

Твердое тело. Кристаллическое строение металлов и сплавов

Твердое тело является одним из агрегатных состояний вещества. Оно отличается от других агрегатных состояний (жидкости, газов, плазмы) стабильностью формы. Твердые тела могут быть кристаллическими, аморфными или квазикристаллическими. У кристаллических тел, в отличие от жидкости, присутствует дальний порядок в расположении атомов. Аморфное твердое тело можно рассматривать как жидкость с очень большой вязкостью.

Классификация твердых тел по типу связи.

Химическая связь образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. Энергия химической связи неодинакова для разных твердых тел. По типу химической связи кристаллы подразделяются на **ковалентные, ионные, металлические и молекулярные**. Ионная связь возникает в результате полного обмена валентными электронами, ковалентная – частичного. Силы Ван-дер-Ваальса возникают без обмена зарядами. Металлическая связь по природе ковалентная, но обобществляется множество электронов

Ковалентная (гомеополярная) связь возникает между нейтральными соседними атомами за счет перекрытия их электронных облаков.

Если электронная плотность расположена симметрично между атомами, ковалентная связь называется неполярной. Если электронная плотность смещена в сторону одного из атомов, то ковалентная связь называется полярной.

Одно из существенных свойств ковалентной связи – насыщенность. При ограниченном числе внешних электронов между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома (ограниченное число химических связей).

Другое важное свойство ковалентной связи – направленность в пространстве. Это проявляется в примерно одинаковом геометрическом строении близких по составу химических частиц.

Особенностью ковалентной связи – поляризуемость.

Ковалентные кристаллы – в основном полупроводники и диэлектрики.

Ионная связь образуется за счет кулоновского (электростатического) взаимодействия противоположно заряженных ионов. Такую связь называют ионной или гетерополярной.

Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Ионная связь является ненасыщенной. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Например, в кристалле поваренной соли NaCl каждый положительно (отрицательно) заряженный ион натрия (хлора) окружен соответствующим числом отрицательно (положительно) заряженных ионов хлора (натрия). Ионная связь – сильная связь с энергией от сотен до десятков тысяч килоджоулей на моль. Поэтому твердые тела с ионной связью имеют высокие температуры плавления. Ионные кристаллы – в основном диэлектрики, прозрачны в широком диапазоне частот.

Металлическая связь. Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что слабо удерживают свои внешние электроны. В кристаллической решетке металла эти электроны покидают свои атомы, превращая их в положительно заряженные ионы. Связь возникает вследствие взаимодействия положительных ионов решетки с электронным газом: электроны, находящиеся между ионами стремятся приблизить их друг к другу, уравновешивая силы отталкивания.

Благодаря наличию свободных, не связанных с определенными атомами электронов, металлы хорошо проводят электрический ток и тепло. При нагревании металла колебания катионов усиливаются. Электронам труднее продвигаться между ними, поэтому электрическое сопротивление металла увеличивается. Металлическая связь существует не только в твердых кристаллах металлов, но и в расплавах и в аморфном состоянии.

Силы Ван-дер-Ваальса

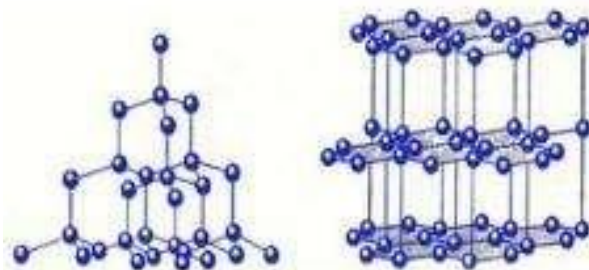
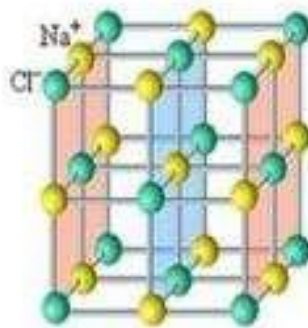
Силы Ван-дер-Ваальса (Вандерваальсовы силы) — силы межмолекулярного (и межатомного) взаимодействия. Этим термином первоначально обозначались все такие силы, в современной науке он обычно применяется к силам, возникающим при поляризации молекул и образовании диполей. Открыты Й. Д. Ван дер Ваальсом в 1869 году.

Вандерваальсовы силы межатомного взаимодействия инертных газов обуславливают возможность существования агрегатных состояний инертных газов (газ, жидкость и твёрдые тела).

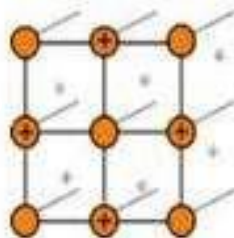
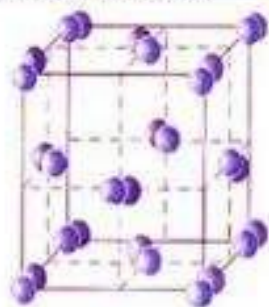
К вандерваальсовым силам относятся взаимодействия между диполями (постоянными и наведёнными). Название связано с тем фактом, что эти силы являются причиной поправки на внутреннее давление в уравнении состояния реального газа Ван-дер-Ваальса. Эти взаимодействия, а также водородные связи, определяют формирование пространственной структуры биологических макромолекул.

Кристаллы – твердые тела, обладающие трехмерной периодической атомной (молекулярной) структурой и имеющие форму правильных симметричных многогранников

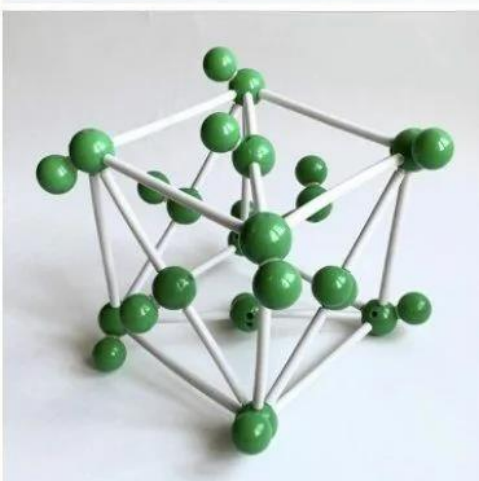
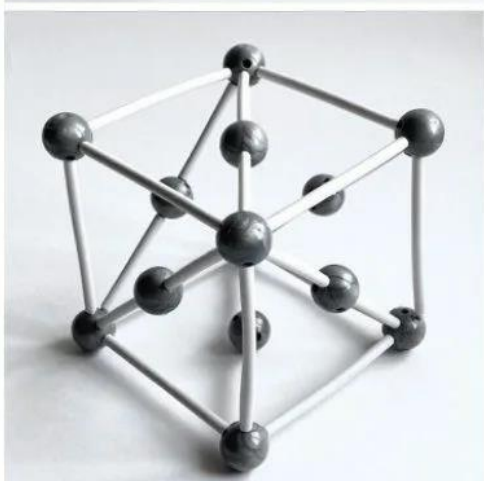
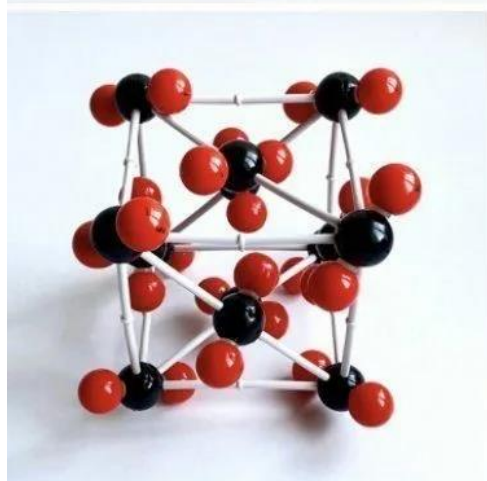
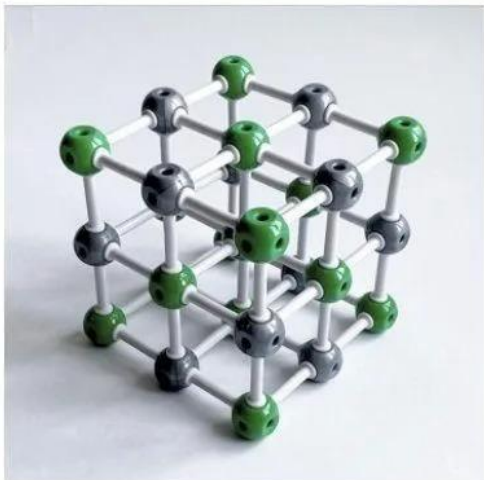
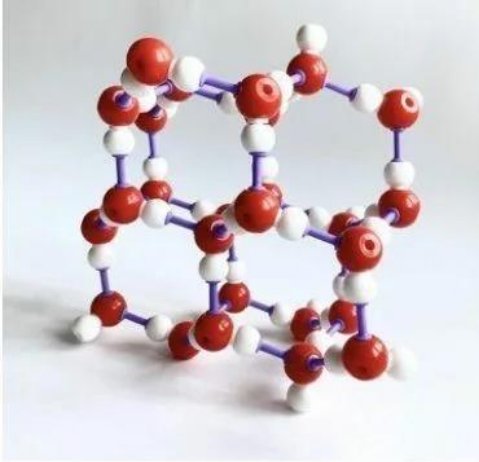
Кристаллическая структура – периодически повторяющаяся в пространстве элементарная часть кристаллической решетки (элементарная ячейка). С каждой точкой ячейки связана группа атомов, которая называется базисом. Базис повторяется в пространстве и образует кристаллическую структуру.



Кристаллические решетки алмаза (слева) и графита (справа)



Тип решетки	Примеры веществ	Физические свойства веществ
<u>Ионная</u>	Соли, оксиды и гидроксиды типичных металлов	Твердые, хрупкие, тугоплавкие, многие растворимы в воде, расплавы проводят электрический ток
<u>Атомная</u>	алмаз(C), графит(C), бор(B), кремний(Si). оксид алюминия (Al_2O_3), оксид кремния (IV)- SiO_2	Очень твердые, очень тугоплавкие, прочные, нелетучие, не растворимы в воде
<u>Молекулярная</u>	При обычных усл. –г/ж ($O_2, H_2, Cl_2, N_2, Br_2,$ H_2O, CO_2, HCl) Сера S_8 , белый фосфор P_4 , йод I_2 ; органические вещества	Непрочные, летучие, легкоплавкие, способны к возгонке, имеют небольшую твердость
<u>Металлическая</u>	Металлы и сплавы	Ковкие, обладают блеском, пластичностью, тепло- и электропроводны

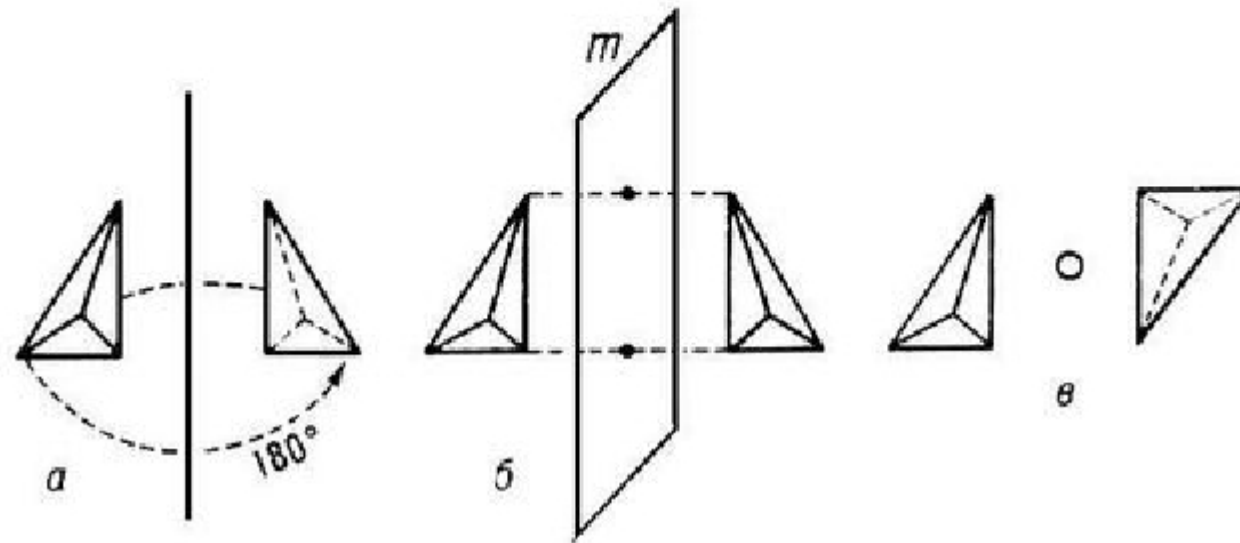


Симметрия в кристаллах

Под симметрией кристаллов понимается закономерная повторяемость одинаковых граней, ребер и вершин относительно некоторых вспомогательных геометрических образов (прямая линия, плоскость, точка). Вспомогательные геометрические образы, с помощью которых обнаруживается симметрия кристалла, называются элементами симметрии

К элементам симметрии кристалла относятся ось симметрии, плоскость симметрии, центр симметрии. В современной кристаллографической литературе приняты следующие символы для их обозначения: ось симметрии – L , плоскость симметрии – P , центр симметрии – C .

Симметрия в кристаллах



Простейшие элементы симметрии кристаллов: а — ось симметрии совмещает фигуру с собой поворотом на $180^\circ/N$ (N — порядок оси симметрии);
б — плоскость симметрии m — совмещает фигуру «отражением»;
в — центр симметрии — действует как поворот и отражение одновременно.

В зависимости от пространственной симметрии, все кристаллические решётки подразделяются на семь кристаллических систем. По форме элементарной ячейки они могут быть разбиты на шесть **сингоний**. Все возможные сочетания имеющихся в кристаллической решётке поворотных осей симметрии и зеркальных плоскостей симметрии приводят к делению кристаллов на **32 класса симметрии**, а с учётом винтовых осей симметрии и скользящих плоскостей симметрии на **230 пространственных групп**.

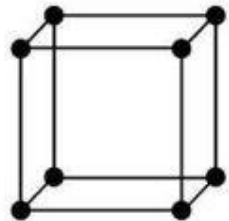
Сингонія (греческое слово) — классификация кристаллографических групп симметрии, кристаллов и кристаллических решёток в зависимости от системы координат (координатного репера); группы симметрии с единой координатной системой объединяются в одну сингонию. Кристаллы, принадлежащие к одной и той же сингонии, имеют подобные углы и рёбра элементарных ячеек.

Кристаллическая система — классификация кристаллов и кристаллографических групп, основанная на наборе элементов симметрии, описывающих кристалл и принадлежащих кристаллографической группе.

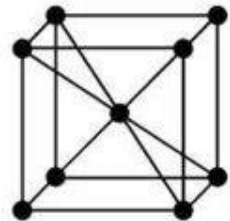
Система решётки — классификация кристаллических решёток в зависимости от их симметрии.

В литературе существует путаница всех трёх понятий: сингонии, кристаллической системы и системы решётки, — которые часто используются как синонимы.

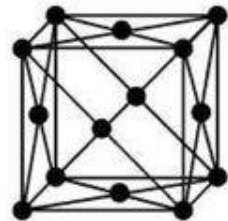
Симметрия кристаллов.



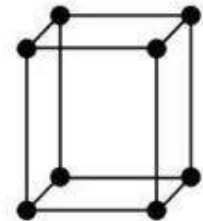
Кубическая P



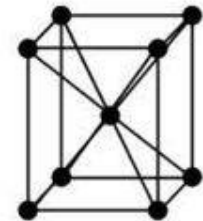
Кубическая I



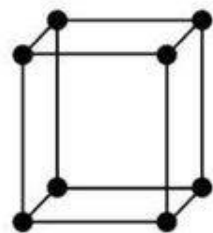
Кубическая F



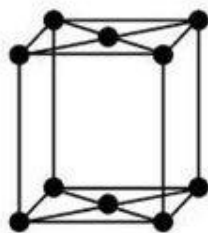
Тетра-
гональная P



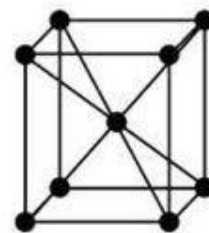
Тетра-
гональная I



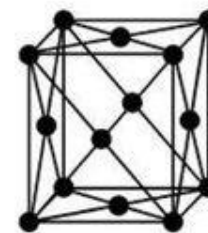
Ромбическая P



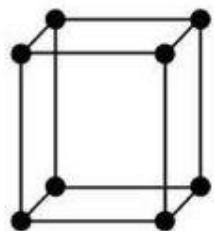
Ромбическая C



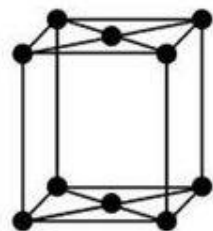
Ромбическая I



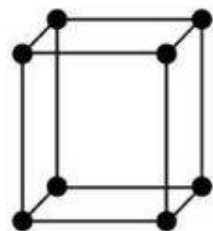
Ромбическая F



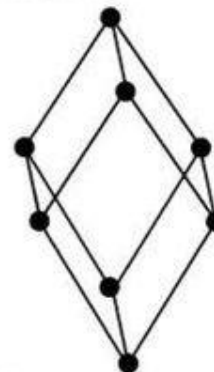
Моно-
клинная P



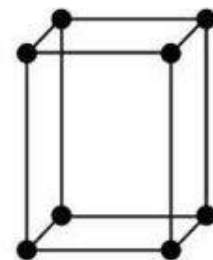
Моно-
клинная C



Триклинная



Тригональная



Гекса-
гональная

Трехмерные решетки Браве

Исторически первой классификацией кристаллов было деление на сингонии, в зависимости от кристаллографической системы координат. За координатные оси выбирались оси симметрии кристалла, а при их отсутствии — ребра кристалла. В свете современного знания о структуре кристаллов таким направлениям соответствуют трансляции кристаллической решётки, и за систему координат выбираются трансляции ячейки Браве в стандартной установке. В зависимости от соотношения между длинами этих трансляций и углами между ними α , β , γ выделяют шесть различных сингоний, которые распадаются на три категории в зависимости от числа равных длин трансляций:

- Низшая категория (все трансляции не равны друг другу)
 - Триклинная: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
 - Моноклинная: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
 - Ромбическая: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Средняя категория (две трансляции из трёх равны между собой)
 - Тетрагональная: $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 - Гексагональная: $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
- Высшая категория (все трансляции равны между собой)
 - Кубическая: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

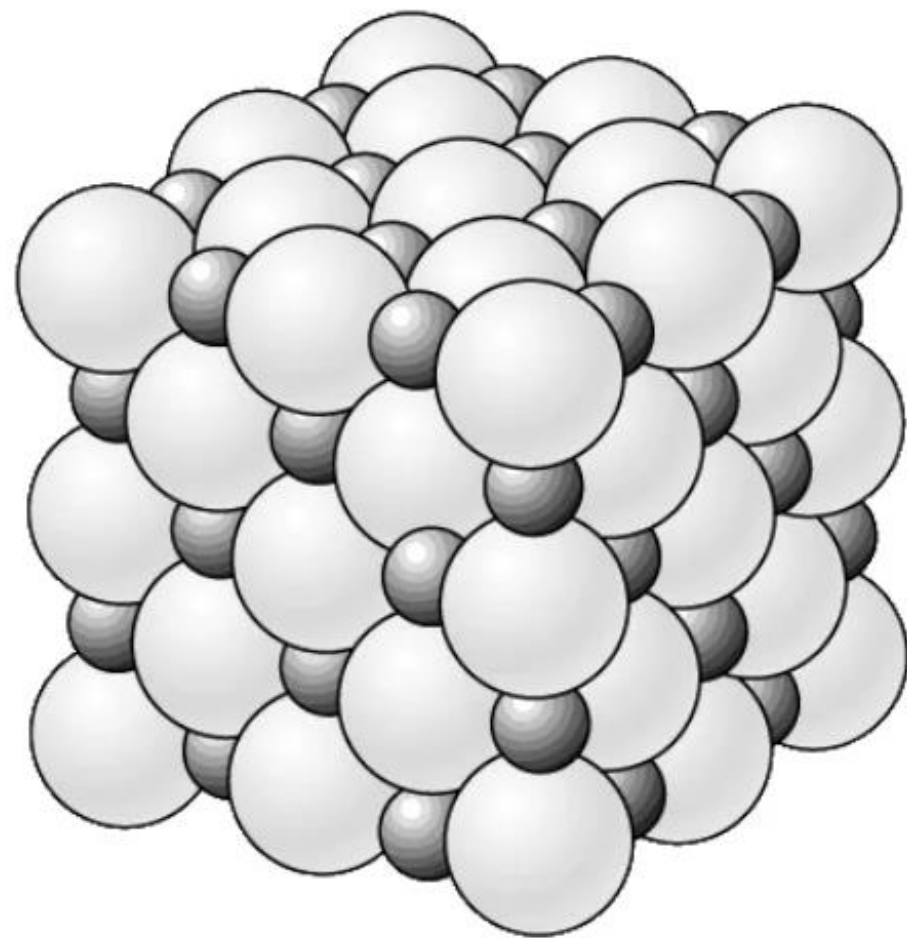
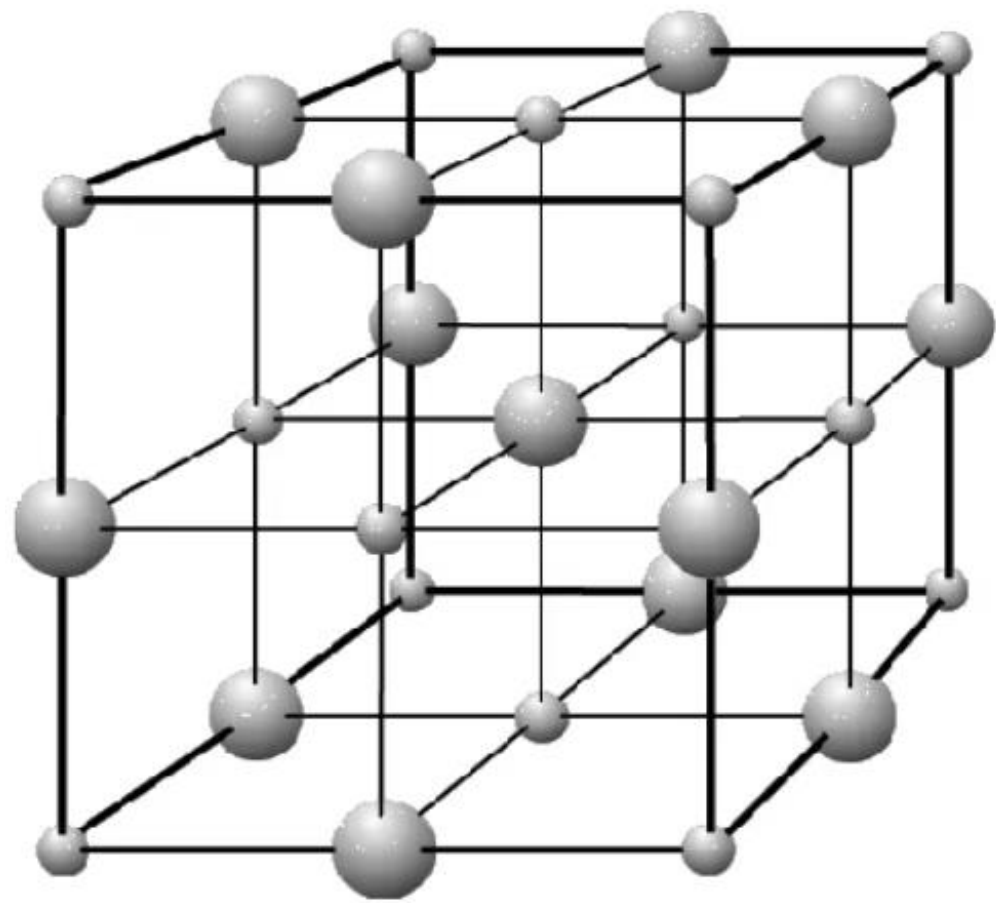
Помимо основных трансляций, на которых строится элементарная ячейка, в кристаллической решётке могут присутствовать дополнительные трансляции, называемые **решётками Браве**. В трёхмерных решётках бывают гранецентрированная (F), объёмноцентрированная (I), базоцентрированная (A, B или C), примитивная (P) и ромбоэдрическая (R) решётки Браве.

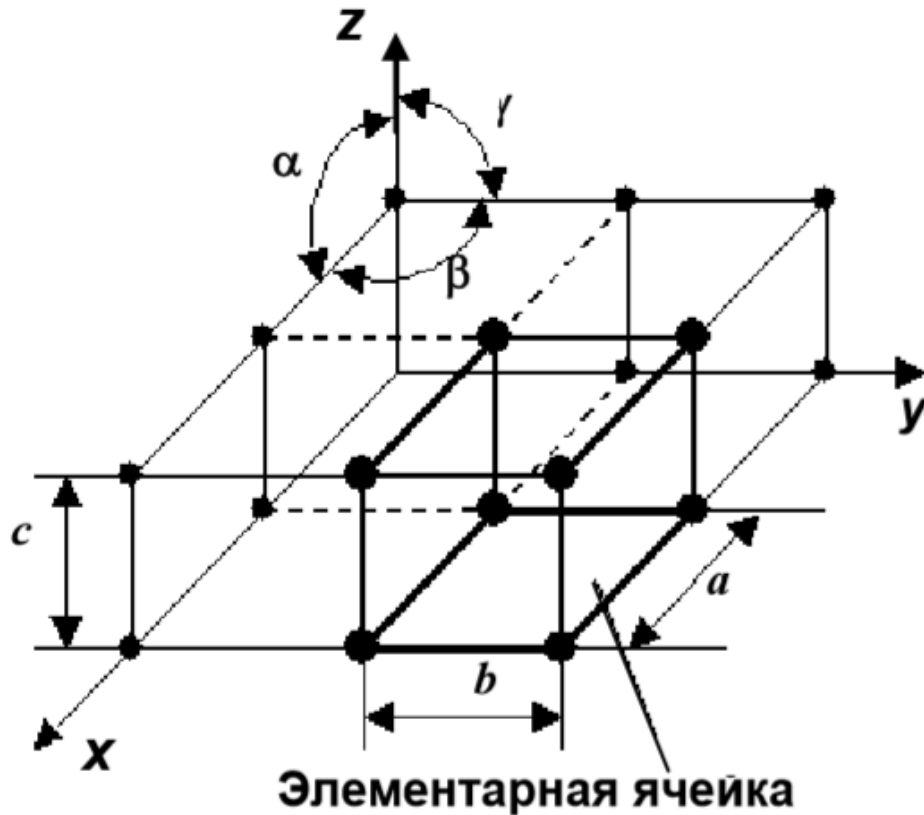
Примитивная система трансляций состоит из множества векторов (a, b, c) , во все остальные входят одна или несколько дополнительных трансляций.

Так, в объёмноцентрированную систему трансляций Браве входят четыре вектора $(a, b, c, \frac{1}{2}(a+b+c))$, в гранецентрированную — шесть $(a, b, c, \frac{1}{2}(a+b), \frac{1}{2}(b+c), \frac{1}{2}(a+c))$.

Базоцентрированные системы трансляций содержат по четыре вектора: A включает вектора $(a, b, c, \frac{1}{2}(b+c))$, B — вектора $(a, b, c, \frac{1}{2}(a+c))$, а C — $(a, b, c, \frac{1}{2}(a+b))$, центрируя одну из граней элементарного объёма.

В системе трансляций Браве R дополнительные трансляции возникают только при выборе гексагональной элементарной ячейки и в этом случае в систему трансляций R входят вектора $(a, b, c, \frac{1}{3}(a+b+c), -\frac{1}{3}(a+b+c))$.


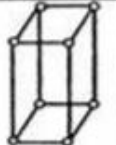
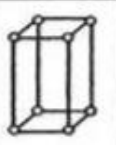

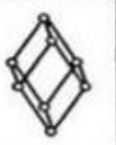
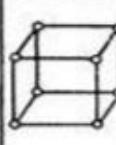
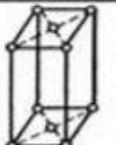


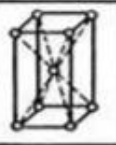
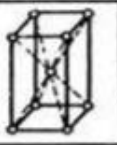
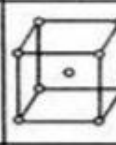
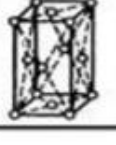
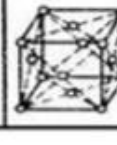




Параметры элементарной ячейки:

a, b, c – периоды решетки – расстояние между центрами ближайших атомов; углы между кристаллографическими осями – α, β, γ ; координационное число – количество атомов, расположенных на ближайшем одинаковом расстоянии от любого атома; базис решетки – количество атомов в элементарной ячейке; плотность упаковки – отношение объема, занятого атомами к объему ячейки. В зависимости от соотношения между величинами **a, b, c** и α, β, γ различают семь кристаллических структур

В металлах отсутствуют направленные связи, т. к. валентные электроны принадлежат всему кристаллу. Это и определяет высокую симметрию и компактность структур большинства металлических кристаллов.

Сингония Тип решетки	Три- клинная	Моно- клинная	Ромби- ческая	Тетраго- нальная	Триго- нальная (ромбоэдр- рическая)	Гексаго- нальная	Куби- ческая
Примитивный							
Базоцентри- рованный							
Объемноцен- трированный							
Гранецентри- рованный							

Наиболее распространены следующие структуры.

кубическая – куб со сторонами $a = b = c$ и углами $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;

тетрагональная – параллелепипед: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;

ромбическая – параллелепипед: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;


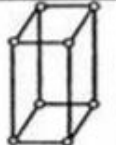
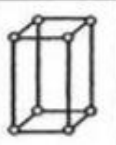

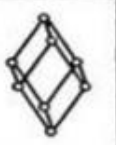
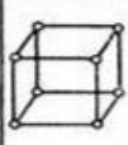
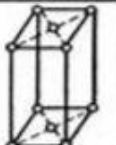


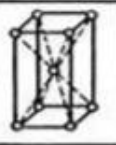
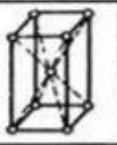
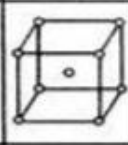
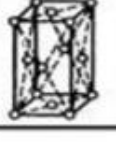
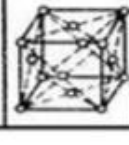
тригональная (ромбоэдр – куб, вытянутый вдоль пространственной диагонали): $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, $< 120^\circ$;

гексагональная – состоит из трех призм с основанием в форме ромба: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;

моноклинная – параллелепипед: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$;

триклинная – косоугольный параллелепипед:

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

Сингония Тип решетки	Три- клинная	Моно- клинная	Ромби- ческая	Тетраго- нальная	Триго- нальная (ромбозд- рическая)	Гексаго- нальная	Куби- ческая
Примитивный							
Базоцентри- рованный							
Объемноцен- трированный							
Гранецентри- рованный							

Гранецентрированная кубическая решетка. Атомы находятся в вершинах куба и центре каждой грани. Решетку имеют: Fe α , Cu, Al, Ni.

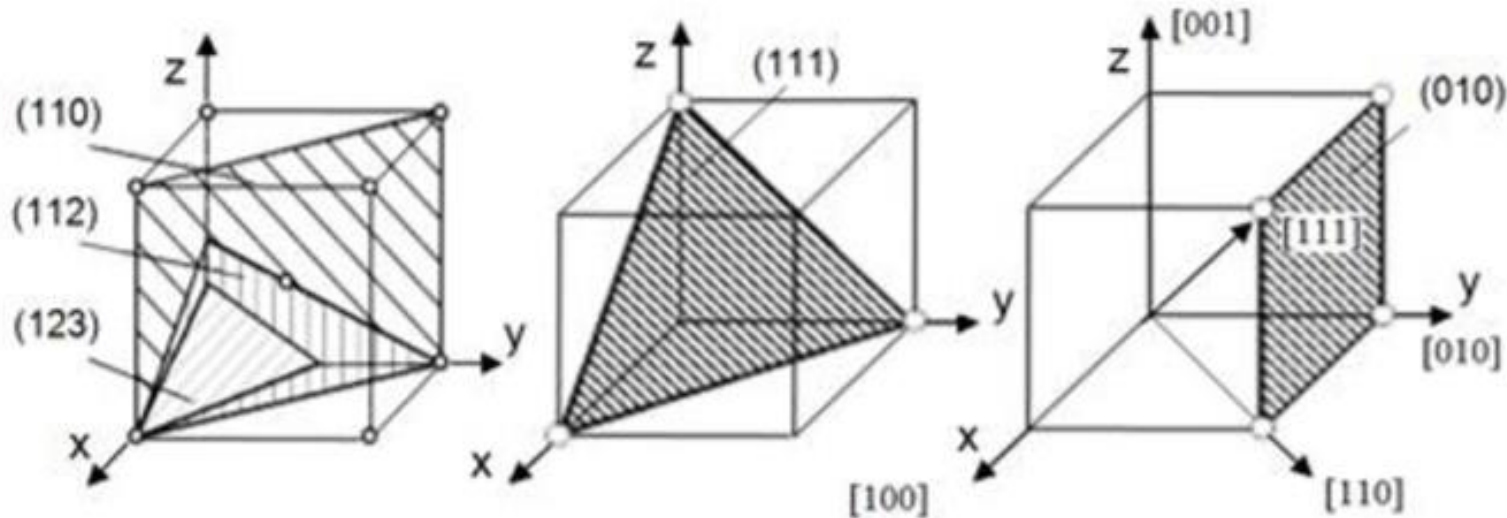
Объемноцентрированная кубическая решетка. Атомы находятся в вершинах и центре куба – на пересечении его главных диагоналей. Решетку имеют: Fe γ , Cr, W, V, Mo.

Гексагональная плотноупакованная решетка. Атомы находятся в вершинах и центрах шестиугольников; центрах боковых граней, чередуясь через грань. Решетку имеют: Zn, Mg, Cd, Be.

Тетрагональная решетка бывает объемно- и гранецентрированной. Решетку имеют: In, β -Sn, В. У некоторых металлов (железо, титан) кристаллическая структура меняется при изменении температуры – **явление полиморфизма.**

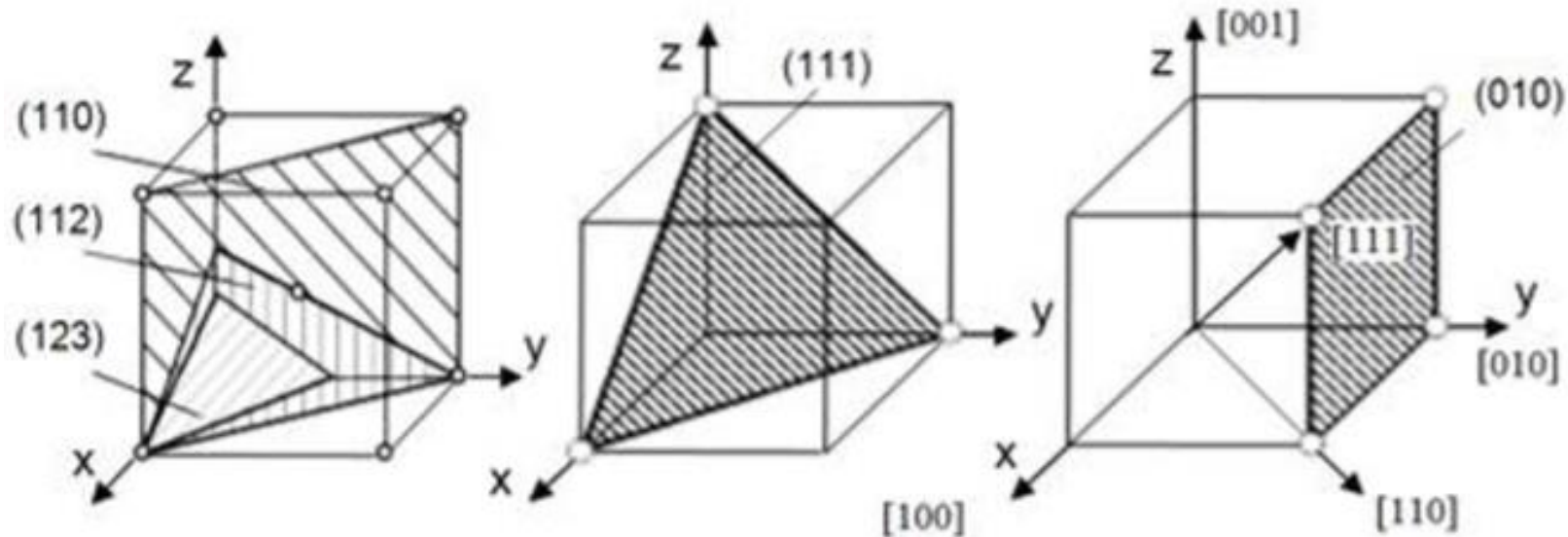
Кристаллографические плоскости и направления.

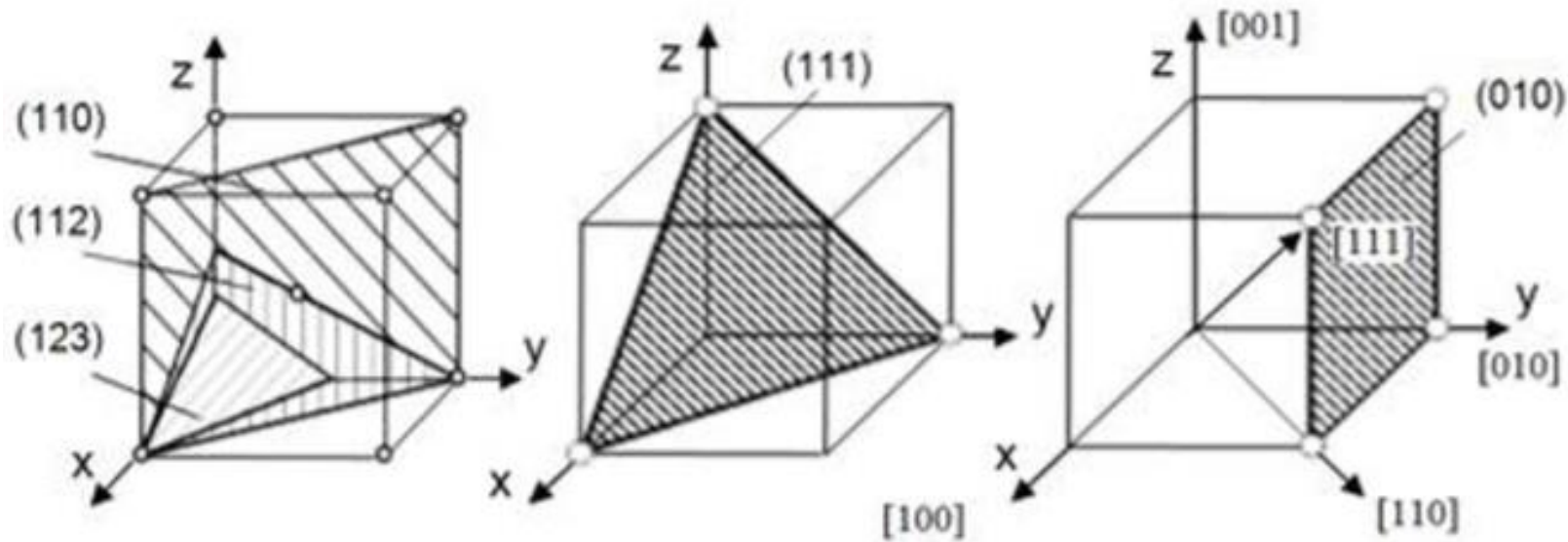
Плотность упаковки атомов в разных плоскостях и по разным направлениям неодинаковая. Свойства кристалла в разных направлениях разные – анизотропия. Чтобы понять явление анизотропии, необходимо обозначить плоскости и направления в кристалле. Плоскости (прямые), проведенные в кристаллической решетке через узлы (атомы), называются кристаллографическими плоскостями (направлениями). Для обозначения кристаллографических плоскостей и направлений пользуются индексами Миллера. Чтобы установить индексы Миллера, элементарную ячейку кристалла вписывают в пространственную систему координат. Оси координат (x, y, z) называются кристаллографическими осями. За единицу измерения вдоль каждой оси принимается период решетки, т. е. длина ребер элементарной ячейки



Индексы кристаллографических плоскостей.

Чтобы найти индексы плоскости простой кубической решетки, нужно: 1) установить координаты точек пересечения плоскости с осями координат, измеренные в постоянных решетки a , b , c ; 2) взять обратные значения этих чисел; 3) привести их к общему знаменателю); 4) отбросить общие знаменатели и заключить в скобки переписанные по порядку числители этих дробей. Это и будут индексы Миллера (hkl).





Пример 1. Плоскость отсекает на осях координат (x, y, z) отрезки 1, 1/2, 1/3. Обратные величины: 1, 2, 3. Это целые числа. Символ плоскости – (123). Следует читать: один, два, три.

Пример 2. Плоскость отсекает на осях координат отрезки 4, 3, 2. Обратные величины: 1/4 : 1/3 : 1/2. Приведение к общему знаменателю: 1/4 : 1/3 : 1/2 = 3/12 : 4/12 : 6/12. Символ плоскости – (346).

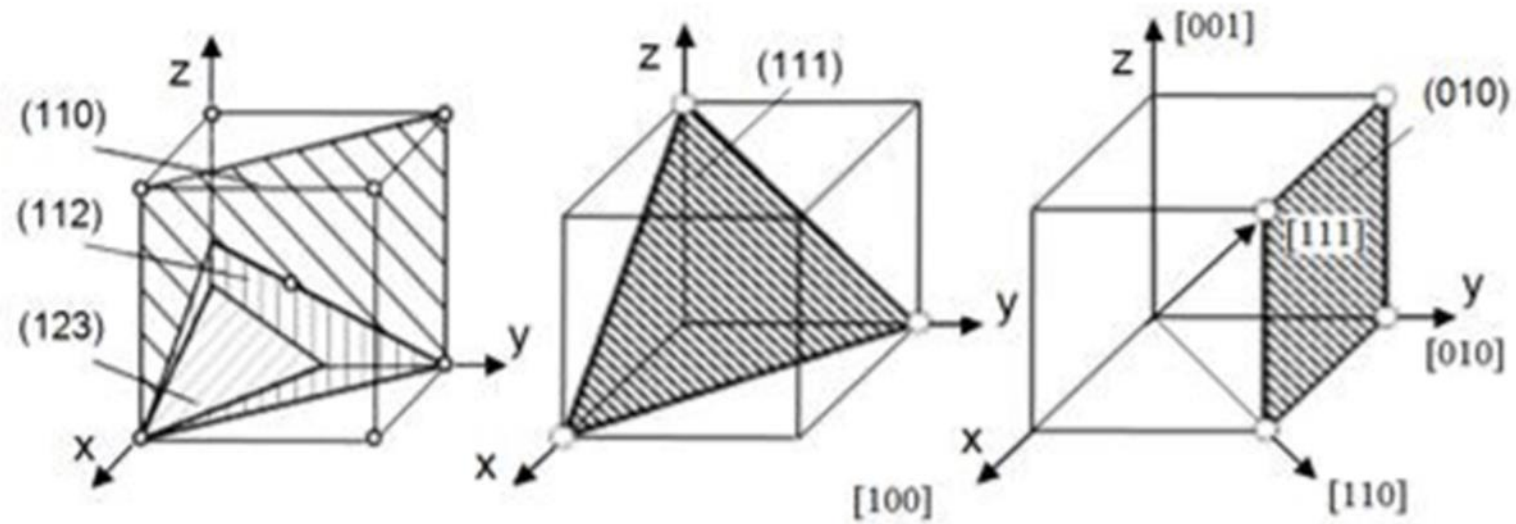
Все параллельные плоскости имеют одинаковые индексы. Если плоскость пересекает ось в области отрицательных значений координат, то соответствующий индекс будет отрицательным и знак минус ставится над индексом. Плоскость, параллельная какой-либо координатной оси, имеет по этой оси индекс нуль, так как $1/\infty = 0$.

Зная индексы (hkl) плоскости, можно подсчитать межплоскостное расстояние d между плоскостями данного семейства для кубических кристаллов с периодом решетки a по формуле

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

Индексы кристаллографических направлений

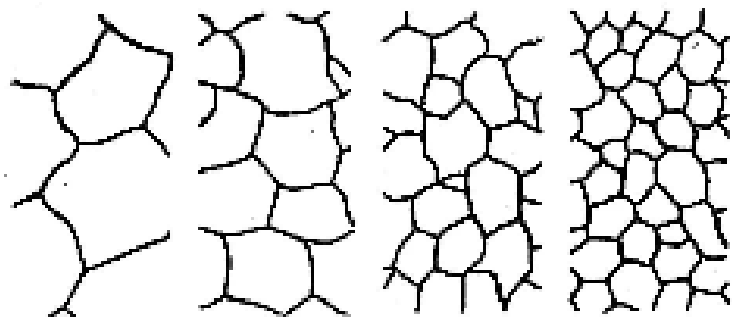
Индексы направления представляют собой три наименьших целых числа, характеризующих положение ближайшего узла, лежащего на данном направлении. Ориентация прямой определяется координатами двух ее точек. При определении индексов направлений необходимо, чтобы: одна точка направления совпадала с началом координат; установить координаты любой другой точки, лежащей на данной прямой, в единицах периода решетки; привести отношения этих координат к отношению трех наименьших целых чисел. При вычислении не рассматриваются обратные величины. Заключив полученные числа в квадратные скобки, получим индексы кристаллографического направления.



КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

Число ближайших к данному атому соседних одинаковых атомов в атомной структуре кристалла или центров молекул, ближайших к центру данной молекулы, в молекулярных кристаллах. Если центры этих ближайших соседей соединить друг с другом прямыми линиями, то получится многогранник (в частном случае плоская фигура), наз. координационным. Значение К. ч. в разл. структурах колеблется от 2 до 14. Напр., в структуре алмаза, Ge, Si и ZnS К. ч. равно 4, координац. многогранник - тетраэдр. В структурах типа NaCl К. ч. равно 6, координац. многогранник - октаэдр. В нек-рых металлах (Cu, Au и др.) К. ч. равно 12, многогранник - кубооктаэдр. Все соседние атомы, ближайшие к данному, составляют его координац. сферу (1-ю координац. сферу; иногда употребляют понятия 2-й, 3-й и т. д. координац. сфер).

Понятие "К. ч." применяется и при описании структуры аморфных тел и жидкостей. В этом случае оно является статистическим, поэтому К. ч. может оказаться не целым. Для жидкостей К. ч.- мера ближнего порядка; по тому, насколько К. ч. жидкости близко к К. ч. кристалла, судят о близости её структуры к структуре кристалла.

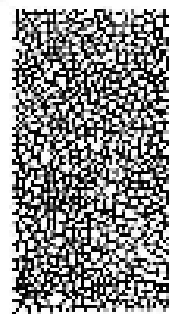
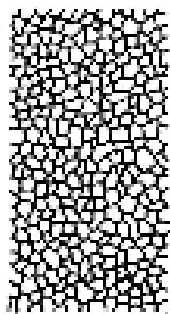
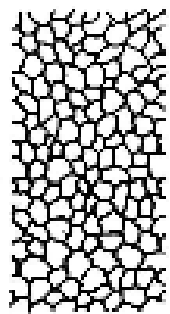
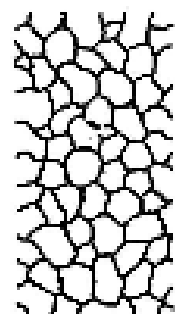
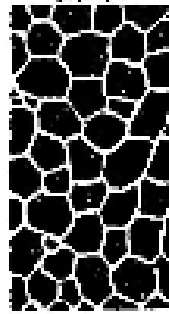
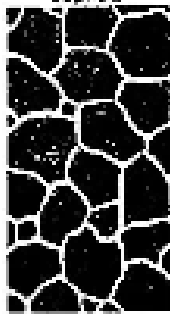
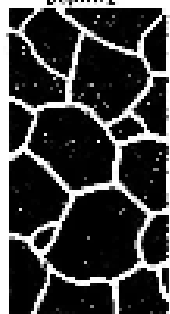


Шаг 1

Шаг 2

Шаг 3

Шаг 4

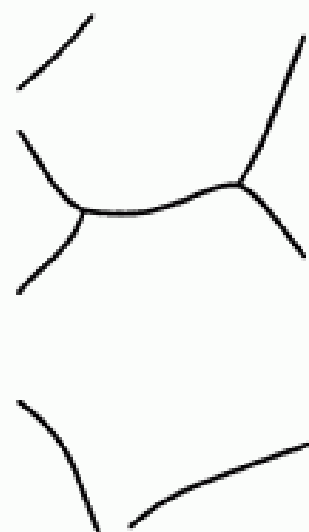
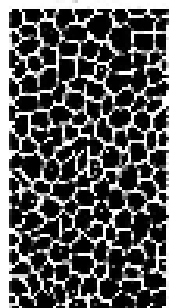
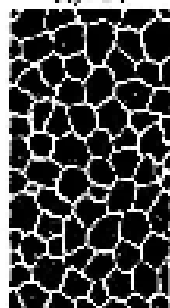


Шаг 5

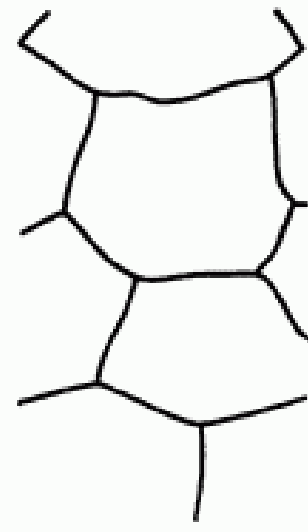
Шаг 6

Шаг 7

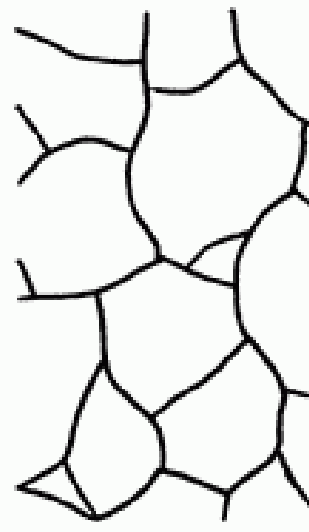
Шаг 8



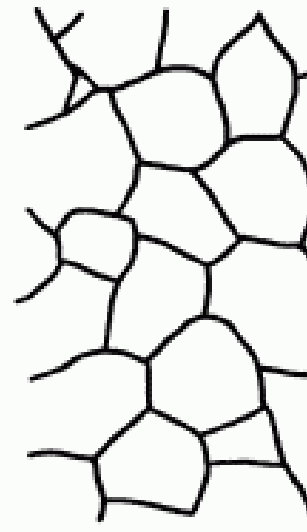
1



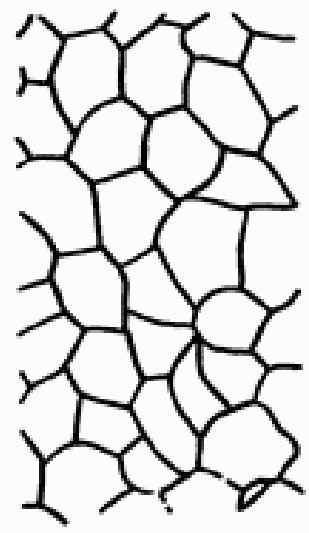
2



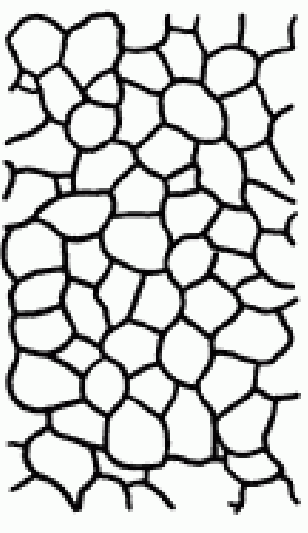
3



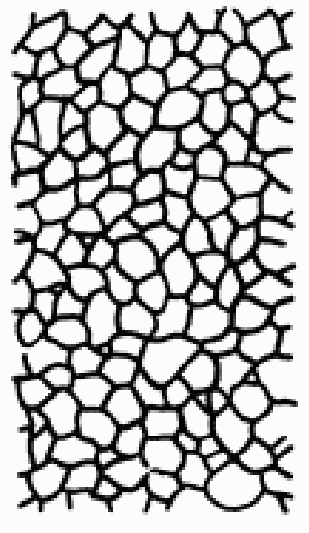
4



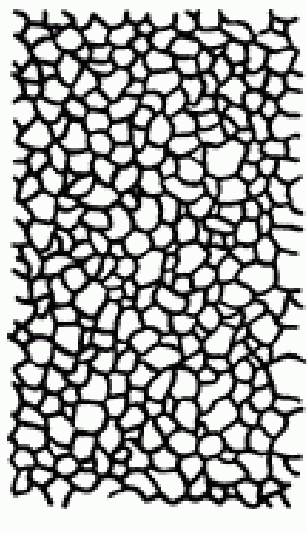
5



6



7



8