

Введение

Материаловедение – прикладная наука.

Её основная цель – установление взаимосвязей между составом, структурой материалов и их свойствами.

Введение

Знание физических закономерностей, полученных в рамках материаловедения, позволяет

- создавать новые материалы с заданными свойствами,
- управлять свойствами уже имеющихся материалов,
- использовать материалы для технических нужд, включая их применение при заданных внешних условиях (по температуре, нагрузкам, потокам ионизирующих частиц).

Введение

Способы получения материалов с новыми (заданными) свойствами:

- легирование примесями (создание определённого уровня примесных атомов для изменения электронных, коррозионных, прочностных характеристик);**
- отжиг материалов (нагрев в различных режимах: изохронный, изотермический отжиг, поверхностный нагрев);**
- выращивание кристаллов (как монокристаллов больших размеров, так и получение тонких плёнок);**
- деформационное воздействие (для упрочнения материалов);**

Введение

Способы получения материалов с новыми (заданными) свойствами (*продолжение*):

- закалка (быстрое охлаждение материала для повышения прочностных характеристик);**
- облучение быстрыми частицами (как насыщение нужными примесями, так и поверхностный нагрев с переплавкой для создания поверхностных слоёв заданного состава).**

1. Строение материалов

1.1. Регулярное строение идеальных кристаллов.

1.2. Межатомное взаимодействие.

1.3. Типы межатомных связей.

1.4. Классификация материалов по степени их кристалличности.

1.1. Регулярное строение идеальных кристаллов

Кристаллы – твёрдые тела, в которых атомы расположены закономерно, образуя трёхмерную периодическую пространственную укладку.

Идеальные кристаллы – атомы упакованы в правильную, неискажённую, т.е. идеальную кристаллическую решётку.

1.1. Регулярное строение кристаллов

- Между атомами существуют уравновешенные силы притяжения и отталкивания. При этом они располагаются закономерно, в порядке, при котором **достигается минимальная энергия взаимодействия атомов**. Это определяет форму и основные свойства кристаллического вещества.
- Кристаллы имеют геометрически правильное внутреннее строение, т.е. **пространственную решётку атомов (или ионов)**.

1.1. Регулярное строение кристаллов

Пространственная решётка – это способ представления периодичности повторения в пространстве отдельных материальных частиц или групп частиц, т.е. геометрическое построение, помогающее выявить законы симметрии.

1.1. Регулярное строение кристаллов

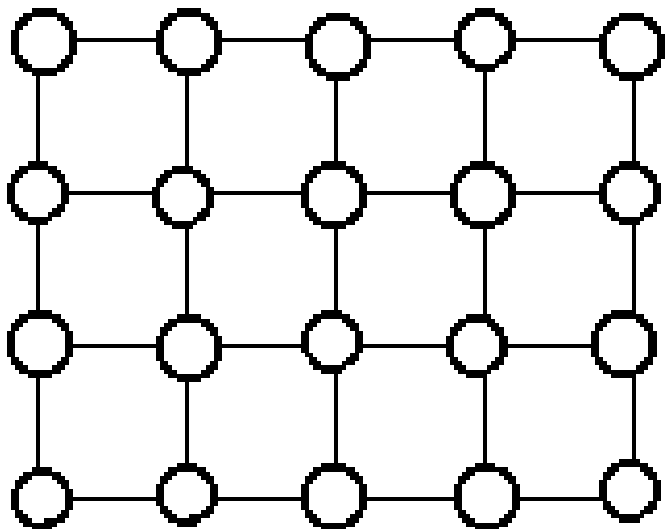


Рис. 1. Схема кристаллографической плоскости.

Кристаллическое строение обычно изображают, показывая точками или кружками только центры тяжести атомов и соединяя их прямыми линиями, которые символизируют межатомные связи.

Места расположения атомов — это узлы кристаллической решётки, т.е. **точки равновесия атомов, составляющих кристалл.**

1.1. Регулярное строение кристаллов

Такое условное изображение можно назвать плоской кристаллической решёткой, или кристаллографической плоскостью.

Если плоскую кристаллическую решётку многократно воспроизвести параллельно самой себе, получится пространственная кристаллическая решётка, которая даёт представление о строении материала во всём объёме кристалла

1.1. Регулярное строение кристаллов

Все кристаллы удовлетворяют условиям **трансляционной симметрии:**

для любого кристалла существует три базисных вектора $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, таких, что рассматриваемая атомная структура остаётся неизменной при параллельных переносах (трансляциях) на любой вектор, представляющий собой линейную комбинацию этих векторов с целочисленными коэффициентами:

$$\vec{I} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

1.1. Регулярное строение кристаллов

В каждой пространственной кристаллической решётке можно выделить **минимальный объём, позволяющий судить о закономерностях кристаллического строения данного материала (т.е. элементарная ячейка)**.

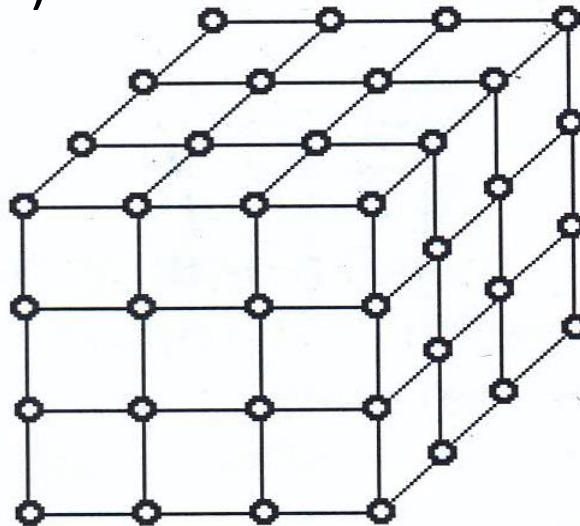


Рис. 2. Пример пространственного кристаллического строения. Здесь куб – минимальный объём.

1.1. Регулярное строение кристаллов

- В простейших решётках все элементарные ячейки тождественны и содержат одинаковое число атомов.
- Существует огромное разнообразие решёток.

1.1. Регулярное строение кристаллов

Всего для кристаллических тел существует **четырнадцать** различных трёхмерных типов решеток (**трёхмерных решёток Браве**), разбитых на **четыре** группы:

- **примитивные** – узлы решетки совпадают с вершинами элементарных ячеек;
- **базоцентрированные** – атомы занимают вершины ячеек и два места в противоположных гранях;
- **объемно-центрированные** – атомы занимают вершины ячеек и ее центр;
- **гранецентрированные** – атомы занимают вершины ячейки и центры всех шести граней.

1.1. Регулярное строение кристаллов

- Для металлических материалов основными, наиболее широко встречающимися кристаллическими решётками являются следующие:
 - объёмно-центрированная кубическая решётка (ОЦК);
 - гранецентрированная кубическая решётка (ГЦК);
 - гексагональная плотноупакованная решётка (ГПУ);
 - тетрагональная решётка.

1.1. Регулярное строение кристаллов

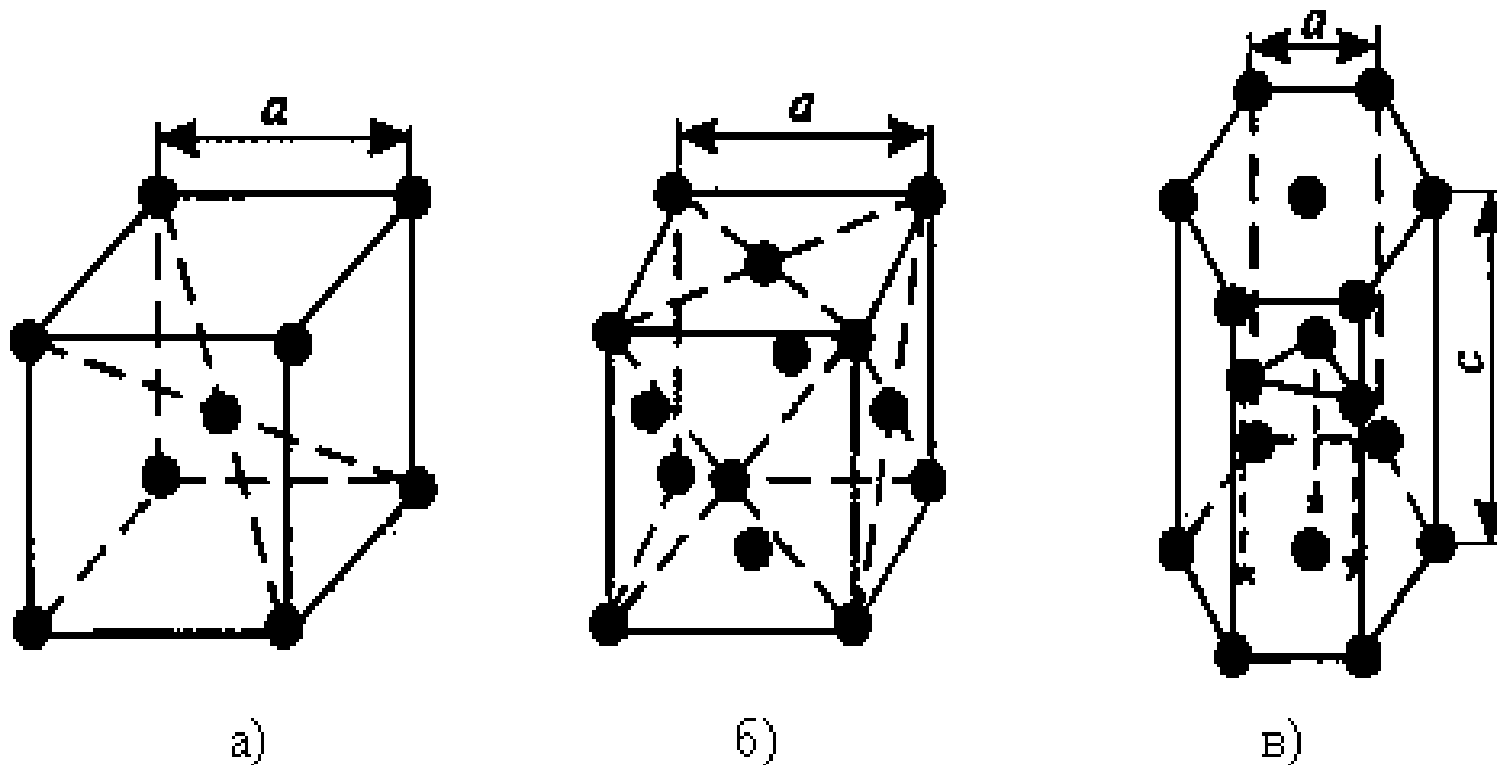
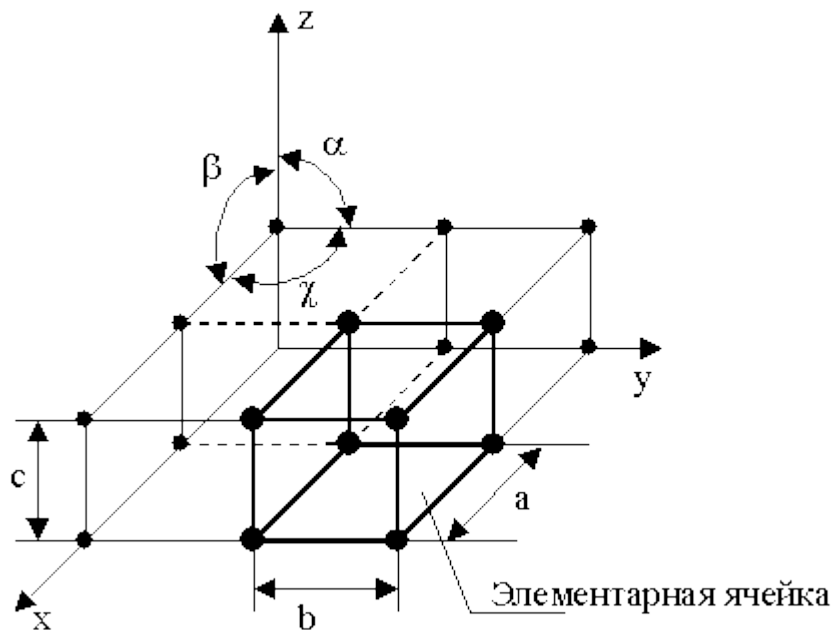


Рис. 3. Основные типы кристаллических решёток: а – объёмно-центрированная кубическая; б – гранецентрированная кубическая; в – гексагональная плотноупакованная.

1.2. Характеристики решёток

- Для описания формы и размеров элементарной кристаллической ячейки используются 6 величин:
 - три расстояния от атомов в узлах решётки до их ближайших соседей по осям координат;
 - три угла между этими осями (рис. 4).

1.2. Характеристики решёток



Расстояния a , b , c между центрами ближайших атомов в элементарной ячейке называют периодами решётки (или параметрами решётки).

Рис. 4. Геометрические параметры кристаллической решётки.

1.2. Характеристики решёток

Параметры решётки для каждого вещества – величины постоянные.

У большинства металлов параметры решёток находятся в диапазоне от 2 до 6 ангстремов.

Например, у железа при 20°С $a=2,86 \text{ \AA}$.

1.2. Характеристики решёток

- Число атомов, находящихся на:
 - равном и
 - наименьшем расстоянии

от данного атома (т.е. узла решётки), называют **первым координационным числом**, а группу этих атомов – **первой координационной сферой выбранного узла**.

Аналогично вводят понятие второй, третьей и т.д. координационной сферы и второго, третьего и т.д. узла.

- **Атомный радиус** – половина наименьшего расстояния между атомами в их кристаллической решётке. Атомный радиус возрастает при уменьшении координационного числа, так как при этом увеличивается пространство между атомами.

1.2. Характеристики решёток

Характеристики решёток:

- число атомов в кристаллической ячейке;
- координационное число (количество атомов, находящихся на кратчайшем расстоянии от любого выбранного);
- период решётки (расстояние между центрами соседних ионов (атомов));
- атомный радиус – половина межатомного расстояния между центрами ближайших атомов в кристаллической решётке при нормальной температуре и атмосферном давлении.

1.2.1. Простая кубическая решётка

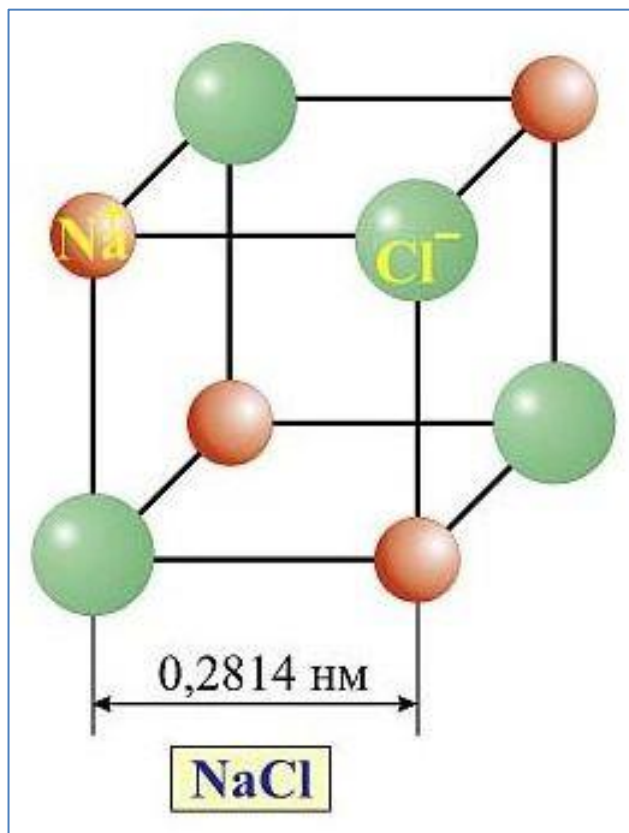


Рис. 5. Простая кубическая решётка

Число атомов в ячейке $S_k = 1$ (поскольку в этой решётке *любой ячейке* от каждого из атомов, находящихся в её узлах, принадлежит всего лишь $1/8$ часть, а всего атомов – 8).

Координационное число (первая координационная сфера) = 6.

Пример: NaCl

1.2.2. Объёмно-центрированная кубическая решётка (ОЦК)

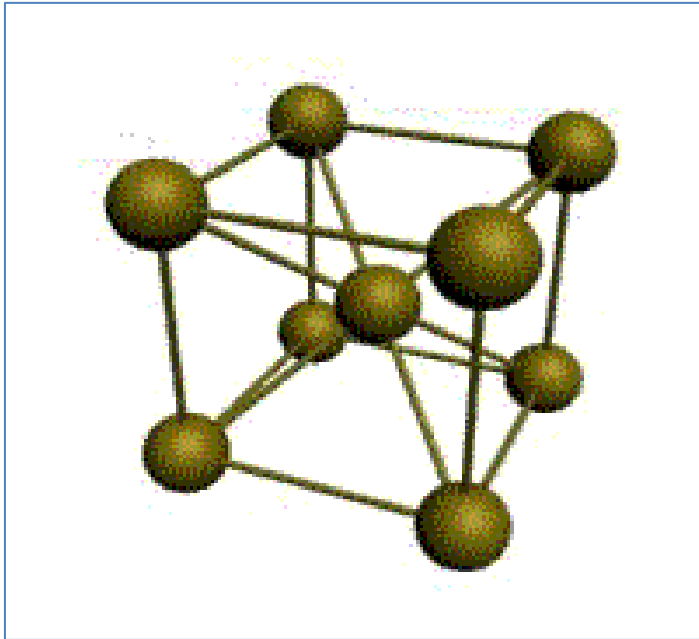


Рис. 6. ОЦК решётка.

Примеры: Pb, K, Na, Li, Ti_β, Zr_β, Ta, V, W, Fe_α, Cr, Nb, Ba, Mo и др.

Элементарная ячейка – куб, в вершинах которого находятся атомы; в центре куба на пересечении его диагоналей расположен дополнительный атом. Параметры решётки: $a=b=c$; $\alpha=\beta=\chi=90^\circ$. Число атомов в ячейке $S_{\text{ОЦК}}=2$.

Для атома в центре координационное число = 8

Кратчайшими расстояниями в ОЦК-решётке являются половины пространственных диагоналей куба ($d = 0,5a\sqrt{3}$).

1.2.3. Гранецентрированная кубическая решётка (ГЦК)

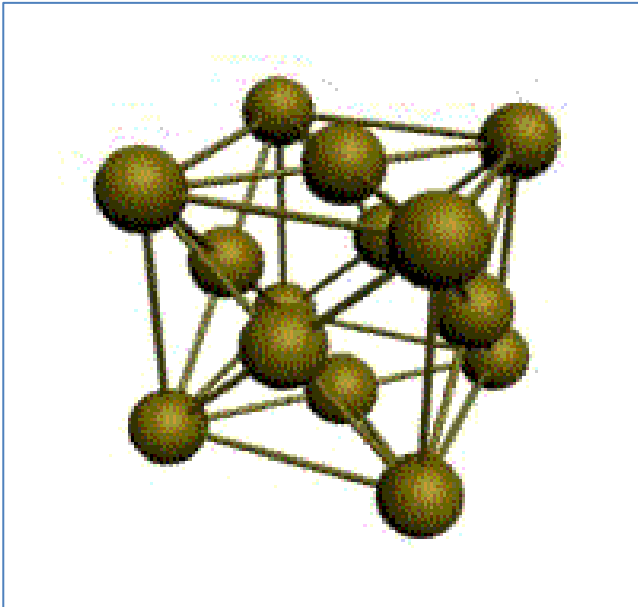


Рис. 7. ГЦК решётка.

Примеры: Ag, Au, Ca_α ,
Ce, Sr_α , Tn, Ni, Pd, Pt, Rh,
Ir, Fe_γ , Cu, Al, Co_α , и др.;

Число атомов в ячейке $S_{\text{ГЦК}}=4$

Это тоже куб, но дополнительные атомы расположены в центре каждой его грани. Параметры решётки: $a=b=c$; $\alpha=\beta=\chi=90^\circ$.

Координационное число $N_{\text{ГЦК}}=12$. Кратчайшее расстояние в ГЦК-решётке – половина диагонали грани ($d = 0,5a\sqrt{2}$).

1.2.4. Гексагональная плотноупакованная решётка (ГПУ)

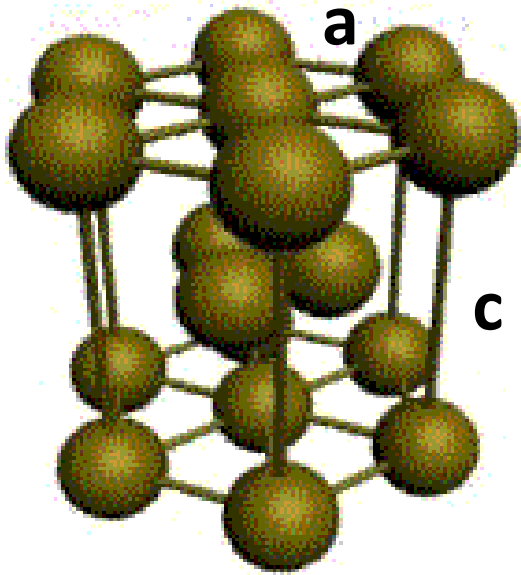


Рис. 8. ГПУ решётка.

Число атомов в ячейке – 6 .

Примеры: Mg, Ti_α, Cd, Re, Os, Ru, Zn, Co_β, Be, Ca_β и др.

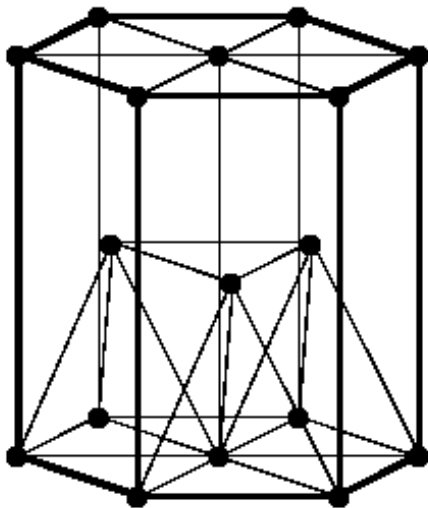
Верхнее и нижнее основания этой решётки представляют собой шестиугольники с шестью атомами в углах и одним в центре.

Внутри шестигранной призмы, на равном расстоянии от оснований, находится ещё три атома. Их центры расположены над центрами промежутков между атомами основания.

Соотношение параметров решётки:

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \chi = 120^\circ$$

1.1. Регулярное строение кристаллов



- Есть гексагональная простая (ГП) решётка.
- Гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ), отличается от простой гексагональной тем, что в центр объема каждой второй треугольной призмы помещен дополнительный узел.

Атомы расположены в вершинах и центре шестигранных оснований призм, а три атома – в средней плоскости призмы. При этом весь кристалл оказывается составленным из правильных тетраэдров.

1.2.4. Гексагональная плотноупакованная решётка (ГПУ)

- Гексагональная плотноупакованная решётка, для которой $c/a=1,633$, имеет координационное число $N_{\text{ГПУ}}=12$, что соответствует наибольшей плотности упаковки атомов.
- У многих металлов, кристаллизующихся в гексагональной системе, отношение c/a находится в пределах 1,57-1,64. Если отношение c/a значительно отличается от 1,633 (например, для цинка и кадмия), то координационное число гексагональной решётки соответствует 6.

1.2.4. Плотнупакованные решётки

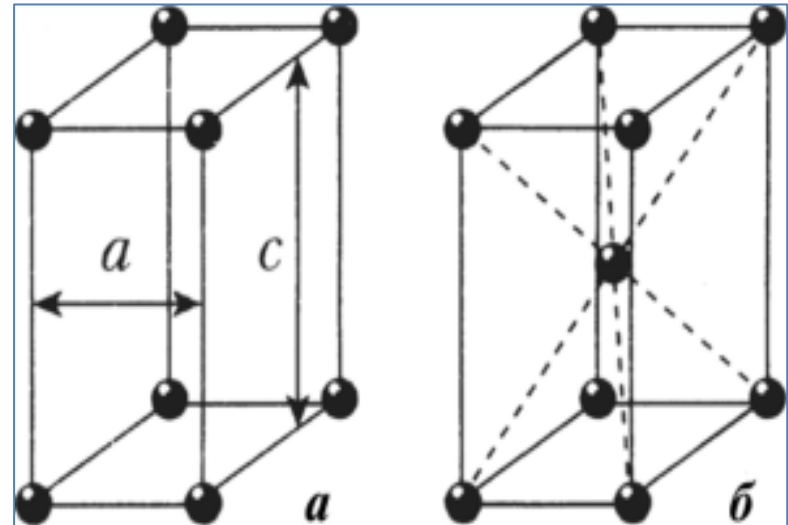
ГЦК и ГПУ ($c/a=1,633$) решётки – наиболее компактные.

В них коэффициент компактности равен 74%.

При уменьшении координационного числа в гексагональной решётке с 12 до 6 коэффициент компактности составляет около 50%, а при координационном числе 4 – всего 25%.

1.2.5. Тетрагональная решётка

- Эту решётку можно получить, если куб вытянуть вдоль одной оси.
- Для данной кристаллической решётки $\alpha=\beta=\chi=90^\circ$. Причём $c/a > 1$.
- Тетрагональная решётка тоже может быть ОЦК и ГЦК.



Примеры: индий, радий

1.2. Полиморфизм

У некоторых металлов кристаллическая решётка может меняться при изменении температуры. Такое явление называется **полиморфизмом**.

Перестройка решётки может вызывать и изменение свойств, иногда очень сильное.

Например, титан при T до 882°C имеет ГПУ-решётку, а выше этой T – ОЦК решётку.

Изменяется кристаллическое строение в зависимости от T и y у таких металлов, как железо, олово, цирконий.

1.3. Кристаллографические обозначения атомных плоскостей

- Плоскость, проходящая через узлы кристаллической решетки, называется **кристаллографической плоскостью**.
- Прямая, проходящая через узлы кристаллической решетки, называется **кристаллографическим направлением**.

1.3. Кристаллографические обозначения атомных плоскостей

- Для обозначения кристаллографических плоскостей и направлений пользуются индексами h, k, l , представляющих собой три целых числа, **называемых индексами Миллера.**
- Чтобы установить индексы Миллера, элементарную ячейку вписывают в пространственную систему координат (оси X, Y, Z – кристаллографические оси).
- За единицу измерения принимается **период решетки.**

1.3. Кристаллографические обозначения атомных плоскостей

- Для определения индексов кристаллографической плоскости необходимо:
 - установить координаты точек пересечения плоскости с осями координат в **единицах периода решетки** (т.е. длины рёбер элементарной ячейки);
 - взять обратные значения этих величин;
 - привести их к наименьшему целому кратному, каждому из полученных чисел.

1.3. Кристаллографические обозначения атомных плоскостей

- Полученные значения простых целых чисел, не имеющие общего множителя, являются **индексами Миллера для плоскости**, указываются в круглых скобках.
- Таким образом, индекс по оси показывает, ***на сколько частей плоскость делит осевую единицу (период решётки) по данной оси.***
- Плоскости, параллельные оси, имеют по ней индекс 0 (например, (110)).

Индексы кристаллографических плоскостей (а-в) и направлений (г) в ОЦК решётке (пример)

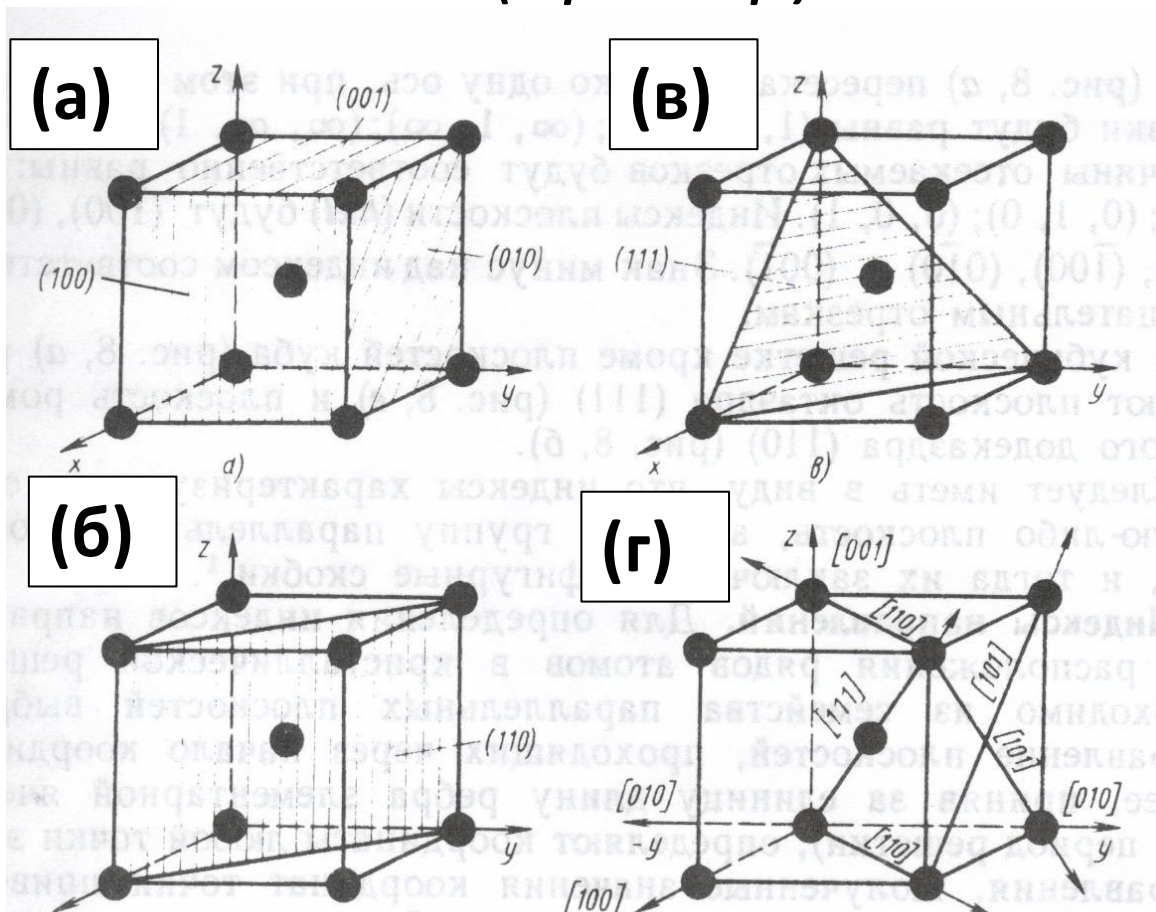


Рис. 9.

Обозначение кристаллографических плоскостей (к рис. 9)

Установим индексы для плоскостей куба:

каждая плоскость куба пересекает только одну ось, при этом отсекаемые отрезки будут равны $(1, \infty, \infty)$; $(\infty, 1, \infty)$; $(\infty, \infty, 1)$.

Обратные величины отсекаемых отрезков будут соответственно равны: $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$.

Индексы плоскости (h, k, l) будут (100) , $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$.

Если получили отрицательные отрезки, то над индексами ставят знак «минус».

Обозначение кристаллографических плоскостей (к рис. 9)

- Для кубической решётки различают:
 - плоскости куба ((100); (010); (001));
 - плоскость октаэдра (111) (рис. 9в);
 - плоскость ромбического додекаэдра (110) (рис. 9б).
- Индексы характеризуют не одну какую-либо плоскость, а целую группу параллельных плоскостей. Тогда их заключают в фигурные скобки (напр., {100}).

Индексы направлений

- Ориентация прямой определяется координатами двух точек.
- Для определения индексов **кристаллографического направления** необходимо:
 - одну точку направления совместить с началом координат;
 - установить координаты любой другой точки (узла решётки), лежащей на прямой, в единицах периода решетки;
 - привести отношение этих координат к отношению трех наименьших целых чисел.

Эти числа являются индексами данного направления и всех параллельных ему направлений.

Индексы направлений в кубической решётке (пример на рис. 9г)

- Индексы осей решётки:
 $x - [100]$, $y - [010]$, $z - [001]$.
- Индексы пространственной диагонали – $[111]$.
- Для кубической решётки индексы направлений $[uvw]$, перпендикулярных к плоскости (h,k,l) , численно равны индексам этой плоскости. Например, индексы оси x равны $[100]$, а индексы плоскости, перпендикулярной к оси x , равны (100) .
- *Индексы кристаллографических направлений указываются в квадратных скобках (например $[111]$).*

1.4. Регулярное строение кристаллов

Анизотропия свойств – зависимость свойств (механических и физических) от пространственного направления в решётке, обусловленная разными расстояниями между атомами в кристалле.

1.2. Межатомное взаимодействие

Энергию связи между частицами вещества называют энергией межатомной (межмолекулярной) связи.

От её величины зависят очень многие свойства твёрдых тел.

1.2. Межатомное взаимодействие

Чем больше энергия межатомной связи, тем труднее происходит деформация в кристаллах, отрыв атомов при химическом взаимодействии с различными средами или других взаимодействиях на материал.

Поэтому для материалов с сильной межатомной связью характерны:

- высокая температура плавления,
- большие значения твёрдости и модуля упругости,
- высокая химическая стойкость,
- и др.

1.3. Типы межатомных связей

В любом веществе образующие его частицы (атомы, ионы, молекулы) находятся на определённом расстоянии друг от друга.

Между частицами вещества действуют силы притяжения и отталкивания, которые, как правило, уравновешены.

Взаимодействие между атомами происходит:

- путём обмена валентными электронами;**
- или путём их обобществления**

таким образом, что:

каждый атом системы приобретает устойчивую электронную конфигурацию.

1.3. Типы межатомных связей

Различают четыре типа межатомных связей:

- связь Ван-дер-Ваальса;
- ионная связь;
- ковалентная связь;
- металлическая связь.

В реальных твёрдых телах каждая из названных связей в чистом виде встречается не всегда.

Имеются кристаллы, которые проявляют свойства, присущие **нескольким типам связей**.

1.3.1. Ионная связь

Сила связи **различных атомных электронов** с атомом в целом **различна**. Она зависит от строения атома.

Ионная связь возникает тогда, когда происходит перераспределение электронов последней подоболочки между соседними атомами.

При этом один атом отдаёт, а другой принимает один или несколько электронов.

1.3.1. Ионная связь

В некоторых случаях имеется электрон или несколько электронов, которые очень слабо связаны с соответствующим атомом в целом.

Эти электроны легко теряются атомом, в результате чего образуется положительно заряженный ион.

1.3.1. Ионная связь

В других случаях, наоборот, не только все электроны очень крепко связаны с атомом, но при благоприятных условиях атом охотно захватывает электрон или даже два электрона и превращается в отрицательно заряженный ион.

В результате внешние электронные оболочки становятся полностью достроенными, как у инертных газов, и атомы становятся ионами (соответственно электроположительными и электроотрицательными).

1.3.1. Ионная связь

Между ионами возникают электростатические силы притяжения, за счёт которых и формируется кристалл материала.

Силы притяжения здесь уравновешены силами отталкивания, возникающими при сближении атомов и соприкосновении их электронных оболочек.

Таким образом, кристалл материала с ионной связью представляет собой совокупность ионов, расположенных определённым образом в пространстве и удерживаемых электростатическими силами притяжения.

1.3.1. Ионная связь

Парный потенциал можно записать в виде кулоновского:

$$V(r) = -\frac{e_0^2}{r},$$

при этом энергия связи равна:

$$V_0 = |V(a)| = e_0^2 / a$$

где a – равновесное расстояние, соответствующее такому положению атомов, около которого происходят лишь тепловые колебания, e_0 – заряд электрона.

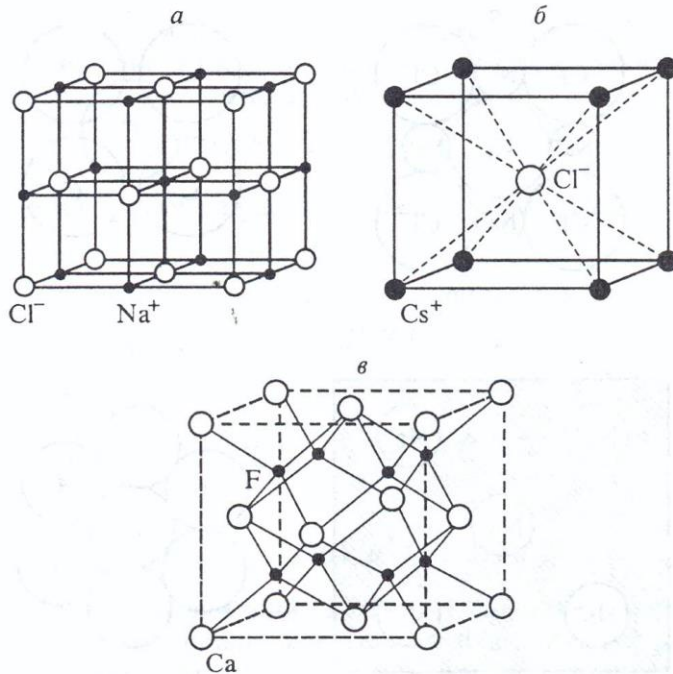
1.3.1. Ионная связь

Величина элементарного заряда в системе СГС равна $e_0 = 4,8 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ.

Выбирая в качестве межатомного параметра величину порядка 3Å , получим энергию связи $V_0 \approx 7,68 \cdot 10^{-12}$ эрг $\approx 4,8$ эВ.

Это - большая энергия.

1.3.1. Ионная связь



Кристаллические структуры
некоторых ионных соединений:
а – NaCl, б – CsCl, в – CaF₂.

Координационное число N ионных кристаллов определяется **соотношением радиусов металлического и неметаллического ионов**, поскольку их упаковка зависит от размеров атомов разных видов.

Величина N определяет число ионов противоположного знака, окружающих данный ион. Например, для NaCl $N=6$.

1.3.1. Ионная связь

Свойства ионной связи:

- дальнодействующая (спадает как $1/r$);
- центральная;
- сильная;
- имеет направленный характер.

1.3.1. Ионная связь

Ионные кристаллы – это главным образом галогениды щелочных металлов, оксиды и фториды щелочно-земельных металлов.

Примеры: NaCl, LiF, MgS, Al₂O₃, TiO₂ и др.

1.3.1. Ионная связь

Так как энергия связи атомов в ионных кристаллах большая, то материалы с ионной связью отличаются:

- довольно высокой температурой плавления,
- прочностью, твёрдостью,
- низким коэффициентом термического расширения,
- высоким модулем упругости,
- низкой пластичностью.

1.3.1. Ионная связь

Поскольку все электроны в ионных кристаллах находятся на полностью достроенных устойчивых оболочках отдельных атомов, то они не участвуют в электронной проводимости. Поэтому **все ионные кристаллы являются изоляторами**

Однако характерным их свойством является способность проводить электрический ток в расплавленном состоянии за счёт перемещения ионов.

1.3.2. Ковалентная связь

При ковалентной связи:

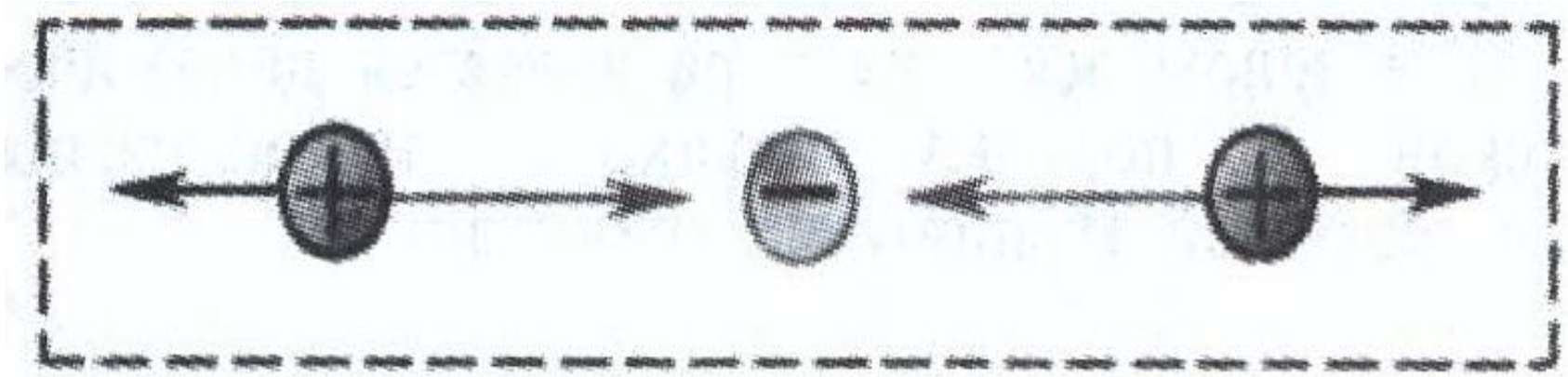
- внешние электроны двух соседних атомов объединяются в пары, образуя общие орбиты вокруг обоих атомов,
- причём спины в каждой паре антипараллельны.

1.3.2. Ковалентная связь

Модельные представления о природе возникновения ковалентной связи в первом приближении:

два положительных заряда отталкиваются кулоновскими силами;

поместим на середине расстояния между ними отрицательный заряд, по абсолютному значению равный положительным зарядам;



1.3.2. Ковалентная связь

Тогда со стороны отрицательного заряда действуют силы притяжения, в четыре раза большие, чем силы отталкивания положительных зарядов друг от друга.

В результате на положительные заряды действует сила, стремящаяся их сблизить, т.е. сила притяжения.

Силы, действующие на отрицательный заряд со стороны положительных, взаимно уравновешиваются.

1.3.2. Ковалентная связь

Квантовая механика объясняет, как возникает движение электронов, при котором в среднем некоторые электроны при своём движении большую часть времени проводят между положительно заряженными ядрами.

Обычно это два электрона, движение которых обобществляется, и нельзя сказать, какому из атомов молекулы они принадлежат.

Поэтому возникающая при этом связь и называется **ковалентной**.

1.3.2. Ковалентная связь

Таким образом, при ковалентной связи происходит:

обобществление электронов незаполненных электронных оболочек разных атомов с образованием стабильных электронных конфигураций типа инертных газов.

1.3.2. Ковалентная связь

Количество атомов, с которыми происходит обобществление электронов, определяется числом электронов, необходимых для заполнения последних *s*- и *p*- подоболочек.

Оно может быть определено так: $K=8-n$, где K – число атомов, n – число электронов на последней оболочке, определяющее валентность элемента.

Это правило неприменимо к элементам I-III групп периодической системы Менделеева.

1.3.2. Ковалентная связь

Ковалентная связь образуется при условии, что **оболочки атомов заполнены примерно наполовину**.

Энергия связи внешних атомных электронов возрастает с числом электронов в оболочке атома и составляет несколько электронвольт.

Если заполнение мало, то малы и энергии связи электронов с атомом. При этом электроны могут легко оторваться и стать свободными электронами, т.е. возникает металлическая связь.

Если же заполнение электронных оболочек велико, то малы возможности для образования пар.

1.3.2. Ковалентная связь

Ковалентная связь возникает, т.е. образуются пары электронов, если атомы достаточно близки. Поэтому ковалентная связь – **короткодействующая.**

Поскольку области движения электронов должны пересекаться, а это возможно лишь при определённых взаимных ориентациях, то эта связь – **нецентральная.**

1.3.2. Ковалентная связь

Осуществляющие ковалентную связь электроны распределяются между ионами, причём обычно концентрируются вдоль некоторых выделенных направлений, которые называются направлениями связей.

1.3.2. Ковалентная связь

В ковалентных кристаллах большая энергия связи между атомами (обычно – $V_0 \approx 4-5$ эВ, т.е. как у ионных кристаллов).

Например, у карбида кремния SiC она составляет 1180 кДж/моль (или 12,25 эВ/атом).

Таким образом, ковалентная связь – **сильная.**

1.3.2. Ковалентная связь

Ковалентные кристаллы, как правило, **некомпактные** из-за направленности связей. Структуры образуются с **низким** координационным числом N (например, у алмаза $N=4$).

1.3.2. Ковалентная связь

Ковалентную межатомную связь имеют кристаллы углерода, алмаза, кремния, германия, карбида кремния SiC, нитрида алюминия AlN и др.

Внутри молекул газов H_2 , O_2 , Cl_2 также действует ковалентная связь.

В некоторых соединениях наряду с ковалентной связью может быть и определённая доля ионной или металлической связи.

1.3.2. Ковалентная связь

Большая энергия связи и особенности кристаллического строения обеспечивают материалам с ковалентной связью:

- высокую твёрдость (из-за направленности связей);
- низкую пластичность,
- высокую температуру плавления (из-за достаточно высокой энергии связи).

Температуры плавления кремния, алмаза, карбида кремния составляют 1427, 5000 и 3200°С соответственно.

1.3.2. Ковалентная связь

По электрическим свойствам ковалентные кристаллы относятся к **диэлектрикам и к полупроводникам** (из-за заполнения валентных энергетических зон).

У них **низкий коэффициент термического расширения и низкая диффузионная подвижность атомов.**

Коэффициент диффузии в этих кристаллах **намного меньше, чем в ионных и металлических.**

1.3.3. Металлическая связь

Современное представление о взаимодействии атомов металлов, образующих кристалл, сформировано работами

- Зоммерфельда,
- Дирака,
- Ферми,
- Блоха,
- Зейтца,
- Ашкрофта,
- Харрисона
- и других исследователей

за счёт применения метода псевдопотенциала.

1.3.3. Металлическая связь

1). Атомы металлов имеют на внешних оболочках небольшое количество электронов (валентные электроны), недостаточное для образования ковалентных связей со своими соседями.

2). Между атомами металла не может образоваться и ионная связь, поскольку металлические атомы обладают одинаковым **средством к электронам.**

Такая особенность приводит к появлению другого типа связи – металлической.

1.3.3. Металлическая связь

Металлическая связь возникает тогда, когда атомы легко теряют валентные электроны с последней оболочки и превращаются в положительно заряженные ионы.

При возникновении металлической связи большое значение имеют **явления, выражающиеся в переходе валентных электронов в свободные, обобществлённые в объёме всего кристалла.**

1.3.3. Металлическая связь

При сближении атомов происходит **перекрывание электронных оболочек** не только двух, но и большего числа атомов.

При росте числа перекрываний образуется **максимальное число связей**.

В результате получаются структуры, имеющие **высокие координационные числа с плотной упаковкой частиц**.

1.3.3. Металлическая связь

Металлический кристалл можно рассматривать как объём, состоящий из положительных ионов, погружённых в среду образованную коллективизированными электронами.

Такие электроны могут перемещаться в объёме материала, образуя своеобразный электронный газ – «свободные электроны».

Плотность электронного газа растёт с повышением валентности металлических атомов, образующих кристалл. При этом кристалл остаётся электрически нейтральным.

1.3.3. Металлическая связь

Связь в решётке металла возникает при взаимодействии положительных ионов со свободными электронами.

Электроны, находящиеся между ионами, как бы стягивают их, стремясь уравновесить силы отталкивания между одноимённо заряженными ионами.

В результате металлическая связь не имеет направленного характера взаимодействия.

Особенностью металлической связи является отсутствие насыщения, характерного, например, для ковалентной связи, определяемой валентностью соответствующих атомов.

1.3.3. Металлическая связь

Силы взаимодействия частиц в кристаллах с металлической связью обусловлены электростатическими силами притяжения между свободными электронами и ионами.

Энергия металлической связи намного меньше, чем у ионных и ковалентных кристаллов. Так, у алюминия она составляет 232 кДж/моль (2,41 эВ), у железа – 394 кДж/моль (4,09 эВ), у меди – 340 кДж/моль ().

1.3.3. Металлическая связь

В некоторых металлах образование устойчивых кристаллов и атомных групп может обеспечиваться не только за счёт коллективизированных валентных электронов.

Для переходных металлов образование устойчивых групп атомов обеспечивается прежде всего **ковалентной связью**, проявление которой связано с наличием недостроенных внутренних оболочек.

Поэтому энергия связи ионов в таких кристаллах очень высока по сравнению, например, со щелочными металлами (например, у железа $V_0=4,09$ эВ, у натрия $V_0=1,13$ эВ).

1.3.3. Металлическая связь

Наличием невысокой энергии связи объясняется лёгкая деформируемость щелочных металлов в сравнении с металлами переходной группы.

Железо или вольфрам, обладающие большой энергией связи, имеют также более высокие температуры плавления и характеризуются очень высокой прочностью.

1.3.3. Металлическая связь

Хорошая электропроводность и теплопроводность металлов обусловлены высокой концентрацией свободных электронов и возможностью их свободного перемещения по объёму.

Материалы с металлической связью имеют достаточно хорошую пластичность и невысокую твёрдость.

1.3.4. Молекулярная связь

Наиболее универсальной является молекулярная связь (или связь Ван-дер-Ваальса).

При этом связь между атомами осуществляется за счёт слабых электростатических сил при поляризации атомов (или молекул).

1.3.4. Молекулярная связь

При сближении атомов происходит **перераспределение зарядов – поляризация.**

При небольшом смещении отрицательных и положительных зарядов в нейтральной молекуле она перестаёт быть нейтральной в электрическом отношении, превращаясь в диполь, т.е. совокупность разноимённых одинаковых по абсолютному значению, расположенных на близком друг от друга расстоянии зарядов.

Диполь создаёт в пространстве вокруг себя электрическое поле, обусловленное полями обоих зарядов диполя.

1.3.4. Молекулярная связь

Полная поляризация возможна при полностью заполненных электронных оболочках. При сближении таких атомов обмен электронами невозможен.

При поляризации возникают силы притяжения между перераспределёнными зарядами. С каждым из соседних атомов образуется мгновенный диполь. Поэтому связь – **нецентральная**.

1.3.4. Молекулярная связь

- С увеличением числа соседей атомы укладываются наиболее компактным образом. Например, инертные газы кристаллизуются в ГЦК-решётку.
- Энергия связи сил Ван-дер-Ваальса невелика, порядка $0,1 = 0,01$ эВ.

1.3.4. Молекулярная связь

К молекулярным кристаллам относятся кристаллы благородных газов, большинство органических кристаллов (жидкие кристаллы, парафиновые цепи и др.), твёрдые вещества из насыщенных молекул, как, например, H_2 , O_2 , HCl , CH_4 и др.

Эти соединения существуют при определённых температурах в твёрдом состоянии за счёт сил Ван-дер-Ваальса, поскольку их молекулы представляют собой полностью насыщенные комплексы с электронными оболочками, аналогичными заполненным атомным электронным оболочкам.

1.3.4. Молекулярная связь

В силу особенностей молекулярной связи молекулярные кристаллы обладают:

- достаточно низкой температурой плавления,
- низкими модулями упругости,
- большими коэффициентами теплового расширения (низкая энергия связи).

Они представляют собой диэлектрики, т.к. строятся из электрически нейтральных атомов или молекул с достроенными электронными зонами.

1.3. Типы межатомных связей

Вещества с достаточно сложной кристаллической структурой часто не удаётся отнести к кристаллам с каким-то определённым типом связи.

Если какая-то связь имеет доминирующее значение, другие типы связи могут также играть некоторую роль. Например, у металлов проявляются некоторые особенности ковалентной и молекулярной связи.

1.3. Типы межатомных связей

В ряде случаев вообще недостаточно принять во внимание лишь парные взаимодействия.

Непарные взаимодействия убывают с расстоянием быстрее, чем другие парные силы между молекулами, но тем не менее в ряде случаев они играют заметную роль.

1.4. Классификация материалов по степени их кристалличности

В зависимости от того, какую часть от всего объёма материала составляет кристаллическая структура, материалы делятся на 4 класса:

- кристаллы - 100% кристаллической фазы;**
- керамики – до 100% кристаллической фазы;**
- полимеры – до 80% кристаллической фазы;**
- стёкла – 0%.**