластической деформации, высокая прочность, электро- и теплопроводность, хорошая отражательная способность и металлический блеск. Характерные свойства обусловлены их строением на межатомном и внутриатомном уровнях.

Все металлы и металлические сплавы – тела *кристаллические*, атомы (ионы) расположены в металлах закономерно в отличие от *аморфных* тел, в которых атомы расположены хаотично.

Атомы в занимаемом ими пространстве расположены строго упорядоченно, находясь в определенных местах на вполне определенных расстояниях друг от друга. При этом атомы не перемещаются друг относительно друга, т. е. они имеют постоянных соседей. В ряде случаев под влиянием локальных тепловых процессов атомы кристаллических тел все же могут перемещаться между соседями в другие положения. Такие перемещения составляют суть явления, называемого диффузией. Диффузия однородных атомов между соседями называется *самодиффузией*.

Таким образом, сущность кристаллического строения металлов заключается в упорядоченном расположении в них атомов друг относительно друга.

§3. Типы кристаллических решеток, их основные характеристики

В кристалле *частицы* (ионы, атомы, молекулы), из которых построен кристалл, сближены до соприкосновения и располагаются различно, но закономерно по разным направлениям (рис. 1.а). Для упрощения пространственное изображение кристалла заменяют схемой (рис. 1.б), отмечая точками центры тяжести частиц (атомов). Кристаллы различаются симметрией расположения частиц.

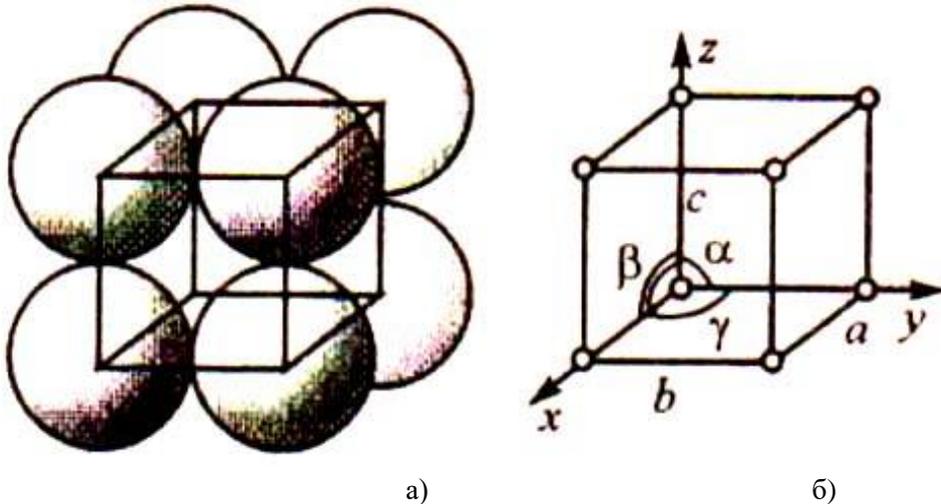


Рис.1. Расположение частиц в ячейке:

а – пространственное изображение; б- схема

Если в кристалле провести три направления x , y , z , не лежащие в одной плоскости, то расстояние между частицами, расположенными по этим направлениям, в общем случае неодинаковы и соответственно равны a , b , c (рис. 1.б)

Плоскости, параллельные координатным плоскостям, находящиеся на расстоянии a , b , c , разбивают кристалл на множество параллелепипедов, равных и параллельно ориентированных. Наименьший параллелепипед называют

элементарной ячейкой. Последовательное перемещение элементарной ячейки образует пространственную *кристаллическую решетку*. Вершины параллелепипеда называют *узлами* пространственной решетки.

Наиболее простой кристаллической решеткой у металлов является кубическая, имеющая две разновидности: **кубическую объемно-центрированную (ОЦК)** и **кубическую гранецентрированную (ГЦК)** (рис. 2.1, а, б). У обоих типов этих решеток основу ячеек составляют восемь атомов, образующих куб и находящихся в его вершинах. Остальные атомы находятся или в центре объема куба (один атом на пересечении диагоналей в решетке ОЦК), или в центре каждой из его граней (шесть атомов в решетке ГЦК). Кристаллические решетки **ОЦК** имеют **альфа-железо, хром, ванадий, вольфрам, молибден, бета-титан и другие металлы**. Решетку **ГЦК** имеют **гамма-железо, алюминий, медь, никель, свинец и некоторые другие металлы**.

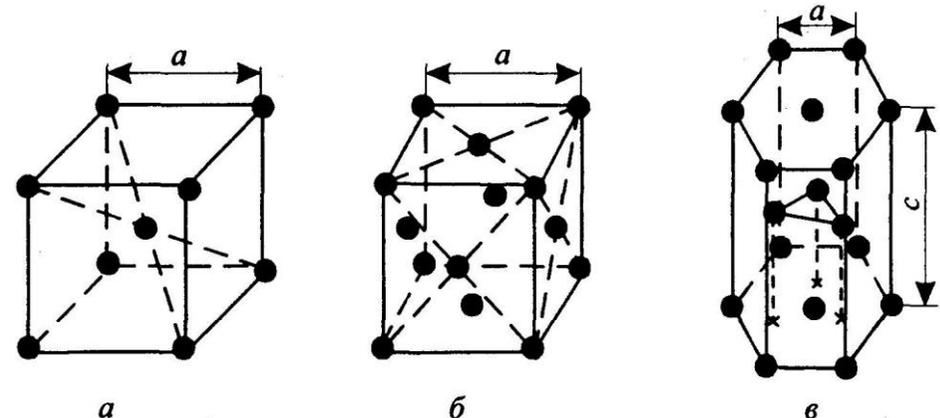


Рис. 2.1. Основные типы кристаллических решеток металлов: а — кубическая объемно-центрированная (ОЦК); б — кубическая гранецентрированная (ГЦК); в — гексагональная плотноупакованная (ГПУ)

Другой разновидностью кристаллических решеток у металлов является **гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ)** (рис. 2.1, в). Ячейка этой решетки представляет собой шестигранную призму с центрированными основаниями, между которыми на некотором расстоянии от центров трех граней расположены еще три атома. ГПУ решетку имеют **альфа-титан, магний, цинк, кадмий, бериллий и другие металлы**.

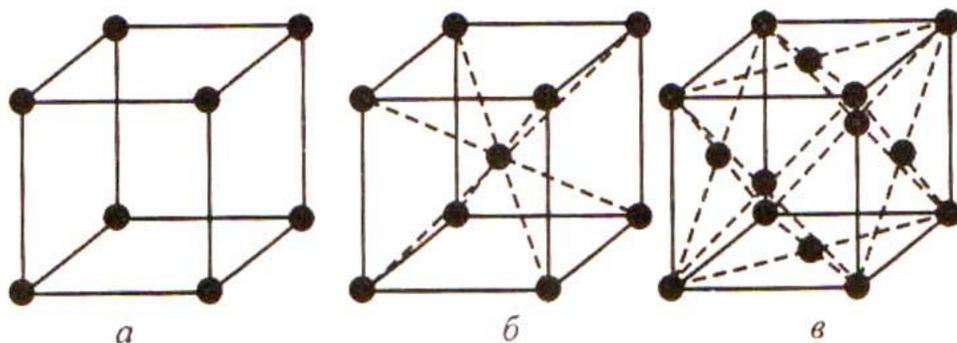


Рис.2.2. Типы элементарных ячеек кристаллических решеток: а – простая кубическая; б- кубическая объемно-центрированная (ОЦК); в – кубическая гранецентрированная; (ГЦК)

Для описания элементарной ячейки кристаллической решетки используют шесть величин:

- три отрезка **периоды решетки** - *расстояние между ближайшими атомами, составляющими грань кристаллической ячейки* (см. рис. 2.1, а, б, в), равные расстояниям **а, в, с** до ближайших частиц по осям координат X, Y, Z.. У **ОЦК и ГЦК** решеток этот **параметр одинаков по всем трем направлениям в пространстве, а у ГПУ — $c > a$** . Параметры кристаллических решеток металлов составляют от **0,2 до 0,7 нм** ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

- три угла **α, β, γ** между этими отрезками.

Соотношения между этими величинами определяются **симметрией**, согласно которой все кристаллы подразделяют на семь систем (**сингоний**) (табл. 1).

Прочность металла зависит от плотности упаковки его кристаллической решетки и особенностей строения его атомов. **Плотность упаковки решетки (к-т компактности)**, главным образом, определяется числом атомов, приходящихся на одну ячейку решетки, и расстоянием между ними (например, у **ОЦК** два атома на ячейку, а у **ГЦК** — четыре).

ПУ или КК – *отношение объема всех элементарных частиц, приходящихся на одну элементарную ячейку, ко всему объему элементарной ячейки*.

$$КК = \frac{V_{\Sigma at}}{V_{крст}}$$

Таблица 1. Кристаллические системы элементов

Система (сингония)	Ребра	Углы	Металлы, сплавы
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$	
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Ti, Co, Zr
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Мартенсит
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ag, Ti, Fe, Nb, V, W, Cu, Al, Ni, Pb, Cr, Co

Существенное значение для свойств данного имеет число атомов, находящихся во взаимном контакте. Это определяется числом атомов, равноотстоящих на ближайшем расстоянии от любого атома.

*Число атомов, находящихся на наиболее близком и равном расстоянии от данного атома, называется **координационным числом***. Так, например, атом в простой кубической решетке имеет шесть ближайших равноотстоящих соседей, т. е. координационное число этой решетки равно **6**. Центральный атом в ОЦК решетке имеет восемь ближайших равноотстоящих соседей, т. е. КЧ этой решетки равно **8**. КЧ для гранцентрированной решетки равно **12**. В случае гексагональной плотноупакованной решетки КЧ равно **12**, а в случае $c/a \neq 1,633$ каждый атом имеет шесть атомов на одном расстоянии и шесть на другом (координационное число 6).

§4. Анизотропии в кристаллах

Все физические, включая и прочностные, свойства металлов вдоль различных кристаллографических направлений зависят от числа атомов, расположенных на упомянутых направлениях.

Анизотропия - *неодинаковость свойств вдоль различных кристаллографических направлений*.

Анизотропия механических и других свойств наблюдается при испытании образцов, вырезанных вдоль различных кристаллографических направлений.

Следует особо подчеркнуть, что анизотропия проявляется только в пределах одного кристаллического зерна, или монокристалла. Реальные металлы являются телами поликристаллическими, состоящими из огромного числа зерен,

произвольно ориентированных друг к другу своими кристаллографическими направлениями и плоскостями.

В связи с этим недостаток какого-либо свойства по одному из направлений приложения силы в одних зернах компенсируется избытком этого свойства по этому же направлению в других зернах. Поэтому **реальные металлы являются изотропными телами**, т. е. телами с примерно одинаковыми свойствами по всем направлениям. Поскольку их изотропность является не истинной, а усредненной, то их принято называть *квазиизотропными* или *псевдоизотропными* телами.

§5. Аллотропия (ПОЛИМОРФИЗМ) металлов

Некоторые металлы, например железо, титан, олово и другие, способны по достижении определенных температур изменять свое кристаллическое строение, перестраивая тип элементарной ячейки. Так, ОЦК железа, будучи нагрето до 911 °С, перестраивает кристаллическую решетку при этой температуре и становится ГЦК железом. Это строение сохраняется до 1392 °С, после чего решетка снова перестраивается и приобретает ОЦК строение, сохраняя его вплоть до температуры плавления 1539 °С.

Данное явление получило название *аллотропии* или *полиморфизма* – *способность в твердом состоянии при различных температурах (или давлении) иметь различные типы кристаллических структур*.

Эти кристаллические структуры называют *аллотропическими формами* или *модификациями*

Основной причиной аллотропии является стремление любого вещества обладать минимальным запасом свободной энергии F , которая изменяется в зависимости от аб-

солотной температуры T по формуле $F = U - TS$, где U — внутренняя энергия вещества, S — энтропия (термодинамическая функция). Если у металла по достижении какой-то определенной температуры изменение типа кристаллической решетки обеспечивает уменьшение запаса свободной энергии, то такой металл претерпевает аллотропическое превращение.

Разные аллотропические формы металлов обозначают буквами греческого алфавита, низкотемпературную модификацию обозначают α , а высокотемпературные **β , γ , δ** и т.д. (табл. 2).

Наличие у металлов аллотропических (полиморфных) превращений имеет важное практическое значение, поскольку благодаря им у металлов изменяются такие свойства, как плотность, способность растворять в своей решетке другие элементы и т. д.

В связи с этим именно благодаря полиморфизму сплавы на основе железа, титана и других металлов (обладающих данным свойством) можно подвергать термической обработке для целенаправленного изменения их свойств.

Полиморфизмом обладают около тридцати металлов.

Таблица 2. Кристаллическая структура некоторых полиморфных металлов

Металл	Модификация	Кристаллическая структура	Температура существования, °С
Титан	Ti_{α}	ГП	до 882
	Ti_{β}	ОЦК	882 – 1668
Цирко-	Zr_{α}	ГП	до 862

ний	Zr_{β}	ОЦК	862 – 1852
Олово	Sn_{α}	Алмазная	до 13
	Sn_{β}	ТОЦ	13 – 161
	Sn_{γ}	Ромбическая	161 – 232
Железо	Fe_{α}	ОЦК	до 911
	Fe_{γ}	ГЦК	911 – 1392
	Fe_{δ}	ОЦК	1392 – 1539
Кобальт	Co_{α}	ГП	до 447
	Co_{β}	ГЦК	447 - 1490

Аббревиатуры кристаллических структур: ГП – гексагональная плотноупакованная; ОЦК – кубическая объемноцентрированная; ТОЦ – тетрагональная; ГЦК – кубическая гранецентрированная;

§6. Дефекты строения реальных металлов и свойства

Строение реальных кристаллов отличается от идеальных. В реальных кристаллах всегда содержатся дефекты, которые подразделяют на точечные, линейные, поверхностные и объемные.

Размеры точечного дефекта близки к межатомному расстоянию. К самым простым точечным дефектам относятся **вакансии, межузельные атомы** основного вещества, чужеродные **атомы внедрения** (рис. 5). Существуют и другие дефекты, как правило, снижающие прочность металла.

К точечным дефектам (соизмеримым с размерами атомов) относятся **вакансии** и **внедренные (межузельные) атомы.**

Вакансии — это «пустые» узлы кристаллической решетки, т. е. места, где по той или иной причине отсутствуют атомы (рис. 5, а).

Атомы внедрения — это атомы, находящиеся не в узлах кристаллической решетки, а в ее междоузлиях. Ими могут быть атомы данного или примесного элемента (рис. 5, б, в).

Вакансии и междузельные атомы появляются в кристаллах при любой температуре выше абсолютного нуля из-за тепловых колебаний атомов. Каждой температуре соответствует равновесная концентрация точечных дефектов. Например, в меди при комнатной температуре содержатся 10^{-13} % (ат.) вакансий, а вблизи точки плавления — уже 0,01% (ат.), т.е. концентрация вакансий увеличивается в 10^{11} раз.

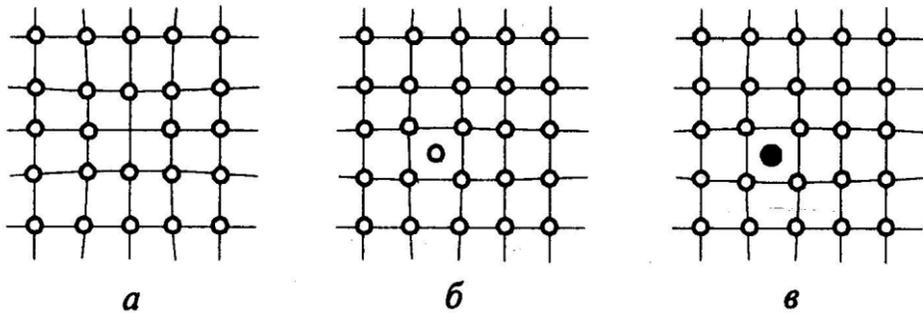


Рис. 5. Точечные дефекты в кристаллической решетке: а — вакансии; б — атом внедрения (междузельный атом); в — примесный атом внедрения

У линейных дефектов длина на несколько порядков больше ширины. Важнейшие виды линейных несовершенств кристаллического строения — **краевые** и **винтовые дислокации** (рис. 6). Краевая дислокация в сечении представляет собой край «лишней» полуплоскости в решетке. Вокруг дислокаций решетка упруго искажена.

Характеристикой, непосредственно влияющей на сопротивление сплава пластической деформации, является **плотность дислокаций**, т. е. их суммарная длина, приходящаяся на единицу объема металла ρ [см^{-2}]. Размерность плотности дислокаций принято выражать в см^{-2} ($\text{см}/\text{см}^3$). В полупроводниковых кристаллах она равна $10^4 \dots 10^5 \text{см}^{-2}$, у отожженных металлов — $10^6 \dots 10^8 \text{см}^{-2}$. При холодном пластическом деформировании металла плотность дислокаций увеличивается до $\rho = 10^{11} \dots 10^{12} \text{см}^{-2}$.

Согласно теории И. А. Одингга, зависимость между прочностью металла и плотностью дислокаций ρ может быть представлена графиком (рис. 1.12).

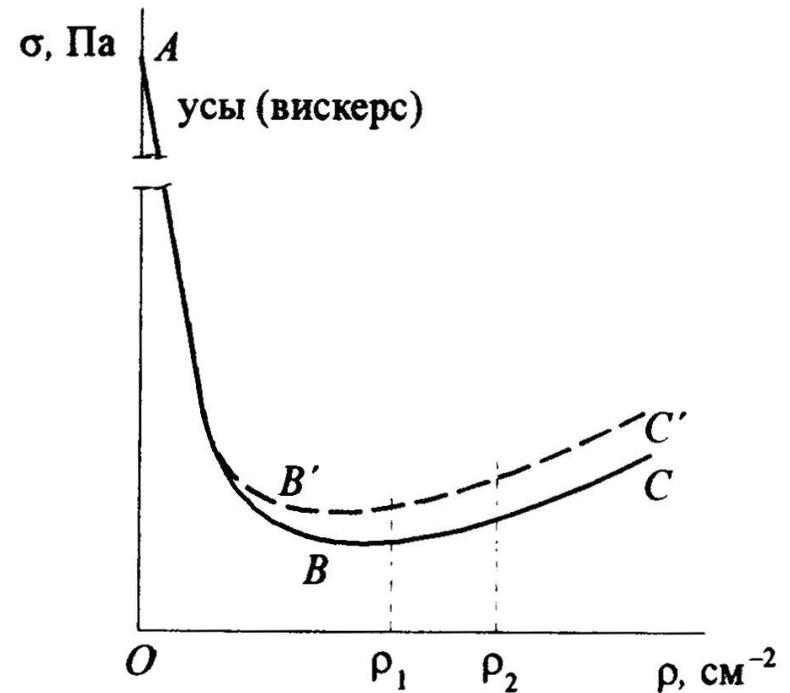


Рис. 1.12. Зависимость прочности металла σ от плотности дислокаций ρ при лесе дислокаций BC и при более сложной дислокационной структуре $B'C'$



Точка А соответствует прочности бездефектного металла, т. е. **теоретической прочности**. На участке **АВ** по мере увеличения плотности дислокаций наблюдается **снижение прочности**.

Верхняя часть этого участка, близко примыкающая к точке **А**, соответствует прочности так называемых **«усов»**, т. е. специально выращиваемых продолговатых кристалликов с очень низкой плотностью дислокаций. Прочность «усов» близка к теоретической. Они широко применяются при изготовлении композиционных сплавов в качестве **упрочнителей**. (Интересно заметить, что термин «усы» является дословным переводом с английского слова «вис-

керс», означающего по-русски жесткие усы животных.) В **точке В** при плотности дислокаций 10^6 — 10^7 см⁻² уменьшение прочности прекращается и **начинается ее постепенный рост**. Это объясняется тем, что с увеличением ρ перемещение дислокаций затрудняется в связи с тем, что они начинают передвигаться не по параллельным, а по пересекающимся плоскостям других систем скольжения, тем самым препятствуя движению друг друга (участок BC).

Таким образом, **повышение прочности металлов и сплавов может быть достигнуто двумя путями**: 1) получением металлов с близким к идеальному строением кристаллической решетки, т. е. металлов, в которых отсутствуют дефекты кристаллического строения или же их число крайне мало; 2) либо, наоборот, увеличением числа структурных несовершенств, препятствующих движению дислокаций.

Объемные дефекты (поры, трещины) имеют значительные размеры во всех трех направлениях.

Дефекты кристаллов сохраняют подвижность, способны перемещаться в кристаллической решетке и при сближении взаимодействуют между собой. В большинстве случаев подвижность дефектов контролируется диффузией. Передвижение дислокаций под действием напряжений не связано с массопереносом, дислокации подвижны и при низких температурах, когда диффузия уже не играет никакой роли.

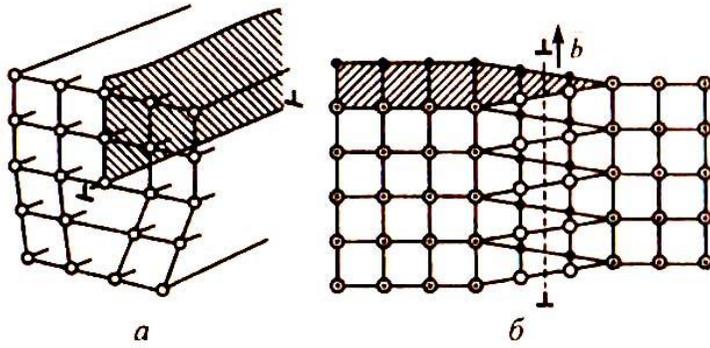


Рис.6. Схемы краевой (а) и винтовой (б) дислокаций