



Московский государственный технический университет
имени Н. Э. Баумана

Учебное пособие

Н.С. Герасимова

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ
И ИХ ДЕФЕКТЫ**

Издательство МГТУ имени Н. Э. Баумана

Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана
Калужский филиал

Н.С. Герасимова

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ
И ИХ ДЕФЕКТЫ**

Учебное пособие



УДК 669.01
ББК 30.3
Г37

Рецензент:

зам. главного инженера ОАО «Калужский турбинный завод»
А.З. Павловский

Утверждено методической комиссией КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана
(протокол № 1 от 06.10.15)

Герасимова Н. С.

Г37 Кристаллические решетки и их дефекты : учебное пособие по курсу «Материаловедение». — Калуга : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016. — 72 с.

В учебном пособии рассматриваются необходимые теоретические сведения по разделу «Кристаллические решетки и их дефекты»: различные виды кристаллических решеток, их дефектов и взаимодействия этих дефектов. Пособие предназначено для студентов всех специальностей.

УДК 669.01
ББК 30.3

© Герасимова Н.С., 2016
© Издательство МГТУ
им. Н.Э. Баумана, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллография — одна из главных фундаментальных наук о Земле, её веществе. Это наука не только о кристаллах, о процессах их образования, об их внешней форме, внутреннем строении и физических свойствах, но и о закономерностях развития Земли, её формы, о процессах, происходящих в глубинах геосфер. Во всем мире кристаллографические знания приобретают все большее значение.

В огромном ряду материалов, с незапамятных времен известных человеку и широко используемых им в своей жизни и деятельности, металлы всегда занимали особое место. Подтверждение этому — и в названиях эпох: *золотой, серебряный, бронзовый, железный* века.

Все металлы, затвердевающие в нормальных условиях, представляют собой кристаллические вещества, т. е. укладка атомов в них характеризуется определенным порядком — периодичностью, как по различным направлениям, так и по различным плоскостям. Этот порядок определяется понятием «*кристаллическая решетка*».

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

- ◆ «металлический блеск» (хорошая отражательная способность);
- ◆ пластичность;
- ◆ высокая теплопроводность;
- ◆ высокая электропроводность.

Данные свойства обусловлены особенностями строения металлов. Согласно теории металлического состояния, *металл представляет собой вещество, состоящее из положительных ядер, вокруг которых по орбиталям вращаются электроны*. На последнем уровне число электронов невелико и они слабо связаны с ядром. Эти электроны имеют возможность перемещаться по всему объему металла, т. е. принадлежать целой совокупности атомов.

Таким образом, пластичность, теплопроводность и электропроводность обеспечиваются наличием «электронного газа».

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Строение вещества определяется не только взаимным расположением атомов, но и расположением этих частиц в пространстве. Наиболее упорядочено размещение атомов, молекул и ионов в **кристаллах** (от греч. «*кристаллос*» — лед), где химические частицы (атомы, молекулы, ионы) расположены в определенном порядке, образуя в пространстве кристаллическую решетку. Их в кристалле изображают точками и называют **узлами**.

Твердые кристаллы — трехмерные образования, характеризующиеся строгой повторяемостью одного и того же элемента структуры (элементарной ячейки) во всех направлениях.

Элементарная ячейка представляет собой наименьший объем кристалла в виде параллелепипеда, повторяющегося в кристалле бесконечное число раз. Следовательно, **элементарная ячейка кристалла** — это наименьший объем кристаллической решетки вещества, отображающий его химический состав и все особенности внутренней структуры (рис. 1).

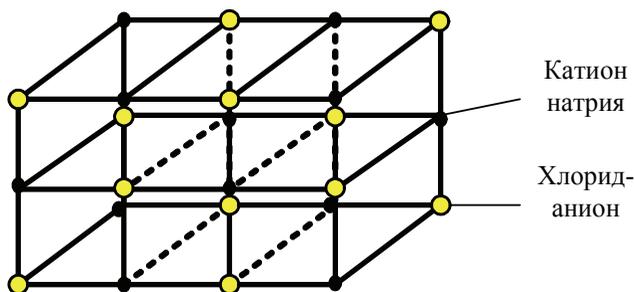


Рис. 1. Элементарная ячейка NaCl

Этот внутренний порядок, характерный для кристаллических твердых тел, позволяет, рассматривая только небольшую часть кристалла, получить представление о строении всего кристалла.

Особые свойства кристаллов:

1. Главным критерием кристаллического состояния является *дальний порядок расположения частиц*, т. е. порядок расположения частиц в веществе сохраняется во всех направлениях по всему объему и не нарушается длительное время.
2. Одним из основных признаков кристаллов является наличие *анизотропии* (зависимость механических, оптических, магнитных, электрических свойств кристалла от направления), сущность которой заключается в том, что у кристаллов так называемые *векториальные свойства* зависят от направления (твердость, теплопроводимость и электропроводимость, коэффициент теплового расширения и т. д.). Это свойство кристаллов используется при производстве оптических квантовых генераторов, в различных технологических процессах обработки монокристаллов полупроводников.
3. Кристаллы вещества характеризуются *постоянной величиной температуры кристаллизации и плавления*.

Одиночные кристаллы — **монокристаллы** (линейные размеры — от нескольких нм до 1 м), т. е. единый кристалл — редко встречаются в природе, в основном их получают искусственно. Гораздо чаще в природе мы встречаемся с **поликристаллами** (это сростки большого числа по-разному ориентированных мелких кристаллов неправильной внешней формы) — соединениями, состоящими из большого числа кристаллических зерен.

Поликристаллические материалы состоят из большого числа сросшихся друг с другом мелких кристаллических зерен (кристаллитов), хаотически ориентированных в разных направлениях. К поликристаллическим материалам относятся металлы, многие керамические материалы. Поликристаллические вещества обычно изотропны, однако если в ориентации кристаллитов создать упорядоченность (например, механической обработкой металла в прокатном стане, поляризацией сегнетокерамики), то материал становится анизотропным. Такие тела с искусственно созданной анизотропией называют **текстурами**.

1.1.1. Нитевидные кристаллы

Нитевидные кристаллы (или «усы») — это монокристаллы в форме иголок и волокон, имеющие диаметр от нескольких нм, до

нескольких сот мкм и большое отношение длины к диаметру (обычно более 100).

Наиболее важное свойство нитевидных кристаллов — *уникально высокая прочность*, в несколько раз превосходящая прочность массивных моно- и поликристаллов. Высокая прочность нитевидных кристаллов объясняется совершенством их структуры и значительно меньшим, чем у массивных кристаллов, количеством (а иногда полным отсутствием) объемных и поверхностных дефектов. Одна из важнейших причин малой дефектности нитевидных кристаллов — их малые размеры, при которых вероятность присутствия дефекта в кристалле невелика. В нитевидных кристаллах, в отличие от поликристаллических волокон, не могут идти процессы рекристаллизации, обычно вызывающие резкое падение прочности при высоких температурах.

Технологию получения нитевидных кристаллов каждая научная группа по понятным причинам старается держать в секрете. Известно несколько методов получения таких структур:

- ◆ физическое испарение с последующей конденсацией;
- ◆ осаждение из газовой фазы при участии химических реакций;
- ◆ кристаллизация из растворов;
- ◆ направленная кристаллизация эвтектических сплавов;
- ◆ выращивание на пористых мембранах и др.

Наиболее важные направления в применении нитевидных кристаллов — реализация их высоких прочностных свойств в композиционных материалах, а также использование их высокой тепловой и абразивной стойкости.

1.1.2. Аморфные вещества

Главный признак **аморфного** (от греч. «*аморфос*» — бесформенный) состояние вещества — отсутствие атомной или молекулярной решетки, т. е. трехмерной периодичности структуры, характерной для кристаллического состояния.

При охлаждении жидкого вещества не всегда происходит его кристаллизация. При определенных условиях может образоваться неравновесное твердое аморфное (стеклообразное) состояние. В стеклообразном состоянии могут находиться простые вещества (*угле-*

род, фосфор, мышьяк, сера, селен), оксиды (например, бора, кремния, фосфора), галогениды, халькогениды, многие органические полимеры.

Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно для всех металлов и сплавов. Для практического применения обычно используют сплавы переходных металлов — около 80 % (ат.) (Fe, Co, Mn, Cr, Ni и др.), в которые для образования аморфной структуры добавляют **аморфообразующие элементы** — около 20 % (B, C, Si, P, S).

В этом состоянии вещество может быть устойчиво в течение длительного промежутка времени: например возраст некоторых вулканических стекол исчисляется миллионами лет. Физические и химические свойства вещества в стеклообразном аморфном состоянии могут существенно отличаться от его свойств в кристаллическом состоянии. Например, стеклообразный *диоксид германия* химически более активен, чем кристаллический. Различия в свойствах жидкого и твердого аморфного состояния определяются характером теплового движения частиц.

Существуют вещества, которые в твердом виде могут находиться только в аморфном состоянии. Это относится к полимерам с нерегулярной последовательностью звеньев.

Аморфные тела **изотропны**, т. е. их механические, оптические, электрические и другие свойства **не зависят от направления**. *У аморфных тел нет фиксированной температуры плавления: плавление происходит в некотором температурном интервале.* Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств.

Для аморфного состояния характерно наличие только ближнего порядка. Структуры аморфных веществ напоминают жидкости, однако обладают гораздо меньшей текучестью. Аморфное состояние обычно неустойчиво. Под действием механических нагрузок или при изменении температуры аморфные тела могут закристаллизоваться. Реакционная способность веществ в аморфном состоянии значительно выше, чем в кристаллическом.

Аморфная структура характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, благодаря чему в ней нет кристаллической анизотропии, отсутствуют границы блоков, зерен и другие дефекты структуры, типичные для поликристаллических сплавов.

Следствием наличия аморфной структуры являются необычные магнитные, механические, электрические свойства и коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов.

Методы получения аморфных металлов. Сверхвысокие скорости охлаждения для получения аморфной структуры можно реализовать различными способами. Общим в них является необходимость обеспечения скорости охлаждения не ниже 10^6 К/с. Известны следующие методы получения аморфных металлов:

- ◆ катапультирование капли на холодную пластину;
- ◆ распыление струи газом или жидкостью;
- ◆ центрифугирование капли или струи;
- ◆ расплавление тонкой пленки поверхности металла лазером с быстрым отводом тепла массой основного металла;
- ◆ сверхбыстрое охлаждение из газовой среды и др.

Использование этих методов позволяет получать ленту различной ширины и толщины, проволоку и порошки.

1.1.3. Нанокристаллические материалы

Нанокристаллическими называют материалы с размерами кристаллов (зерен или частиц) менее 100 нм. По комплексу свойств они существенно отличаются от обычных материалов такого же химического состава, даже если структура последних является мелкозернистой с размером зерен в поперечном направлении не более 5–10 мкм.

Свойства нанокристаллических материалов определяются размерами отдельных зерен, свойствами граничного слоя, а также коллективным взаимодействием основных составляющих структуры с поверхностными слоями частиц. В нанокристаллических материалах доля граничного слоя быстро возрастает при измельчении зерен от 100 до 4–5 нм.

В компактном виде нанокристаллические материалы получают тремя способами:

- 1) переработкой частиц размером < 100 нм методами порошковой технологии в компактный материал;
- 2) кристаллизацией аморфных металлических сплавов в контролируемых условиях;

3) рекристаллизационным отжигом интенсивно деформированных металлических сплавов.

Порошки металлов, карбидов, нитридов, оксидов и других керамических материалов получают физическими и химическими методами:

- ◆ испарением материалов в инертной или активной газовой среде;
- ◆ размолом с интенсивным подводом энергии в зону измельчения;
- ◆ синтезом порошка с использованием плазмы, лазерного нагрева, термического разложения (веществ-предшественников), электролизом.

Порошки образуются в условиях, далеких от равновесия, поэтому их частицы являются неравновесными, в них запасена избыточная энергия по сравнению с обычным крупнозернистым материалом. Значительная доля избыточной энергии порошковых частиц обусловлена, во-первых, вкладом поверхностного слоя атомов; во-вторых, под влиянием поверхностного натяжения материал частиц испытывает сжатие, и кристаллическая решетка оказывается упругоискаженной.

Нанокристаллические порошки имеют громадную удельную поверхность: от 20–40 м²/г при диаметре частиц 100 нм и до 110–120 м²/г при диаметре 10 нм; они легко захватывают примеси, особенно *кислород*, а также *водород*.

Большая удельная поверхность нанокристаллических порошков создает трудности при их переработке в компактный материал. Порошки трудно собирать и транспортировать к месту переработки. Для предупреждения их окисления предлагается, в частности, окружать каждую частицу защитной пленкой, которая должна разрушаться и удаляться без остатка при нагреве порошков или пресовок при спекании. Нанокристаллические порошки плохо пресуются. Из-за пористости свойства порошковых нанокристаллических материалов непостоянны. В то же время получение и переработка нанокристаллических порошков является наиболее универсальным методом, пригодным для создания нанокристаллической структуры в разнообразных материалах.

Нанокристаллические материалы отличаются повышенной прочностью как у однофазных (*медь, палладий*), так и у многофазных

систем, полученных кристаллизацией аморфных сплавов: предел текучести в 2–3 раза, а временное сопротивление — в 1,5–8 раз выше, чем у соответствующих аналогов. Как и для твердости, начиная с размера зерен 10 нм и меньше, установлено понижение предела текучести.

Удельное электросопротивление нанокристаллических материалов выше, чем у соответствующих аналогов, так как электроны проводимости сильнее рассеиваются на границах зерен. Так, у нанокристаллических *меди*, *никеля* и *железа* с размерами зерен 100–200 нм удельное электросопротивление при 20 °С возрастает соответственно на 15, 35 и 55 %. Уменьшение диаметра зерна меди до 7 нм повышает удельное электросопротивление в несколько раз.

Ферромагнетизм у нанокристаллических сплавов, получаемых из аморфных сплавов на основе *железа*, проявляется необычно. Как и следовало ожидать, образование нанокристаллической структуры сопровождается повышением магнитной твердости.

1.2. ИЗОМОРФИЗМ И ПОЛИМОРФИЗМ

Многие кристаллические вещества имеют одинаковые структуры. В то же время одно и то же вещество может образовывать разные кристаллические структуры. Это находит отражение в явлении **изоморфизма** и **полиморфизма**.

Изоморфизм заключается в способности атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах. Этот термин (от греч. «*изос*» — равный и «*морфе*» — форма) был предложен Э. Мичерлихом в 1819 г. **Закон изоморфизма** был сформулирован Э. Мичерлихом в 1821 г. таким образом: «*Одинаковые количества атомов, соединенные одинаковым способом, дают одинаковые кристаллические формы; при этом кристаллическая форма не зависит от химической природы атомов, а определяется только их числом и относительным положением*».

Работая в химической лаборатории Берлинского университета, Э. Мичерлих обратил внимание на полное сходство кристаллов *сульфатов свинца, бария и стронция* и близость кристаллических форм многих других веществ. Его наблюдения привлекли внимание известного шведского химика **Й.-Я. Берцелиуса**, который предложил Э. Мичерлиху подтвердить замеченные закономерности

сти на примере соединений *фосфорной* и *мышьяковой кислот*. В результате проведенного исследования был сделан вывод, что «*две серии солей различаются лишь тем, что в одной в качестве радикала кислоты присутствует мышьяк, а в другой — фосфор*». Открытие Э. Мичерлиха очень скоро привлекло внимание минералогов, начавших исследования по проблеме изоморфного замещения элементов в минералах.

При совместной кристаллизации веществ, склонных к изоморфизму (**изоморфных веществ**), образуются смешанные кристаллы (изоморфные смеси). Это возможно лишь в том случае, если замещающие друг друга частицы мало различаются по размерам (не более 15 %). К таким веществам относятся, например, *квасцы*. В кристаллах алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ катионы калия могут быть частично или полностью заменены катионами *рубидия* или *аммония*, а катионы *алюминия* — катионами *хрома* (III) или *железа* (III).

Изоморфизм широко распространен в природе. Большинство минералов представляет собой изоморфные смеси сложного переменного состава. Например, в минерале *сфалерите* ZnS до 20 % атомов *цинка* могут быть замещены атомами *железа* (при этом ZnS и FeS имеют разные кристаллические структуры). С изоморфизмом связано геохимическое поведение редких и рассеянных элементов, их распространение в горных породах и рудах, где они содержатся в виде изоморфных примесей.

Например: попарно являются изоморфными Si и Ge, Ag и Au, Al^{3+} и Cr^{3+} . Многие различные вещества, характеризующиеся близостью своего химического состава, образуют кристаллы, одинаковые или очень близкие по форме.

В настоящее время на основе изоморфизма Al_2O_3 и Cr_2O_3 разработана технология получения искусственных рубинов для часовой промышленности.

Изоморфное замещение определяет многие полезные свойства искусственных материалов современной техники — полупроводников, ферромагнетиков, лазерных материалов.

Многие вещества могут образовывать кристаллические формы, имеющие различные структуры и свойства, но одинаковый состав

(полиморфные модификации). **Полиморфизм** — способность твердых веществ и жидких кристаллов существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами при одном и том же химическом составе. Это слово происходит от греческого «*πολιμορφος*» — многообразный. Явление полиморфизма было открыто **М. Клапротом**, который в **1798 г.** обнаружил, что два разных минерала — *кальцит* и *арагонит* — имеют одинаковый химический состав: CaCO_3 .

Полиморфизм простых веществ обычно называют **аллотропией**, в то же время понятие полиморфизма не относится к некристаллическим аллотропным формам (например, газообразным O_2 и O_3). Типичный пример полиморфных форм — *модификации углерода* (алмаз, лонсдейлит, графит, карбины и фуллерены), которые резко различаются по свойствам. Наиболее стабильной формой существования углерода является графит, однако и другие его модификации при обычных условиях могут сохраняться сколь угодно долго. При высоких температурах они переходят в *графит*. В случае алмаза это происходит при нагревании выше 1000°C в отсутствие *кислорода*. Обратный переход осуществить гораздо труднее. Необходима не только высокая температура ($1200\text{--}1600^\circ\text{C}$), но и гигантское давление — до 100 тысяч атмосфер. Превращение *графита* в *алмаз* проходит легче в присутствии расплавленных металлов (железа, кобальта, хрома и др.).

В случае молекулярных кристаллов полиморфизм проявляется в различной упаковке молекул в кристалле или в изменении формы молекул, а в ионных кристаллах — в различном взаимном расположении катионов и анионов. Некоторые простые и сложные вещества имеют более двух полиморфных модификаций. Например, *диоксид кремния* имеет десять модификаций, *фторид кальция* — шесть, *нитрат аммония* — четыре. *Полиморфные модификации* принято обозначать греческими буквами α , β , γ , δ , ϵ , начиная с модификаций, устойчивых при низких температурах.

При кристаллизации из пара, раствора или расплава вещества, имеющего несколько полиморфных модификаций, сначала образуется модификация, менее устойчивая в данных условиях, которая затем превращается в более устойчивую. Например, при конденса-

ции пара *фосфора* образуется *белый фосфор*, который в обычных условиях медленно, а при нагревании быстрее превращается в *красный фосфор*. При обезвоживании *гидроксида свинца* вначале (около 70 °С) образуется менее устойчивый при низких температурах *желтый β-PbO*, около 100 °С он превращается в *красный α-PbO*, а при 540 °С — снова в β-PbO.

Переход одной полиморфной модификации в другую называется **полиморфным превращением**. Эти переходы происходят при изменении температуры или давления и сопровождаются скачкообразным изменением свойств.

Процесс перехода одной модификации в другую может быть *обратимым* или *необратимым*. Полиморфные превращения могут проходить и без существенного изменения структуры. Иногда изменение кристаллической структуры вообще отсутствует, например при переходе α-Fe в β-Fe при 769 °С структура железа не меняется, однако исчезают его ферромагнитные свойства.

Например: 3 формы *углерода* — алмаз, графит, карбин; *железо* — 4 модификации (α, β, γ, δ); *лёд* — 6 модификаций (полиморфизм).

2. СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

В процессе роста кристаллов данной модификации возможно возникновение различных форм в зависимости от скорости поступления вещества из расплава или раствора к растущей грани, от наличия примесей, температуры, давления и т. д.

Ещё в 1749 г. **М.В. Ломоносов** предполагал, что внешняя форма кристалла есть отражение скрытого внутреннего строения и образована правильным расположением частиц, составляющих кристалл. Сейчас правильность этого мнения доказана рентгенографией, электронографией и другими методами. Структура множества различных кристаллов полностью расшифрована. Наука, изучающая связь между химическим составом твердых фаз, кристаллическим строением и свойствами, называется **кристаллохимией**. Основной закон кристаллохимии — **закон постоянства междугранных углов: кристаллы одной и той же модификации данного**

вещества могут иметь разную величину, форму и количество граней, но углы между соответствующими гранями при данных температуре и давлении остаются постоянными. Существует около 50 различных кристаллических форм (куб, тетраэдр, октаэдр, различные сочетания которых дают много сложных форм). В 1890 г. русский ученый **Е.С. Фёдоров** провел расчет всех возможных симметрий и установил, что число возможных кристаллических структур в природе составляет 240.

2.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ (ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК)

Всё разнообразие кристаллических решеток классифицируется по некоторым важнейшим признакам. Самое главное свойство кристалла — пространственная симметрия, и по ней решетки разделены на 7 сингоний, 32 класса симметрии. Другая важная характеристика — положение атомов в элементарной ячейке, на нем основана классификация кристаллических решеток **И.В. Браве**.

Размер и форму элементарной ячейки можно изобразить с помощью длин *трех отрезков* (a, b, c), отсекаемых на *координатах* (x, y, z), и *трех углов* между ними (α, β, γ). Для описания положения граней кристалла естественно пользоваться приемами аналитической геометрии, а именно системой осей координат. Но если в аналитической геометрии предпочитают декартовы координаты (угол между осями равен 90°), то в кристаллографии выбирают систему координат так, чтобы оси координат были параллельны ребрам кристалла (рис. 2).

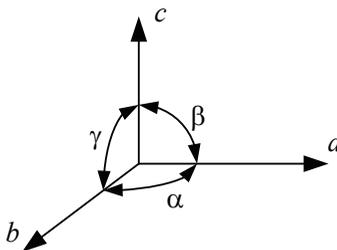


Рис. 2. Оси координат у кристалла

Семь разных способов упорядоченного расположения в пространстве одинаковых точек (рис. 3):

1. Кубическая: $a=b=c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
2. Тетрагональная: $a=b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
3. Ромбическая (орторомбическая): $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
4. Моноклинная: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma \neq 90^\circ$.
5. Триклинная: $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.
6. Гексагональная $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$.
7. Тригональная (ромбоэдрическая): $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.

2.2. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

1. Важнейшей характеристикой кристаллической решетки является a — величина ребра.
2. Кратчайшее расстояние между частицами в ячейке — d .
3. Координационное число — k — число одинаковых частиц, расположенных на кратчайшем расстоянии от данной частицы.
4. Число частиц, необходимое для построения элементарной ячейки — n .
5. Эффективный (кажущийся) радиус $r_{\text{эф}} = d/2$.

Рассмотрим примеры. В кубической системе можно выделить три вида кристаллических решеток: простая (ПК), объемно-центрированная кубическая решетка (ОЦК) и гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК).

А. Простая кубическая решетка (ПК) (рис. 4):

1. a — длина ребра (справочная величина).
2. $d = a$.
3. $k = 6$ — число ближайших частиц, находящихся на расстоянии d .
4. $n = 1/8 \cdot 8 = 1$ — каждая частица в узле кристаллической решетки принадлежит ей лишь на $1/8$, так как она принадлежит одновременно 8 кубам, сходящимся в данной вершине. А вершин в кубе всего — 8.

При такой упаковке решетки с одинаковыми атомами доля пространства, занятого ими в одном кубе, т. е. *плотность элементарной кристаллической ячейки*, составляет $\rho = 52,4\%$.

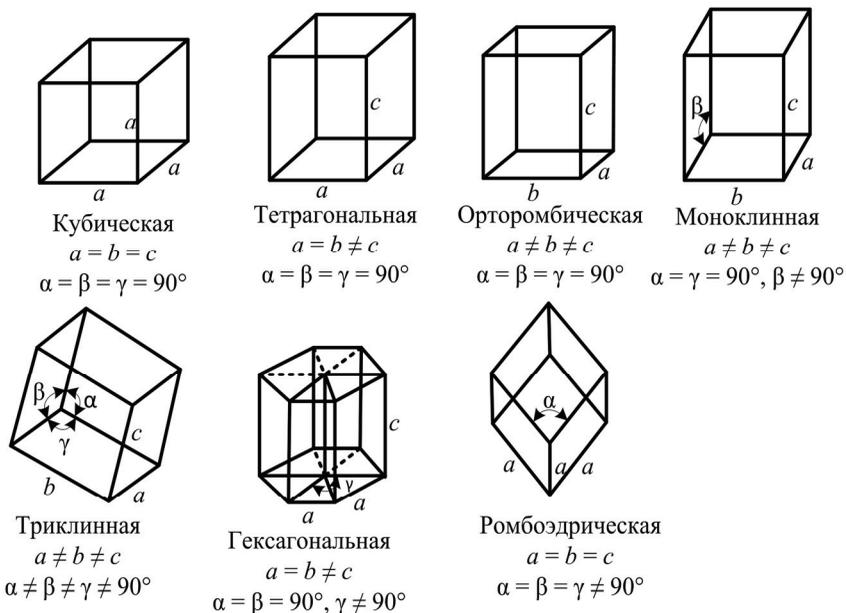


Рис. 3. Основные системы кристаллов

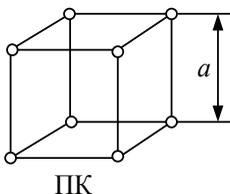


Рис. 4. Простая кубическая решетка

В решетке этого типа кристаллизуются в обычных условиях некоторые галогениды щелочных металлов (NaCl, KCl, ...) и большая часть оксидов, сульфидов, селенидов щелочноземельных металлов.

Б. Объемно-центрированная кубическая решетка (ОЦК) (рис. 5). Простая + частица в ячейке, расположенная в точке пересечения диагоналей куба.

1. a .
2. $d = a\sqrt{3}/2$ (половина диагонали куба).
3. $k = 8$.
4. $n = 1/8 \cdot 8 + 1 = 2$ (поскольку одна частица находится внутри элементарной ячейки).

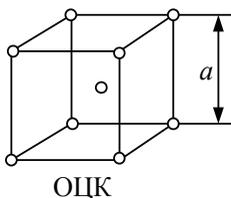


Рис. 5. Объемно-центрированная кубическая решетка

При такой упаковке решетки одинаковыми атомами доля пространства, занятого ими в одном кубе (плотность упаковки), составляет $\rho = 68\%$.

В решетке этого типа кристаллизуются: CsCl, щелочные металлы, α -Fe, β -Ti, W, Mo, V, Ta, α -Cr, δ -Fe, Nb, Ba, + некоторые актиноиды, а также при высоких температурах Hf, Zn, Mn, Te.

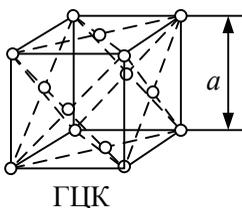


Рис. 6. Гранецентрированная кубическая решетка

В. Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК) (рис. 6).

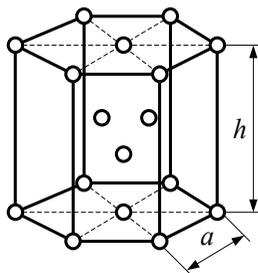
Простая + 6 частиц, расположенных на каждой грани в точке пересечения диагоналей квадрата.

1. a .
2. $d = a\sqrt{2}/2$ (половина диагонали квадрата).
3. $k = 12$.

4. $n = 1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4$ (так как к одной частице в вершинах куба добавляются еще 6 ($6^{1/2}$) в серединах граней на пересечении диагоналей, а эта частица только наполовину принадлежит этой ячейке), $\rho = 74\%$.

В решетке этого типа кристаллизуются в обычных условиях: Al, Cu, Ag, Pd, Pb, Th, γ -Fe, α -Co, Ni, Rh, Ir, Pt, Mn (\downarrow T).

Г. Гексагональная плотная упаковка (ГПУ) (рис. 7).



ГПУ

Рис. 7. Гексагональная плотная упаковка

1. a — длина ребра, равная стороне правильного шестиугольника в основании призмы; h — высота призмы:

$$h = \frac{2\sqrt{6}}{3} \cdot a = 1,633 \cdot a.$$

2. $d = a$.
3. $k = 12$.
4. $n = 1/6 \cdot 12 + 1/2 \cdot 2 + 3 = 6$ (в каждой вершине призмы расположен атом, одновременно принадлежащий шести сходящимся в одной точке призмам. Вершин 12, они содержат $12 \cdot 1/6 = 2$ атома. В центре верхнего и нижнего оснований лежат атомы, наполовину принадлежащие данной решетке. Внутри находятся еще 3 атома, $\rho = 74\%$).

В таких решетках кристаллизуются: Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ti, Tl, Zr, Hf, Sc, Y, β -Cr, β -Co, Ru, Os, Re, а также большинство лантаноидов.

2.3. КЛАССИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ПО ТИПУ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

В зависимости от вида химической связи различают следующие типы кристаллических решеток: *атомные* (ковалентные), *ионные*, *металлические* и *молекулярные*. Чем же будет определяться форма кристаллов соединений с разными связями?

В интересующем нас вопросе играют роль многие факторы. Можно считать, что главнейшим из них, определяющим структуру значительной части кристаллов, является *плотность упаковки*. Как известно, сближение частиц в кристаллах (до известного предела) должно сопровождаться выделением энергии, т. е. делать кристаллы более устойчивыми. И если между частицами, составляющими кристалл, действуют лишь ненаправленные связи (ионные или металлические), то указанный предел отвечает наибольшему заполнению объема, т. е. осуществляется *принцип наиболее плотной упаковки* — из различных возможных кристаллических структур данного вещества наиболее устойчивой будет та, которая в данных рассматриваемых условиях обладает наименьшим запасом энергии.

Но если между частицами, составляющими кристалл, действуют направленные связи (ковалентная связь), то возрастание плотности упаковки повышает устойчивость кристалла лишь до тех пор, пока не начнут существенно изменяться направления валентных связей, так как такие изменения требуют затраты значительно-го количества энергии.

I. Атомные (ковалентные) кристаллы — построены из атомов, соединенных между собой ковалентными связями (рис. 8). Примером этого типа кристаллов служит алмаз (рис. 9). У него каждый атом углерода связан с четырьмя другими, расположенными в вершинах правильного тетраэдра, который можно отнести к кубической системе (элементарная ячейка представляет собой гранецентрированный куб, в котором еще дополнительно вписано 4 атома углерода).

Основные характеристики элементарной ячейки алмаза:

1. a — длина ребра; $a = 0,3456$ нм.

2. Кратчайшее расстояние $d = a\sqrt{3}/4$.
3. Координационное число $k = 4$ (равно числу гибридных орбиталей).
4. $n = 1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 + 4 = 8$; $n = 8$.

Расстояние между атомами углерода равно 0,154 нм.

Изолятор — sp^3 -гибридизация, $\rho_{\text{алм}} = 3,54 \text{ г/см}^3$.

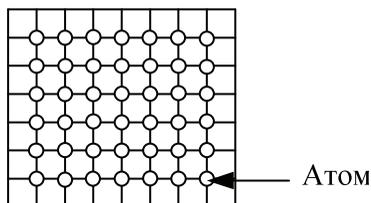


Рис. 8. Атомный кристалл

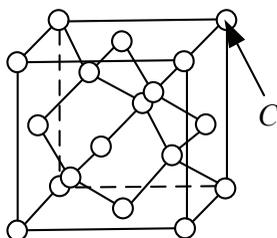


Рис. 9. Элементарная ячейка алмаза

Атомы расположены в соответствии с направлением валентных связей, хотя такие структуры и не отвечают плотной упаковке: $\rho_{\text{алм}} = 34\%$. Четыре чередующихся центра остаются незаполненными (незаполненные валентные зоны превращают ковалентные кристаллы в полупроводники или даже в диэлектрики).

По типу алмаза кристаллизуются его аналоги: простые полупроводники: Ge и Si, а также B, SiO_2 (кварц), серое олово (α -Sn — устойчивое, ниже 13°C — серый порошок; явление превращения обычного β -Sn в α -Sn при низких температурах известно под названием «оловянная чума». Предметы из олова медленно разлагаются в серый порошок, что удастся предотвратить только введением добавки — Bi. β -Sn — белое олово, существует в интервале

температур от 13 до 161 °С; серебристо-белый, очень мягкий металл, но тверже Pb. Существование β -Sn — свыше 161 °С и до температур плавления, однако новейшими исследованиями не подтверждалось), SiC — карбид кремния; карборунд, сложные полупроводники состава $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, нитриды, сульфиды, арсениды, теллуриды, многие оксиды.

Атомные кристаллы отличаются наличием насыщенности и направленности ковалентных связей, что приводит к менее плотному расположению частиц у алмаза ($\rho_{\text{алм}} = 34\%$). Однако ковалентные кристаллы очень прочны и для разрыва ковалентных связей требуется затрата значительных количеств энергии.

Энергия кристаллической решетки ковалентных атомных кристаллов составляет 300–1200 кДж/моль.

Энергия кристаллической решетки — количество энергии, которую необходимо затратить для разрушения кристаллической решетки на составные части и удаления их друг от друга на бесконечное расстояние.

Свойства атомных (ковалентных) кристаллов:

- ◆ очень высокая твердость, прочность;
- ◆ высокая температура плавления и кипения, многие из них неспособны переходить в жидкое или парообразное состояние, так как они разлагаются при высоких температурах;
- ◆ низкая тепло- и электропроводимость (хотя они и увеличиваются с ростом температуры у полупроводников);
- ◆ вещества с такой структурой не растворяются в обычных растворителях.

Некоторые характеристики атомных кристаллов приведены в табл. 1.

В природе углерод встречается в двух кристаллических модификациях: алмаз и графит; *карбин* — искусственный черный порошок, $\rho_{\text{алм}} = 1,9 \div 2 \text{ г/см}^3$; гексагональная решетка построена из прямолинейных цепочек, в которых каждый атом образует 2 δ - и 2 π -связи, sp^3 -гибридизация орбиталей углерода отвечает объединению атомов в цепи вида « $-C \equiv C - C \equiv C -$ » (полиин) или « $= C = C = C = C =$ » (поликулулен).

Характеристики атомных кристаллов

Параметры	C (алмаз)	Si	Ge
Энергия связи, кДж/моль	712	468	276
Эффективный радиус, нм	0,077	0,117	0,122
Температура плавления, °C	3500	1412	937

Карбин — полупроводник, причем электропроводность его под влиянием света возрастает.

Алмаз имеет наибольшую твердость из всех природных веществ, так как у него очень маленький эффективный радиус, высокой твердости также способствует значительное сопротивление углеродных атомов искажению углов между валентными связями. Этими же сопротивлениями объясняется и то, что укладка атомов в алмазе далека от наиболее плотной ($\rho_{\text{алм}} = 34\%$).

II. Ионные кристаллы — представляют собой совокупность чередующихся «+» и «-» заряженных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки и связанных между собой ионной связью (рис. 10).

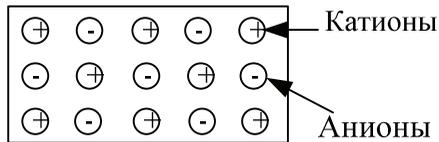


Рис. 10. Ионные кристаллы

Этот тип решетки могут иметь сложные вещества, состоящие из элементов с сильно отличающимися значениями электроотрицательности. Типичные ионные кристаллы — соли галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также многие неорганические соединения: KOH, Na₂CO₃, KNO₃, BeO, KI и т. д., т. е. большинство природных минералов.

Электростатические силы взаимодействия между ионами велики и действуют по всем направлениям (ионная связь характеризуется отсутствием насыщаемости и направленности), т. е. каждый ион окружен другими ионами в соответствии с принципом наиболее плотной упаковки.

Координационные числа в таких кристаллах зависят от отношения эффективных радиусов $r_{\text{катиона}}/r_{\text{аниона}}$. Так как $r_{\text{к}} < r_{\text{а}}$, то отношения лежат в пределах:

- ◆ $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} \approx 0,73 \div 1$ — $k = 8$ (CsCl), ОЦК;
- ◆ $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} \approx 0,41 \div 0,73$ — $k = 6$ (NaCl), простая кубическая система;
- ◆ $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} \approx 0,23 \div 0,41$ — $k = 4$ (ZnS-сфалерит), алмазоподобная система (кубическая).

Так же как и в алмазе, по 4 атома Zn и 4 атома S можно представить как решетку, состоящую из двух кубических ГЦК — подрешеток Zn и S, вдвинутых друг в друга на $1/4$ диагонали куба ($k = 3$ в ионных кристаллах не реализуется).

Свойства ионных кристаллов:

1. *Большие значения энергии кристаллических решеток.* $E_{\text{кр п}} \approx 500 \div 1200$ кДж/моль, но, например, у кристаллов BeO она достигает значения 4530 кДж/моль.
2. *Ионные кристаллы имеют высокую прочность, но хрупки.*
3. *Высоки температуры плавления и кипения.* Соединения малолетучи. Например NaCl:

$$E_{\text{кр п}} \approx 800 \text{ кДж/моль}, t_{\text{пл}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}, t_{\text{кип}} = 1465 \text{ }^\circ\text{C}.$$

4. Многие ионные кристаллы — *диэлектрики* (изоляторы), так как в них все электроны *делокализованы* (низкая температура), т. е. принадлежат данному иону. Однако расплавы при высоких температурах хорошо проводят электрический ток.
5. *Хорошо растворяются в полярных растворителях.*

III. Металлические кристаллы — представляют собой совокупность чередующихся положительно заряженных катионов металла, связанных между собой металлической связью (рис. 11). К ним относятся все *s*-элементы (кроме H и He), все *d*-элементы и *f*-элементы, а также часть *p*-элементов и многочисленные сплавы указанных элементов.

Металлическая связь существенно отличается от ионной, ковалентной и межмолекулярной. По своей природе она обусловлена взаимодействием положительных ионов металлов с электронами,

переходящими от одного иона к другому. В этом она сближается с ковалентной связью, но в отличие от последней металлическая связь *не обладает ни направленностью, ни насыщенностью*, сближаясь в этом с ионной связью.

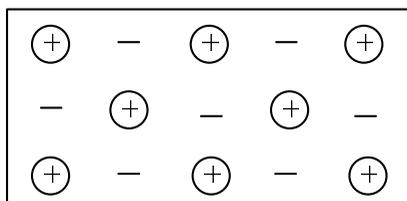


Рис. 11. Металлические кристаллы

Благодаря сферическому распределению заряда ионов металла возникает возможность максимальной плотности упаковки их в металлических кристаллах, образуются решетки ГЦК, ГПУ с координационным числом $k = 12$ (решетка ОЦК с $k = 8$ объясняется зонной теорией твердых тел).

Свойства металлических кристаллов:

1. *Высокие значения энергии кристаллических решеток:*

$$E_{\text{кр р}} = 100 \div 1000 \text{ кДж/моль.}$$

Например: $E_{\text{кр р W}} = 842 \text{ кДж/моль}$; $E_{\text{кр р Na}} = 109 \text{ кДж/моль}$.

2. *Высокая твердость, пластичность* (кристаллы с ГЦК более пластичны), *ковкость, тягучесть* (наличие «электронного газа» и сферической симметрии заряда ионов обуславливает и такое важное свойство, как *пластичность* металлов).
3. *Высокие температуры плавления* (*прочность* металлов в большинстве случаев высокая и особенно высока у *переходных металлов*, что объясняется участием в образовании связи не только *s-электронов*, но и части электронов *d-подуровня*. Это сказывается на *повышении модуля упругости и температуры плавления*. Особенно тугоплавкими являются переходные металлы V, VI, VII А-подгрупп).
4. *Высокая электропроводность, теплопроводность* (наличие незанятых энергетических уровней валентных электронов в металлических кристаллах обуславливает их высокую электро-

и теплопроводность, высокую отражательную способность световых лучей (металлический блеск)).

5. *Металлический блеск, высокая отражательная способность в видимой области спектра.*

IV. Молекулярные кристаллы — состоят из нейтральных молекул (атомов), соединенных между собой силами межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсовыми силами) (рис. 12). Следовательно, межмолекулярная связь и будет определять структуру и свойства кристаллов. Наиболее простыми по структуре являются атомы инертных газов (хотя решетка образуется в этом случае атомами инертного газа, однако по характеру она относится к молекулярной, а не атомной решетке (инертные газы при кристаллизации образуют чаще всего ГЦК)).

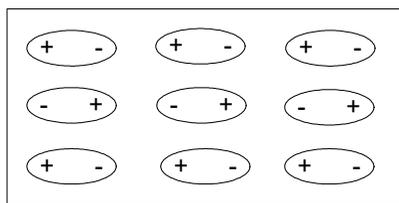


Рис. 12. Молекулярные кристаллы

Представителями тел с таким типом связи являются H_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , CH_4 в закристаллизованном (твердом) состоянии. Кристаллы этих тел состоят из молекул, между которыми действуют слабые **силы Ван-дер-Ваальса**, природа которых следующая:

1. Если молекулы вещества являются электрическими диполями (H_2O), то расположением их друг относительно друга так, чтобы плюс одного диполя примыкал к минусу другого, достигается **минимум потенциальной энергии**. Такой тип взаимодействия называется **ориентационным**.
2. **Неполярные** в обособленном состоянии молекулы некоторых веществ в конденсированном состоянии обладают высокой поляризуемостью (концентрация электронов в атоме перестает обладать сферической симметрией). Поэтому создается возможность удерживания рядом расположенных молекул, как и в первом случае. Такое взаимодействие называется **индукционным** (по-

ляризации). Из технических материалов полярная связь между макромолекулами наблюдается в полимерных материалах.

Связь между частицами в макромолекулах в твердом полимере ковалентная. Это вызывает резкое изменение свойств полимерного материала вдоль и поперек направлений макромолекул, что должно учитываться при использовании этих материалов. Представление о полярной связи имеет большое значение для понимания таких явлений, как коррозия металлов, разрушение материала от действия поверхностно-активных веществ и др.

Свойства молекулярных кристаллов:

1. Низкие значения $E_{\text{крр}} \geq 60$ кДж/моль; $E_{\text{крр}}(\text{CH}_4) \approx 10$ кДж/моль; $E_{\text{крр}}(\text{H}_2) \approx 1$ кДж/моль, но в $\text{H}_2\text{O} \approx 50,2$ кДж/моль (из-за присутствия водородной связи); $\text{HF} \approx 29,3$ кДж/моль.
2. Небольшая твердость.
3. Низкие температуры кипения и плавления, поэтому существования некоторых молекулярных кристаллов возможно только при высоком давлении и низких температурах ($\text{N}_2, \text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{CH}_4$).

Температура кипения ($\text{N}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{CH}_4$) — ниже, чем комнатная, и в обычных условиях — это газы.

4. Высокая летучесть.

V. Кристаллы со смешанными связями. Существует большая группа твердых веществ, в кристаллах которых одновременно реализуются разные по типу связи, это так называемые переходные и смешанные формы связи. При оценке свойств такого кристаллического тела необходимо вводить поправку на дополнительное специфическое взаимодействие. Например, появление дополнительных видов связи в ковалентных (атомных) кристаллах может привести к резкому изменению основных характеристик. Ярким примером этого служит одна из модификаций углерода — графит.

Графит имеет слоистую структуру и так называемую переходную форму связи между межмолекулярной и ковалентной. Атомы углерода располагаются слоями, в каждом они размещены в вершинах правильного шестиугольника на расстоянии 0,142 нм (рис. 13).

У каждого атома углерода в плоскости имеется 3 соседних, соединенных между собой ковалентной связью в sp^2 -гибридизации,

и одно облако — p — вытянуто перпендикулярно плоскости слоя и осуществляет π -связь с ближайшими тремя соседями. Эти p -электроны перемещаются вдоль слоя при наложении электрического поля, так как π -связи *делокализованы* (этим объясняется его электропроводимость, серый цвет и металлический блеск), однако в направлении, перпендикулярном к слоям (основаниям), электропроводность уменьшается, так как между слоями очень большое расстояние (0,335 нм). Следовательно, между слоями могут осуществляться только слабые межмолекулярные силы взаимодействия.

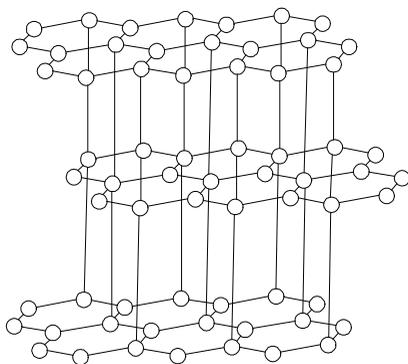


Рис. 13. Решетка графита

Основные свойства графита: мягкий, легко расслаивается, химически несколько активнее алмаза. *Применение графита:* для изготовления стержней для карандашей, электродов, в качестве пигмента, как добавка в антикоррозийные краски; служит замедлителем в ядерных реакторах (разработано получение алмазов из графита: при температуре 2000 °С и давлении в 53 000 МПа или 53 000 атм. образуются мелкие кристаллы).

Примерами твердых веществ с переходными формами между металлической и ковалентной связью могут служить такие простые вещества, как As, Se, Te, Sb, Bi, а также неорганические соли со сложными анионами: CaNO_3 , CaCO_3 , NaNO_3 , CaSO_4 и т. д. В них, как правило, имеется ионная связь между катионами металлов и анионом кислоты, но связь между атомами внутри аниона

(CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) бывает преимущественно слабо полярной ковалентной.

3. ИНДЕКСАЦИЯ ГРАНЕЙ

Для описания положения граней кристалла естественно пользоваться приемами аналитической геометрии, а именно системой осей координат. Но если в аналитической геометрии предпочитают декартовы координаты (угол между осями составляет 90°), то в кристаллографии выбирают систему координат так, чтобы оси координат были параллельны ребрам кристалла.

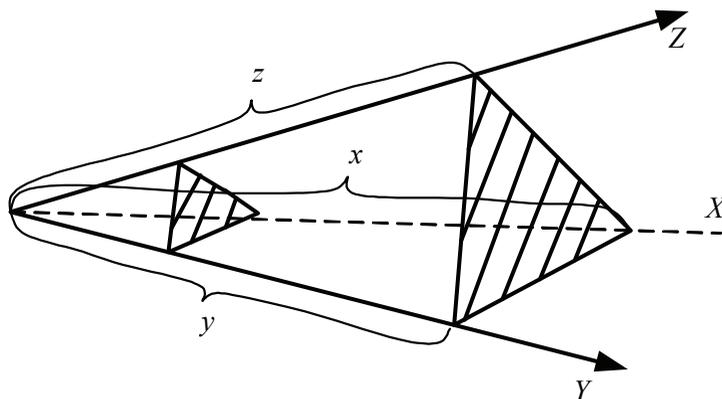


Рис. 14. Параметры грани

Положение любой грани кристалла можно задать так называемыми параметрами грани x , y , z . **Параметрами грани называются величины отрезков, отсекаемых плоскостью грани на осях**, причем за единицу приняты величины отрезков, отсекаемых единичной гранью (рис. 14).

Казалось бы, простой метод описания положения граней совокупностью параметров x , y , z вполне удовлетворителен. Но в кристаллографии и рентгенографии пользуются не параметрами, а индексами грани h , k , l . **Индексы грани** позволяют выбрать грань

с нужными свойствами. Учёт индексации приводит к возможности выращивать монокристаллы с определенными свойствами. **Индексы грани** — это величины, **обратно пропорциональные параметрам грани** x, y, z . Следовательно, если плоскость отсекает на осях отрезки x, y, z , то вместо отношения отрезков $x:y:z$ берут отношение

$$\frac{1}{x} : \frac{1}{y} : \frac{1}{z} = h : k : l.$$

Совокупность индексов грани называется **символом грани**. Символ грани в общем случае записывается (h, k, l) ; символ единичной грани (111). Параметры h, k, l называются **индексами Миллера**.

Непараллельные плоскости, имеющие одинаковое атомное строение, кристаллографически эквивалентны (например, (001), (100) или (110) и (011) и т. д.).

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

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Эта зависимость широко используется при рентгеноструктурном анализе кристаллических тел, имеющих кубическую решетку.

Индексы Миллера служат для характеристики положения произвольной кристаллической плоскости в кристаллографической системе осей (рис. 14):

1. Если плоскость параллельна оси, то точка пересечения плоскости с осью находится в бесконечности. Обратное значение: $1/\infty = 0$.
2. Символ $\{hkl\}$ обозначает семейство всех равнозначных кристаллографических плоскостей.
3. Символ $[uvw]$ — направление в решетке. Это направление, которое проходит от начала координат к произвольной точке P

кристаллической решетки; оно может однозначно характеризоваться координатами u, v, w точки P , которые и обозначаются символами $[u, v, w]$ (рис. 15).

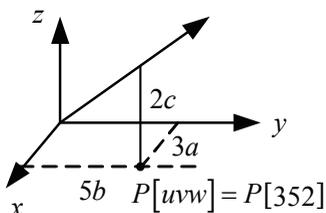


Рис. 15. Направление решетки в точке P

- Символ $\langle uvw \rangle$ применяется в тех случаях, когда нужно характеризовать только симметрию, а не положения решетки в пространстве.
- Символ $[mnp]$ обозначает узел. Если один из узлов решетки выбрать за начало координат, то любой другой узел определится радиус-вектором

$$R = ma + nb + pc,$$

где a, b, c — трансляции.

- Если плоскость пересекает ось в области отрицательных значений координат, то соответствующий индекс будет отрицательным и знак минус ставится над индексом ($\bar{1}; 2; \bar{1}$).

Отношение обратных величин $d_{100}, d_{110}, d_{111}$ является характеристикой для данного типа кристаллической решетки:

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : 2\frac{1}{2} : 3\frac{1}{2}.$$

Это соотношение построения для данной решетки в конечном итоге определяет отношения расстояний на рентгенограмме кристалла.

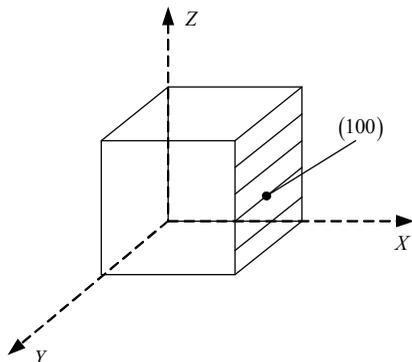
3.1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определить индексы плоскости, параллельной осям Y и Z .

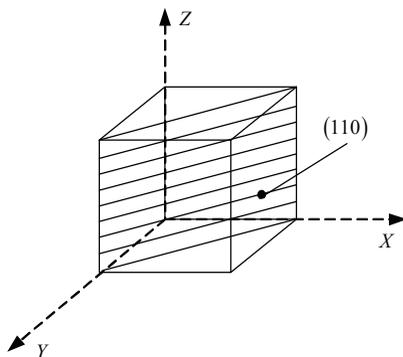
Решение. Если лучи падают $X = a$ — перпендикулярно плоскости 100 , $Y = \infty$ — то они встретят две плоскости и $Z = \infty$ — расстояние между ними равно $h:k:l = 1:0:0$, $d_{100} = a$; $X:Y:Z = a:\infty:\infty$;

$$h:k:l = \frac{1}{a} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} = \frac{1}{a} : 0 : 0 = 1:0:0.$$

Следовательно, символ грани (100) .



Пример 2. Определить индексы грани в простой кубической решетке, параллельной оси Z .



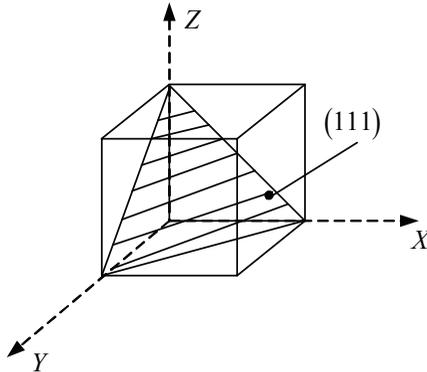
Решение. Если лучи перпендикулярны $X = a$ — плоскости (110) , то $d = a, 2\frac{1}{2}, 2$, так как $Y = a$ — плоскостей будет уже 3 и $Z = \infty$ — расстояние равно половине диагонали куба.

$$X:Y:Z = a:a:\infty;$$

$$h:k:l = \frac{1}{a}:\frac{1}{a}:\frac{1}{\infty} = \frac{1}{a}:\frac{1}{a}:0.$$

Символ грани (110).

Пример 3. Определить индексы Миллера в простой кубической решетке в случае $X = a, Y = a, Z = a$.



Решение.

$$h:k:l = \frac{1}{a}:\frac{1}{a}:\frac{1}{\infty} = 1:1:1.$$

Если лучи падают перпендикулярно грани (111), то они уже встретят 4 плоскости, и расстояние между ними $d_{111} = a\sqrt{3}/3$.

Символ грани (111).

4. ПОНЯТИЕ ОБ ИЗОТРОПИИ И АНИЗОТРОПИИ

Свойства тела зависят от природы атомов, из которых оно состоит, и от силы взаимодействия между этими атомами. Силы взаимодействия между атомами в значительной степени определяются расстояниями между ними.

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, в конечном результате, разные свойства.

Изотропия — независимость свойств среды от направления.

Анизотропия — зависимость свойств вещества от направления.

Все газы, жидкости и твердые тела в аморфном состоянии изотропны по всем физическим свойствам. У кристаллов большинство физических свойств анизотропно. Однако чем выше симметрия кристалла, тем более изотропны его свойства. Так, у высокосимметричных кристаллов (*алмаз, германий, каменная соль*) упругость, прочность, электрооптические свойства анизотропны, но показатель преломления света, электропроводность, коэффициент теплового расширения и т. д. — изотропны (в менее симметричных кристаллах эти свойства также анизотропны).

Однородные поликристаллы обычно изотропны в отношении всех свойств, если рассматривать их свойства в объеме, значительно большем, чем величина зерна.

Поликристаллическое тело характеризуется **квазиизотропностью** — кажущейся независимостью свойств от направления испытания. Квазиизотропность сохраняется в литом состоянии, а при обработке давлением (прокатке, ковке) — особенно.

Квазиизотропия — явление, при котором свойства *поликристаллов* одинаковы во всех направлениях, хотя свойства каждого *кристалла*, который составляет данный поликристалл, зависят от направления. Причиной этого явления считается тот факт, что при случайной ориентации отдельных кристаллов в пространстве их относительное количество в произвольно выбранном направлении оказывается примерно одинаковым.

5. АТОМНЫЕ НАРУШЕНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА

5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ

Выше мы видели, что в идеальном кристалле при термодинамическом равновесии расположение материальных частиц харак-

теризуется строгой **трехмерной периодичностью**. Геометрической схемой периодичности является **пространственная решетка**. Материальные частицы совершают гармонические колебания около своих положений равновесия, причем амплитуды колебаний частиц зависят лишь от внешних условий — от **давления и температуры**, а количественные соотношения между разнородными атомами точно отвечают стехиометрической формуле вещества.

Физические свойства идеального кристалла определяются его химическим составом, силами связи между частицами и симметрией кристалла, т. е. категорией, сингонией, классом симметрии. Эти свойства структурно нечувствительны. Небольшие отклонения от правильности и периодичности, дефекты кристаллической структуры мало сказываются на общих закономерностях структурно-нечувствительных свойств.

В *реальных кристаллах* многие свойства существенно зависят не только от типа равновесной кристаллической структуры, но и от *дефектов* этой структуры — нарушений периодичности и равновесия. Структурно-чувствительными свойствами кристаллов являются *ионная и полупроводниковая электропроводность, фотопроводимость, люминесценция, прочность и пластичность, окраска* и ряд других свойств. Структурно-чувствительны, т. е. зависят от дефектов структуры, процессы *роста кристаллов, рекристаллизации, пластической деформации, диффузии*.

Идеальная периодичность структуры кристалла расстраивается прежде всего тепловыми колебаниями атомов и нарушениями электронной плотности. Из-за наличия сил связи между частицами кристалл представляет собой систему взаимно связанных вибраторов со спектром колебаний от акустических до инфракрасных частот. Амплитуды колебаний частиц тем больше, чем сильнее нагрет кристалл. При температурах, близких к точке плавления, амплитуды могут достигать 10–12 % от междуатомных расстояний; при температурах, далеких от точки плавления, тепловые смещения можно считать малыми. Измеряются эти смещения рентгенодифракционными методами. В кристаллах с резко выраженной анизотропией структуры и сил связи, особенно в слоистых и цепочечных, заметна анизотропия колебаний, т. е. **частоты колебаний в разных направлениях различны**.

Увеличение амплитуды колебаний и, следовательно, рост энергии колебаний частиц происходит вследствие поглощения тепла при нагреве. Увеличение энергии колебаний частиц вносит основной вклад в теплоемкость твердого тела. Теория теплоемкости и теплопроводности кристалла строится на предположении о движении атомов в почти гармоническом потенциальном поле.

Нарушения в распределении электронной плотности, отклонения от нормальной периодичности в распределении зарядов или уровней энергии атома играют решающую роль в явлениях проводимости и люминесценции.

Дефекты структуры обусловлены изменением расстояний от частицы до ближайших соседей, отсутствием атома (иона) в каком-либо узле решетки, смещением атома (иона) из узла в междоузлие, временными местными нарушениями структуры, вызванными видимым, рентгеновским и γ -излучениями, потоком α -частиц или нейтронов. Малая подвижность и большое время жизни дефектов структуры позволяют описать их наглядными геометрическими моделями и классифицировать их по чисто геометрическому признаку, а именно по числу измерений, в которых качественные нарушения структуры кристалла простираются на расстояния, превышающие характерный параметр решетки; под качественными нарушениями понимается отсутствие соседних атомов или их непериодическое расположение.

Дефекты кристаллической структуры можно разделить на следующие группы:

- 1) точечные дефекты (вакансии);
- 2) линейные дефекты (дислокации);
- 3) поверхностные дефекты (границы фаз);
- 4) объемные дефекты (пустоты, поры, трещины, микрокаверны).

По энергетическому состоянию дефекты могут быть равновесными и неравновесными. *Равновесными называются дефекты, находящиеся в термодинамическом равновесии со структурой.* К ним относятся *точечные дефекты.* *Неравновесными называются дефекты, не находящиеся в равновесии со структурой и имеющие вследствие этого высокие значения энергии образования.* К ним относятся *дислокации, поверхностные и объемные дефекты.*

5.2. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Точечный дефект — это нарушение кристаллической структуры, размеры которого во всех трех измерениях сравнимы с одним или несколькими (немногими!) межузельными расстояниями. Точечный дефект может иметь простую или сложную структуру. Простейшие **точечные** дефекты кристалла: **вакансии** (рис. 16, б) — отсутствие атома или иона в узле кристаллической решетки; **внедренные** (рис. 16, в) или **межузельные** (рис. 16, г), **атомы** или **ионы**, располагающиеся на незаконном месте между узлами. Внедренными могут быть как собственные, так и примесные атомы или ионы, отличающиеся от основных атомов по размеру или валентности.

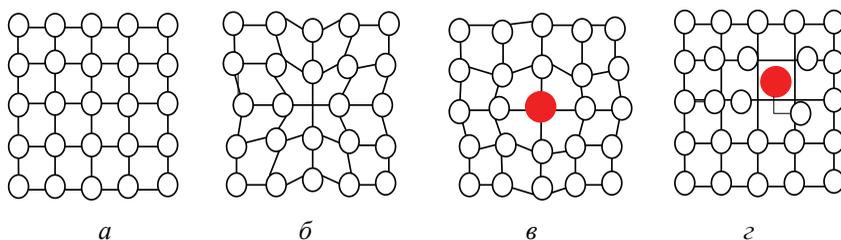


Рис. 16. Точечные дефекты:
а — идеальный кристалл; б — вакансия;
в — внедренные атомы; г — межузельный атом

Вакансия — отсутствие атомов в узлах кристаллической решетки, «дырки», которые образовались в результате различных причин (рис. 16, б). Образуется при переходе атомов с поверхности в окружающую среду или из узлов решетки на поверхность (границы зерен, пустоты, трещины и т. д.) в результате пластической деформации, при бомбардировке тела атомами или частицами высоких энергий (облучение в циклотроне или нейтронное облучение в ядерном реакторе). Концентрация вакансий в значительной степени определяется температурой тела. Перемещаясь по кристаллу, одиночные вакансии могут встречаться и объединяться в дивакансии. Скопление многих вакансий может привести к образованию пор и пустот.

Примесные атомы всегда присутствуют в металле, так как практически невозможно выплавить химически чистый металл. Они могут иметь размеры больше или меньше размеров основных атомов и располагаются в узлах решетки или междуузлиях (рис. 16, в).

Дислоцированный атом — это атом, вышедший из узла решетки и занявший место в междуузлии (рис. 16, г). Концентрация дислоцированных атомов значительно меньше, чем вакансий, так как для их образования требуются существенные затраты энергии. При этом на месте переместившегося атома образуется вакансия.

Точечные дефекты вызывают незначительные искажения решетки, что может привести к изменению свойств тела (*электропроводность, магнитные свойства*), их наличие способствует процессам диффузии и протеканию фазовых превращений в твердом состоянии. При перемещении по материалу дефекты могут взаимодействовать.

Вакансии могут объединяться в дивакансии, тривакансии, вакансионные тетраэдры. Скопления многих вакансий — **кластеры** (англ. «*cluster*» — пучок, гроздь) — образуют **поры, пустоты**.

Вакансии и внедренные атомы существуют в кристаллах любой структуры и при любой температуре. В условиях равновесия в кристалле стехиометрического состава точечные дефекты возникают в результате теплового движения. Концентрация точечных дефектов равна нулю при температуре 0 К и быстро растет с повышением температуры.

Таким образом, даже в кристалле, находящемся в состоянии термодинамического равновесия, всегда есть некое количество точечных дефектов. В реальных условиях концентрация точечных дефектов в кристалле всегда значительно больше равновесной.

Относительные концентрации вакансий и внедренных атомов зависят не только от термодинамического равновесия, но и от условия **электронейтральности** кристалла. В ионных и полупроводниковых кристаллах точечные дефекты обладают электрическими зарядами: внедренный катион положителен, внедренный анион отрицателен. Вакансия аниона, т. е. отсутствие отрицательного заряда, действует как эффективный положительный заряд, вакансия катиона — как эффективный отрицательный заряд. Каковы бы ни были соотношения концентраций и типов точечных дефектов, кристалл в целом должен быть электрически нейтральным. Условие

электронейтральности обеспечивается образованием равного количества положительно и отрицательно заряженных дефектов, или образованием сложных дефектов, или же образованием свободных электронов или их вакансий («дырок»).

Точечные дефекты могут взаимодействовать друг с другом, образуя различные нейтральные сочетания. Нейтрализация дефектов решетки с помощью электронов и дырок тем более вероятна, чем больше электронов и дырок в зоне проводимости кристалла, т. е. чем уже запрещенная зона. Дефекты такого типа имеются в полупроводниках. В кристаллах с широкой запрещенной зоной, т. е. в диэлектриках, более вероятна нейтрализация точечных дефектов друг с другом путем образования парных дефектов — *дефектов Френкеля* (рис. 17, а) или *дефектов Шоттки* (рис. 17, б).

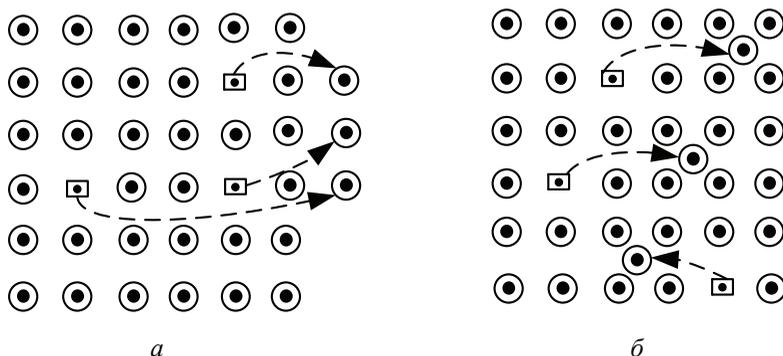


Рис. 17. Дефекты по Френкелю (а) и по Шоттки (б)

1. **Дефекты по Я.Н. Френкелю** (советский физик). Атом или ион перемещается из своего нормального равновесного положения (узла) в нестабильное, промежуточное положение (междуузлие), образуя атом или ион внедрения и вакансию, т. е. незанятый узел решетки.
2. **Дефекты по В. Шоттки** (немецкий физик). Атом или ион перемещается из своих уравновешенных положений на поверхность кристалла.

Дефект Шоттки — пара из катионной и анионной вакансий. Этот дефект часто встречается в щелочногалоидных кристаллах. Наличие дефектов Шоттки уменьшает плотность кристалла, по-

сколькx атом, образовавший вакансию, диффундирует на поверхность кристалла.

Дефект Френкеля — вакансия и противоположно заряженный атом в междоузлии — преобладает в кристаллах типа галоидов серебра (AgCl, AgBr). Например, в AgBr, где ионы Br ($r_{\text{Br}} = 0,195 \text{ нм}$) образуют ГЦК-решетку, а ионы Ag ($r_{\text{Ag}} = 0,113 \text{ нм}$) занимают тетраэдрические пустоты, переход иона Ag^+ из тетраэдрической в октаэдрическую пустоту создает *дефект Френкеля*. Дефекты Френкеля легко образуются также в кристаллах со структурой алмаза. Эти дефекты не влияют на плотность кристалла.

В общем случае в кристалле могут быть и дефекты Френкеля, и дефекты Шоттки, причем преобладают те, для образования которых требуется меньшая энергия.

5.2.1. Образование точечных дефектов

Теперь рассмотрим причины, вызывающие образование дефектов.

Температура. Даже в идеальном при 0 К кристалле с повышением температуры возникают дефекты. Это происходит потому, что повышение температуры способствует перемещению атомов или ионов в промежуточные положения, а также взаимному замещению ионами друг друга в подрешетках кристалла.

Равновесная концентрация вакансий в кристалле растет с повышением температуры по экспоненциальному закону. Подвергая кристалл закалке, т. е. фиксируя при низкой температуре его высокотемпературное состояние, можно создать избыточную концентрацию вакансий в кристалле. Именно из-за этого можно резко изменить механические свойства материала путем закалки. При сильно неравновесных условиях возможно пересыщение кристалла вакансиями, тогда они объединяются и образуют поры, перерастающие иногда в «отрицательные» кристаллы.

Примеси (примесные дефекты). В узлах решетки часть основных ионов заменена ионами примеси — *твердые растворы замещения*, или ионы примеси находятся в промежуточных положениях решетки — *твердые растворы внедрения*. Следовательно, наличие тех или иных дефектов в реальных кристаллах определяется

условиями их образования. Искажая кристаллическую решетку, все виды точечных дефектов влияют на физические свойства (уменьшается пластичность и электропроводность и т. д.).

5.3. ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ (ДИСЛОКАЦИИ)

Линейные дефекты — одномерные, т. е. протяженные в одном измерении: нарушения периодичности в одном измерении простираются на расстояния, сравнимые с размером кристалла, а в двух других измерениях не превышают нескольких параметров решетки.

У линейных дефектов длина на несколько порядков больше ширины (это так называемые краевые и винтовые дислокации), они возникают при пластических деформациях.

Априорное представление о дислокациях впервые использовано в **1934 г. Орованом и Тейлером** при исследовании пластической деформации кристаллических материалов для объяснения большой разницы между практической и теоретической прочностью металла.

Теория дислокаций была впервые применена в **1934 г.** физиками **Э. Орованом, М. Поляни и Д. Тейлором** для описания процесса пластической деформации кристаллических тел. Её использование позволило объяснить природу прочности и пластичности металлов. Теория дислокаций дала возможность объяснить огромную разницу между теоретической и практической прочностью металлов. Интересно, что создание стройной теории дислокаций надолго опередило возможность их практического обнаружения. Существование дислокаций было предсказано значительно раньше, чем было выявлено их присутствие в металле. Дислокации были обнаружены лишь с помощью электронного микроскопа благодаря сопутствующим деформациям или искажениям кристаллической решетки.

Дислокации — это дефекты кристаллического строения, представляющие собой линии, вдоль и вблизи которых нарушено характерное для кристалла правильное расположение атомных плоскостей.

Пластическая деформация в кристалле происходит вдоль определенных плоскостей в определенных направлениях. Распро-

страняется она не мгновенно, а постепенно, т. е. в процессе пластической деформации в каждый момент в кристалле можно обнаружить движущуюся границу между областью, в которой уже прошла пластическая деформация (пластический сдвиг), и областью, где деформации еще нет. Эта граница и есть **линия дислокации**. Концы этой линии выходят на поверхность кристалла или же она образует внутри кристалла замкнутую **дислокационную петлю**. В зависимости от того, как расположены участки этой линии по отношению к вектору сдвига, различают **краевые** и **винтовые дислокации**.

5.3.1. Краевая дислокация

Краевая дислокация представляет собой линию, вдоль которой обрывается внутри кристалла край «лишней» полуплоскости (рис. 18). Краевая дислокация напоминает книгу, у которой оторвали часть листа.

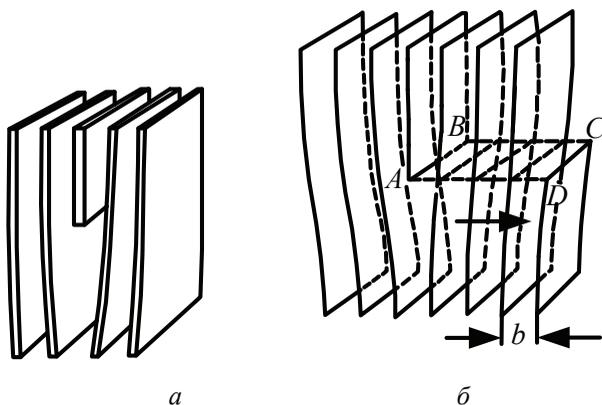


Рис. 18. Краевая дислокация (а) и механизм её образования (б)

Большинство дислокаций образуются путем сдвигового механизма. Её образование можно описать при помощи следующей операции. Надрезать кристалл по плоскости $ABCD$, сдвинуть нижнюю часть относительно верхней на один период решетки в направлении, перпендикулярном AB , а затем вновь сблизить атомы на краях разреза внизу (рис. 19), т. е. краевая дислокация простира-

ется в плоскости скольжения по всему кристаллу в направлении, перпендикулярном направлению скольжения.

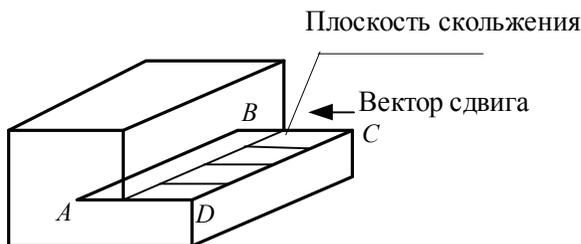


Рис. 19. Механизм образования краевой дислокации

Такую «лишнюю», неполную атомную плоскость называют **экстраплоскостью**.

На рис. 20 показан разрез параллелепипеда по атомной плоскости, перпендикулярной линии AB .

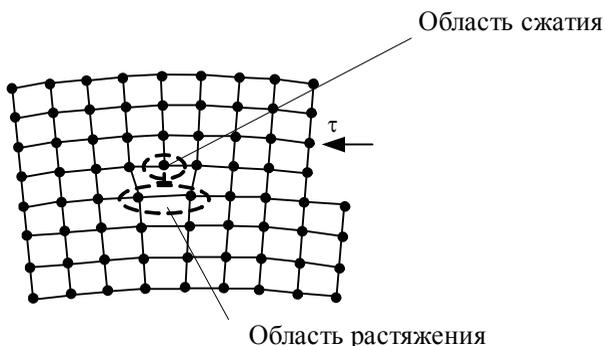


Рис. 20. Разрез параллелепипеда по атомной плоскости, перпендикулярной линии AB для краевой дислокации (τ — вектор сдвига)

Наибольшие искажения в расположении атомов в кристалле имеют место вблизи нижнего края экстраплоскости. Вправо и влево от края экстраплоскости эти искажения малы (несколько периодов решетки), а вдоль края экстраплоскости искажения простираются через весь кристалл и могут быть очень велики (тысячи периодов решетки) (рис. 20).

Если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, то краевая дислокация — **положительная** (\perp), если в нижней, то — **отрицательная** (\top) (рис. 21). Дислокации одного знака отталкиваются, а противоположные притягиваются.

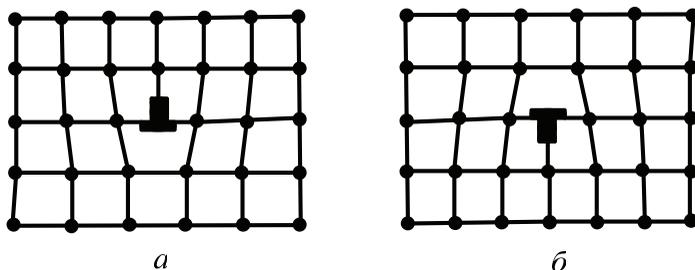


Рис. 21. Положительная (*a*) и отрицательная (*б*) краевые дислокации

Под действием касательных напряжений дислокация будет последовательно перемещаться в плоскости скольжения, пока не выйдет на поверхность кристалла. В результате произойдет сдвиг в кристалле по плоскости скольжения на одно межатомное расстояние, хотя все атомы в этой плоскости не перемещались одновременно.

Таким образом, для того чтобы получить элементарный сдвиг, необходимо переместить дислокацию на край монокристалла или зерна.

Для получения реальных конечных сдвигов надо переместить множество дислокаций, которые должны быть в металлах или должны образовываться в них в процессе деформации.

5.3.2. Винтовая дислокация

Другой тип дислокаций был описан **И.М. Бюргерсом** в 1939 г. и получил название **винтовой дислокации**.

Сделаем надрез по плоскости *ABCD* и сдвинем правую часть кристалла вниз на один период решетки (рис. 22, *a*). Образовавшаяся при таком сдвиге ступенька на верхней грани не проходит через всю ширину кристалла, оканчиваясь в точке *B*. Величина смещения правой части относительно левой уменьшается по на-

правлению от точки A к точке B . Верхняя атомная плоскость оказывается изогнутой (рис. 22, б).

Так как после появления такой дислокации в кристалле он состоит из атомной плоскости, закрученной в винтовую лестницу, то эта дислокация называется **винтовой** (рис. 22, в).

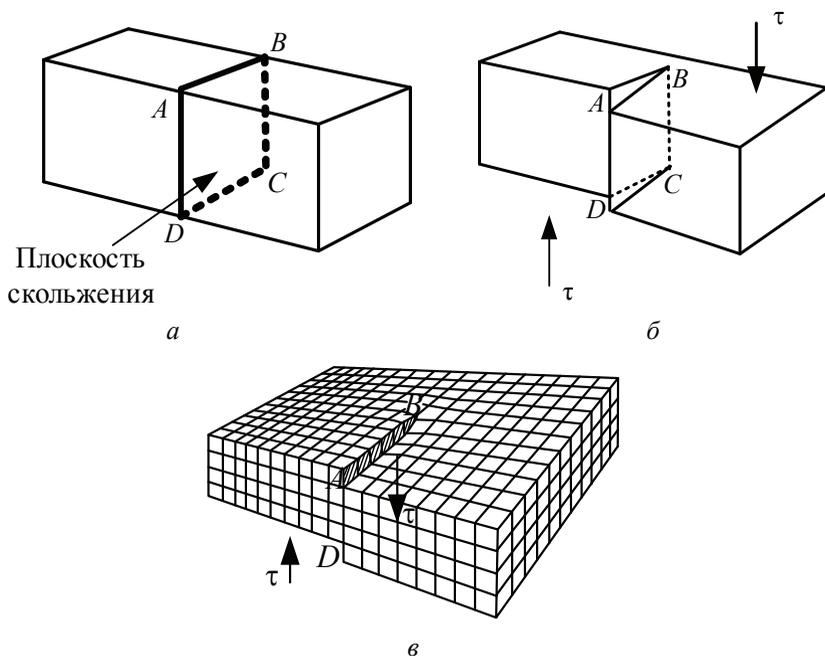


Рис. 22. Механизм образования винтовой дислокации

Если переход от верхних горизонтов к нижним осуществляется поворотом по часовой стрелке, то дислокация *правая*, а если поворотом против часовой стрелки — *левая*.

Винтовая дислокация не связана с какой-либо плоскостью скольжения, она может перемещаться по любой плоскости, проходящей через линию дислокации. Вакансии и дислоцированные атомы к винтовой дислокации не стекают.

Линии дислокаций не могут обрываться внутри кристалла, они должны либо быть замкнутыми, образуя петлю, либо разветвляться на несколько дислокаций, либо выходить на поверхность кристалла.

Образование краевой дислокации всегда сопровождается изменением объема решетки кристалла. Винтовая дислокация не вызывает объемных изменений, но дислокациям того и другого вида сопутствуют касательные (сдвигающие) напряжения.

5.3.3. Механизм образования дислокаций

В реальных монокристаллах дислокации возникают в процессе кристаллизации, а также в процессе пластической деформации. Механизм возникновения дислокаций в процессе кристаллизации из жидкого расплава разнообразен.

Дислокации образуются следующими способами:

- 1) при срастании в процессе кристаллизации отдельных кристаллитов;
- 2) за счет перерождения колоний вакансий в дислокации;
- 3) в процессе пластического деформирования благодаря источникам Франка–Рида.

1. На рис. 23 показаны границы двух блоков, растущих навстречу друг другу. Блоки повернуты на небольшой угол φ . При срастании блоков ряд атомных плоскостей не проходит через весь кристалл и заканчивается на границах блоков. В этих местах и возникают дислокации.

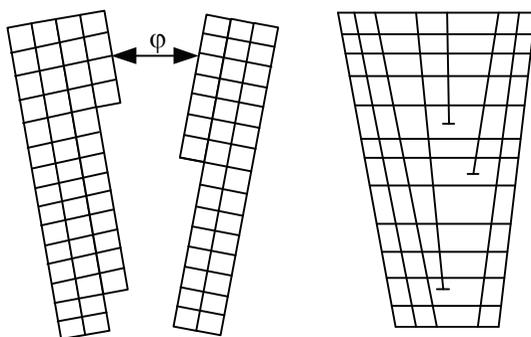


Рис. 23. Образование дислокаций при срастании в процессе кристаллизации отдельных кристаллитов

Такая же картина наблюдается и при срастании различно ориентированных зерен в поликристаллическом образце. В реальных

твердых телах протяженность границ блоков и зерен и количество дислокаций их исключительно велики (в хорошо отожженных металлах плотность дислокаций $\sim 10^7 \div 10^8$ на см^2). Холодная обработка (прокатка, волочение и т. д.) увеличивает плотность дислокаций до $\sim 10^{11} \div 10^{12}$ на см^2 . В этих дислокациях концентрируется почти вся энергия, поглощенная металлом при пластическом формоизменении.

2. Источником дислокаций в недеформированном кристалле могут служить также скопления вакансий. На рис. 24 приведен пример образования положительной дислокации из скопления вакансий.

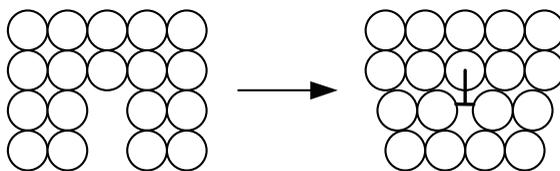


Рис. 24. Образование дислокаций за счет перерождения колоний вакансий в дислокации

Сдвигообразование в кристалле, развивающееся под действием внешней силы, представляет собой движение дислокаций по плоскостям скольжения и выход их на поверхность кристалла. Если бы сдвигообразование происходило только за счет выхода дислокаций, уже имеющихся в кристалле, то процесс пластического деформирования привел бы к уменьшению дислокаций и переводу кристалла в более совершенное состояние. Однако опыт показывает, что с ростом степени деформации искажение решетки не уменьшается, а, наоборот, растет. Следовательно, увеличивается и плотность дислокаций.

3. Современная теория твердого тела исходит из того, что дислокации генерируются (возникают) уже в процессе самой деформации.

Механизм возникновения дислокаций в процессе пластической деформации выяснен не полностью, и существует ряд гипотез, часть из которых имеет косвенное экспериментальное подтверждение. Наиболее обоснованной является гипотеза, объясняющая возникновение новых дислокаций наличием локальных препятст-

вий движению исходной дислокации. Эта гипотеза была предложена **Г. Франком** и **М. Ридом** в 1950 г.

Механизм образования дислокаций, по Франку и Риду, заключается в том, что закрепленная в точках D и D' дислокация может под действием касательных напряжений испытывать перемещения, показанные на рис. 25. Дислокационная линия закреплена с двух сторон. Это так называемый **источник Франка–Рида**. Приложенные напряжения выгибают линию дислокаций в дугу. Радиус кривизны зависит от приложенного напряжения ϕ и уменьшается по мере роста этого напряжения. Минимальный радиус получится, когда линия дислокаций примет форму полуокружности. Дальнейшее движение дислокации может приводить к увеличению радиуса кривизны линии дислокации, что должно соответствовать уменьшению напряжения ϕ . При неизменном же значении ϕ линия дислокации должна закручиваться вокруг точек D и D' . Линия дислокации образует большую петлю, которая в результате встречного движения m и n в конечном итоге превращается в замкнутую петлю дислокации и новую дислокацию DD' , аналогичную исходной. Далее под действием напряжений процесс начинается снова, многократно повторяясь. Такие источники увеличивают количество дислокаций в десятки и сотни раз.

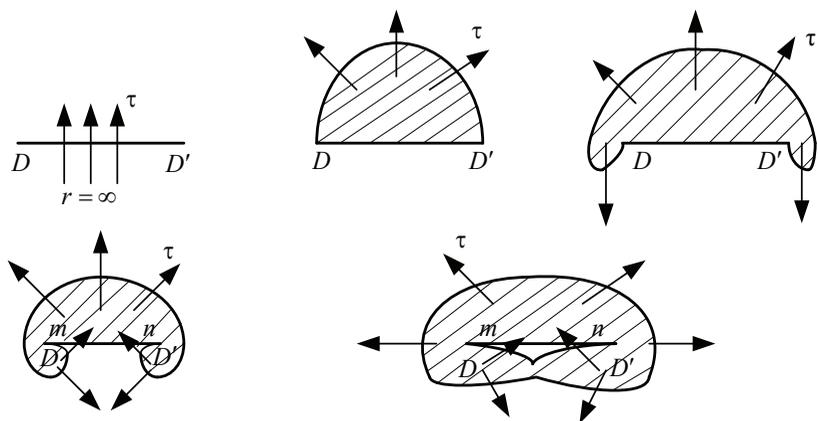


Рис. 25. Схема последовательных стадий I–V действия источника Франка–Рида

Скользящие дислокации всегда тормозятся, часто вплоть до полной остановки под действием различных факторов:

- ◆ пересечение с другими дислокациями;
- ◆ границы зерен и субзерен;
- ◆ границы между дисперсными частицами (разными фазами);
- ◆ торможение в твердых растворах;
- ◆ несоответствие модулей упругости растворителя и растворенного элемента.

5.3.4. Вектор Бюргера

Для оценки величины искажений кристаллической решетки вблизи дислокации **И.М. Бюргерс** предложил построить замкнутый контур вокруг участка кристалла, содержащего дислокацию, а затем построить такой же контур на участке кристалла с правильной решеткой.

Вектор Бюргера (b) — количественная характеристика, описывающая искажения кристаллической решетки вокруг дислокации (рис. 26).

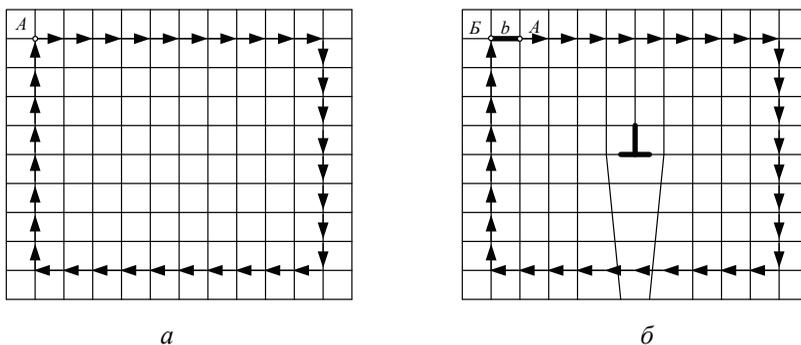


Рис. 26. Контур вектора Бюргера для идеальной решетки (а) и краевой дислокаций (б)

Вектор Бюргера получается, если в реальном кристалле обойти контур, который был бы замкнутым в идеальном кристалле (например, в примитивном кристалле кубической сингонии это контур « n связей вверх, t связей вправо, n связей вниз, t связей вле-

во»), заключив дислокацию «внутри» контура. Как видно на рис. 26, в реальном кристалле контур окажется *незамкнутым*. Вектор b , который нужен для замыкания контура, называется *вектором Бюргера*.

Величина и направление вектора не зависят от размеров контура Бюргера и выбора точки начала контура, а полностью определяются видом дислокации. *У краевой дислокации вектор Бюргера равен межатомному расстоянию и перпендикулярен дислокационной линии, у винтовой дислокации — параллелен ей.*

Полные дислокации легко перемещаются под действием напряжений в отличие от частичных дислокаций, у которых вектор Бюргера меньше межатомного расстояния.

Скачок вектора Бюргера в некоторой точке означает, что дислокация ветвится. Если точек ветвления нет, то вектор Бюргера остается неизменным вдоль всей длины дислокации, поэтому дислокация не может начинаться или обрываться внутри кристалла.

Внутри кристалла дислокации связаны в единую объемную сетку; в каждом узле сетки соединены три дислокации, и сумма их векторов Бюргера равна нулю.

В кристаллах содержатся дислокации разных знаков, различающиеся ориентацией векторов Бюргера. Дислокации одного знака, расположенные в одной плоскости, отталкиваются друг от друга, а противоположных знаков — притягиваются.

У вектора Бюргера есть ряд особенностей:

1. Вектор Бюргера невариантен, т. е. неизменен. Следовательно, дислокация не может оборваться в кристалле.
2. Энергия упругих искажений решетки пропорциональна квадрату модуля вектора Бюргера.
3. При движении решеточной дислокации с вектором Бюргера, равным периоду трансляции решетки, кристаллическая решетка не изменяется.

Искажение кристаллической решетки за счет присутствия дислокаций повышает удельное электрическое сопротивление металлических материалов и снижает удельное электрическое сопротивление неметаллических материалов. Природа влияния дислокаций на электрические свойства материалов аналогична природе влияния точечных дефектов.

5.3.5. Плотность дислокаций

Дислокационная структура материала характеризуется *плотностью дислокаций*.

Плотность дислокаций — это число линий дислокаций, пересекающих единичную площадку в кристалле.

Плотность дислокаций в кристалле определяется как среднее число линий дислокаций, пересекающих внутри тела площадку площадью 1 м^2 , или как суммарная длина линий дислокаций в объеме 1 м^3 (см^{-2} ; м^{-2}):

$$\rho = \frac{1}{V} \sum l.$$

Плотность дислокаций изменяется в широких пределах и зависит от состояния материала. После тщательного отжига плотность дислокаций составляет 10^5 – 10^7 м^{-2} , в кристаллах с сильно деформированной кристаллической решеткой плотность дислокаций достигает 10^{15} – 10^{16} м^{-2} .

Дислокации играют важнейшую роль в теории прочности, пластичности и разрушения металлов. Влияние их на прочность неоднозначно: с появлением дислокаций прочность идеального кристалла резко снижается, но при очень большой их плотности снова начинает расти (рис. 27).

Если плотность меньше значения a , то сопротивление деформированию резко возрастает, а прочность приближается к теоретической. Повышение прочности достигается созданием металла с бездефектной структурой, а также повышением плотности дислокаций, затрудняющей их движение. В настоящее время созданы кристаллы без дефектов — нитевидные кристаллы длиной до 2 мм, толщиной 0,5–20 мкм — «усы» с прочностью, близкой к теоретической: для железа $y_b = 13\,000 \text{ МПа}$, для меди $y_b = 30\,000 \text{ МПа}$.

При упрочнении металлов увеличением плотности дислокаций она не должна превышать значений 10^{15} – 10^{16} м^{-2} . В противном случае образуются трещины.

Дислокации оказывают влияние на физические свойства кристаллов: *механическая прочность, пластичность*. Возникновение дислокаций происходит путем накопления в кристалле точечных де-

фектов. Дислокации могут быть вызваны ростом кристалла, механическим и термическим напряжениями, а также наличием примесей.

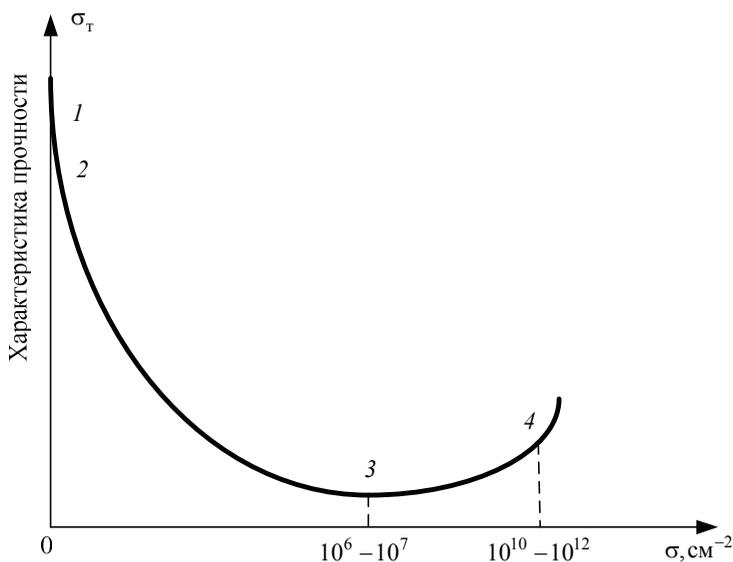


Рис. 27. Влияние плотности дислокаций на прочность: 1 — идеальный кристалл; 2 — «усы», кристаллы с минимальной плотностью дефектов; 3 — отожженные металлы; 4 — сильно деформированные металлы с высокой плотностью дислокаций

Дислокации влияют не только на прочность и пластичность, но и на другие свойства кристаллов. С увеличением плотности дислокаций возрастает внутреннее напряжение, изменяются оптические свойства, повышается электросопротивление металла. Дислокации увеличивают среднюю скорость диффузии в кристалле, ускоряют старение и другие процессы, уменьшают химическую стойкость, поэтому в результате обработки поверхности кристалла специальными веществами в местах выхода дислокаций образуются ямки.

5.3.6. Перемещение дислокаций

В отличие от точечных дефектов, дислокации не двигаются самопроизвольно, но очень подвижны. Существует два основных механизма движения дислокаций: «скольжением» и «переползанием».

1. Механизм движения дислокации «скольжением».

Скольжение в кристаллической решетке протекает по плоскостям и направлениям с наиболее плотной упаковкой атомов, где сопротивление сдвигу наименьшее. Это объясняется тем, что расстояние между соседними атомными плоскостями наибольшее, т. е. связь между ними наименьшая. Плоскости скольжения и направления скольжения, лежащие в этих плоскостях, образуют систему скольжения. В металлах могут действовать одна или одновременно несколько систем скольжения (рис. 28).

Перемещение дислокаций в плоскости скольжения называется **скольжением**.

Металлы с кубической кристаллической решеткой (ГЦК и ОЦК) обладают высокой пластичностью, так как скольжение в них происходит во многих направлениях. Металлы с ГПУ-структурой менее пластичны и поэтому труднее, чем металлы с кубической структурой, поддаются прокатке, штамповке и другим видам деформации.

Процесс скольжения не следует представлять как одновременное передвижение одной части кристалла относительно другой.

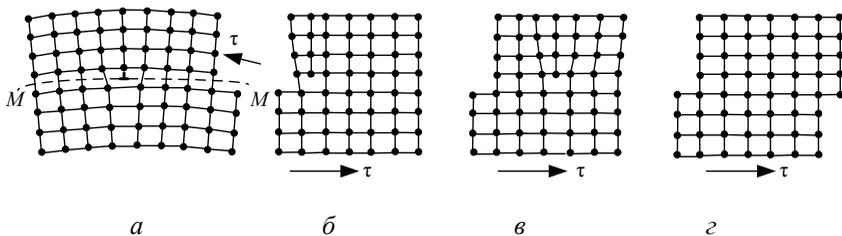


Рис. 28. Движение краевой дислокации, приводящее к образованию ступеньки единичного сдвига, на поверхности кристалла:

a — схема расположения дислокаций; *б-г* — этапы передвижения дислокации и выхода её на поверхность; τ — напряжение сдвига;

M - M — плоскость сдвига

Такой жесткий или синхронный сдвиг потребовал бы напряжений, в сотни или даже тысячи раз превышающих те, при которых в действительности протекает процесс деформации.

Скольжение осуществляется в результате перемещения в кристалле дислокаций (см. рис. 28). При действии вдоль плоскости

скольжения касательных напряжений в направлении, указанном стрелкой, атомы вблизи ядра дислокации перемещаются справа налево на расстояния, значительно меньшие межатомных. Атомы смещаются не только в плоскости чертежа, но и во всех атомных слоях, параллельных этой плоскости. Дислокации могут переходить с одной плоскости скольжения на другую. Этот переход осуществляется добавлением или удалением слоя атомов путем диффузии.

Перемещение дислокации в плоскости скольжения $M - M$ через весь кристалл приводит к смещению (сдвигу) соответствующей части кристалла на одно межплоскостное расстояние (см. рис. 28, б-г), при этом справа на поверхности кристалла образуется ступенька. Следует иметь в виду, что перемещение дислокаций, образовавшихся в процессе кристаллизации, ограничено. Большие деформации возможны только вследствие того, что движение этих дислокаций вызывает появление или размножение большого количества новых дислокаций в процессе пластической деформации.

Если продолжает действовать напряжение σ , то из одного источника могут образоваться сотни дислокаций, и прекратиться действие источника может лишь в том случае, когда на пути развивающейся петли дислокаций встретится препятствие — новые системы дислокаций, частицы избыточных фаз, границы зерна и т. д.

2. Механизм движения дислокации «переползанием».

Этот механизм применяется только для краевых дислокаций. При перемещении по нормали к плоскости скольжения краевая дислокация попадает в новые атомные плоскости, параллельные той, в которой она ранее находилась. Механизм такого перемещения, называемого **переползанием**, принципиально отличается от механизма скольжения.

Рассмотрим перемещение положительной краевой дислокации из своей плоскости скольжения в вышележащую соседнюю плоскость. Для этого необходимо, чтобы цепочка атомов на самой кромке экстраплоскости отделилась от экстраплоскости и ушла вглубь кристалла. Такое «растворение» кромки экстраплоскости (*положительное переползание*) является диффузионным процессом.

Здесь возможны два варианта:

- 1) при подходе вакансий к краевой дислокации атомы с кромки экстраплоскости перемещаются в соседние вакантные места;

2) атомы с кромки переходят в соседние междоузлия и диффундируют от дислокации.

Первый вариант более вероятен, если учесть, что в металле часто появляется избыточная концентрация вакансий (в результате закалки, пластической деформации, облучения), а энергия образования межузельных атомов относительно велика.

Перемещение положительной дислокации вниз в соседнюю плоскость скольжения означает, что к краю экстраплоскости присоединился один атомный ряд. Такая достройка экстраплоскости (*отрицательное переползание*) может проходить *двумя путями*:

- 1) присоединением межузельных атомов, диффундирующих к дислокации;
- 2) присоединением соседних атомов, находящихся в регулярных положениях, с одновременным образованием вакансий, которые затем мигрируют вглубь кристалла.

Таким образом, перемещение краевой дислокации по нормали к своей плоскости скольжения осуществляется путем диффузионного перемещения атомов (к дислокации или от нее), и именно этим оно принципиально отличается от скользящего движения дислокации. В отличие от скольжения — *консервативного движения*, не связанного с переносом массы, переползание — *неконсервативное движение* — происходит путем переноса массы.

Диффузия — термически активируемый процесс, и, следовательно, переползание — также термически активируемый процесс, скорость которого сильно зависит от температуры. В то время как скольжение дислокации легко протекает при любых температурах (вплоть до абсолютного нуля), переползание происходит с заметной скоростью лишь при сравнительно высоких температурах.

5.3.7. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами

В реальных кристаллах присутствуют и дислокации, и точечные дефекты. Межузельный атом является в решетке центром напряжения сжатия, а вакансия вызывает растяжение. Эти дефекты соседствуют с дислокациями, и между ними и дислокациями возникает упругое взаимодействие. В области растяжения возникает повышенная концентрация межузельных атомов и пониженная

концентрация вакансий, а в области сжатия, наоборот, повышенная концентрация вакансий и пониженная — междоузельных атомов.

Если в кристалле имеются примесные атомы, то между ними и краевыми дислокациями тоже существует взаимодействие. Атомы, внедренные в решетку, занимают либо положения замещения, заменяя атомы исходного вещества в узлах решетки, либо внедряются в междоузлия. Примесь в каждом из этих случаев является центром расширения или сжатия. Это приводит к тому, что инородные атомы притягиваются дислокацией и располагаются вокруг нее. Говорят, что вокруг дислокаций образуется атмосфера примесных атомов («шуба»).

В большинстве реальных кристаллов вследствие их анизотропии искажения, вносимые дефектами, являются несимметричными. Это ведет к их взаимодействию со складывающимися напряжениями вокруг винтовой дислокации.

Краевая дислокация, переходящая из одной плоскости скольжения в другую, расположенную выше на одно межатомное расстояние, называется *ступенькой*. Если расстояние между плоскостями скольжения равно одному периоду решетки, то дислокационную ступеньку называют *единичной*, в случае более удаленных друг от друга плоскостей скольжения её называют *сверхступенькой*.

Точечные дефекты могут аннигилировать на дислокации. Если к точке *A* единичной дислокационной ступеньки (рис. 29) подходит вакансия, то ступенька смещается в положение *B*, а сама вакансия исчезает. Если же к точке *A* подходит междоузельный атом, то процесс аналогичен и ступенька смещается в *C* с поглощением междоузельного атома.

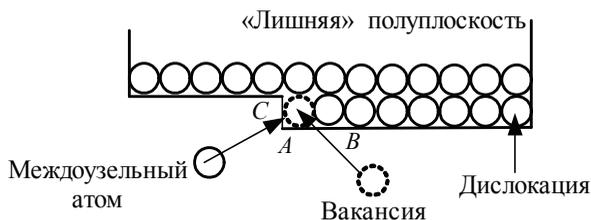


Рис. 29. Аннигиляция точечных дефектов на ступеньке краевой дислокации

В участки кристалла вблизи краевых дислокаций, где решетка растянута, легко перемещаются вакансии и междоузельные атомы, образуя скопления примесных атомов, называемых **облаками Коттрелла**. *Облака Коттрелла мешают движению дислокаций и упрочняют металл.* С повышением температуры облака Коттрелла рассеиваются.

5.3.8. Взаимодействие дислокаций друг с другом

При движении дислокаций в кристалле происходит взаимодействие их друг с другом. Оно сложно и многообразно. Наиболее простым является взаимодействие двух дислокаций, расположенных в одной плоскости скольжения. По обе стороны плоскости скольжения решетка около дислокации искажена по-разному. Если дислокации имеют один знак, то при их сближении будут взаимодействовать участки решетки с искажениями одного знака, что должно привести к усилению нарушения строения решетки. В этом случае одноименные дислокации отталкиваются.

Когда дислокации имеют противоположные знаки, их сближение под действием касательного напряжения приводит к уменьшению искажений решетки, так как сжатые и растянутые участки совмещаются. Следовательно, обе дислокации притягиваются, что приводит к их исчезновению. Винтовые дислокации, расположенные в одной плоскости скольжения, взаимодействуют аналогично краевым дислокациям.

Взаимодействие дислокаций, расположенных в соседних параллельных плоскостях скольжения, более сложно (рис. 30). Если краевые дислокации имеют разный знак, то при встрече происходит аннигиляция (взаимное уничтожение). Когда дислокации обращены друг к другу растянутыми участками решетки, в месте их слияния образуется ряд вакансий, расположенных вдоль линии дислокации (рис. 30, *а*). Если дислокации обращены друг к другу экстраплоскостью, то в зоне их слияния образуется ряд дислоцированных или междоузельных атомов (рис. 30, *б*).

Взаимодействие винтовых дислокаций на параллельных плоскостях скольжения имеет более простой характер, так как искажения решетки вокруг них одинаковы по обе стороны плоскости

скольжения. Дислокации одного знака в этом случае отталкиваются, а противоположного — притягиваются.

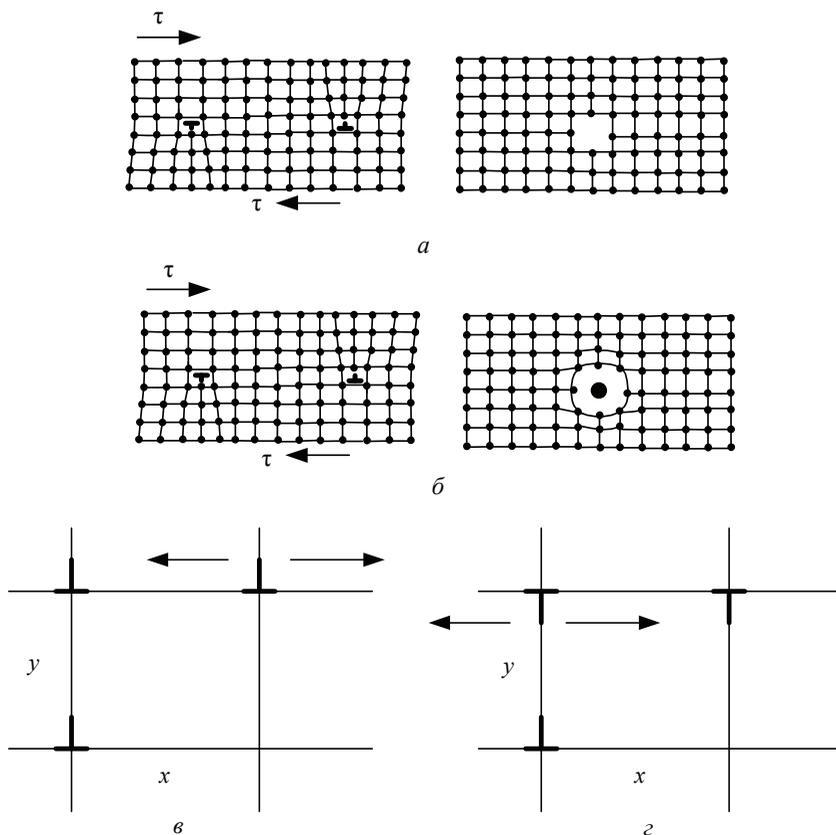


Рис. 30. Схема слияния дислокаций, расположенных на смежных плоскостях скольжения (*а*, *б*), и взаимодействия краевых дислокаций в параллельных плоскостях (*в*, *г*)

При пересечении дислокаций, расположенных на пересекающихся плоскостях скольжения, на них возникают пороги — ступеньки (рис. 31). Величина порога на одной дислокации соответствует вектору Бюргерса другой дислокации. Рассмотрим случаи встречи двух краевых дислокаций с взаимно перпендикулярными векторами Бюргерса. Краевая дислокация *AB* с вектором Бюргер-

са b_1 движется в плоскости скольжения Q и пересекает краевую дислокацию CD с вектором Бюргера b_2 , лежащую в плоскости P (рис. 31, а). В результате часть кристалла перед плоскостью скольжения Q смещается вниз на один период решетки относительно части кристалла за плоскостью Q (рис. 31, б). На плоскости P образуется ступенька, а дислокация CD оказывается разделенной на части CM и $M'D'$, лежащие в соседних параллельных плоскостях скольжения. Отрезок MM' является порогом дислокации с вектором Бюргера b_3 . Порог имеет краевую ориентацию. Он подвижен и не тормозит продвижение дислокации CD .

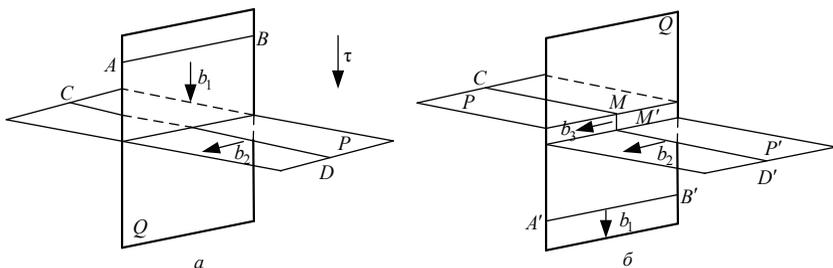


Рис. 31. Взаимодействие краевых дислокаций с взаимно перпендикулярными векторами Бюргера

В случае взаимодействия двух краевых дислокаций с параллельными векторами Бюргера на обеих дислокациях образуются неподвижные пороги винтовой ориентации, тормозящие движение этих дислокаций. При пересечении краевых дислокаций с произвольно ориентированными друг относительно друга векторами Бюргера на дислокациях образуются пороги смешанной ориентации.

Винтовая дислокация может пересекать неподвижную краевую. Когда вектор Бюргера винтовой дислокации совпадает с плоскостью скольжения краевой, при пересечении дислокаций образуется ступенька с винтовой ориентацией. В случае взаимно перпендикулярных векторов Бюргера винтовой и краевой дислокации образуется ступенька с краевой ориентацией. Если наоборот, неподвижная — винтовая, и к ней движется краевая дислокация, то с приближением винтовой поверхности краевая дислокация постепенно искривля-

ется и после пересечения на краевой дислокации образуется подвижный порог с краевой ориентацией, а на винтовой — неподвижный порог, имеющий краевую ориентацию. При пересечении двух винтовых дислокаций на них образуются пороги с краевой ориентацией.

Таким образом, в зависимости от вида дислокации пороги могут быть подвижными и неподвижными, т. е. способными или неспособными к дальнейшему перемещению. В любом случае их образование тормозит движение дислокаций, что приводит к упрочнению металлов. Торможение обусловлено тем, что направление легкого скольжения таких порогов не совпадает с направлением скольжения дислокаций, образовавших пороги при своем пересечении.

5.3.9. Взаимодействие дислокаций с границами зерен и субзерен

Межзеренная граница — весьма эффективный барьер для дислокаций. Барьерное действие границы обусловлено тем, что при переходе через нее изменяется ориентировка плоскости скольжения, а сама граница представляет собой область неупорядоченного расположения атомов. В общем случае, если бы дислокация со своим вектором Бюргерса перешла в соседнее зерно, то этот вектор был бы произвольно ориентирован по отношению к решетке нового зерна, и движение такой дислокации должно было бы вызывать очень сильное нарушение упаковки атомов.

Для этого потребовалось бы напряжение, по порядку величины близкое к теоретическому сопротивлению сдвигу в идеальной решетке. Поэтому скользящая дислокация, дойдя до межзеренной границы, останавливается. Следующая дислокация, скользящая в той же плоскости по направлению к границе зерен, будет испытывать отталкивание со стороны поля упругих напряжений ранее остановившейся дислокации и после некоторого сближения с ней также полностью затормозится и т. д. Около межзеренной границы, как около барьера, возникает нагромождение дислокаций.

Напряжения от нагромождения дислокаций в одном зерне упруго распространяются через границу и могут привести в действие источники Франка–Рида в соседнем зерне. Следовательно, пластическая деформация передается от зерна к зерну не переходом скользящих дислокаций через границу, а эстафетным путем.

Двойниковая граница, как и межзеренная, из-за различия в ориентировке плоскостей скольжения по обе стороны от нее является барьером для дислокаций.

Границы субзерен как дислокационные барьеры значительно менее эффективны, чем межзеренные границы. Ориентировка решетки при переходе через субзеренную границу изменяется очень слабо.

Отдельные дислокации из дислокационной стенки (границы субзерна) могут выбиваться скользящей дислокацией. Чем больше угол разориентировки соседних субзерен, тем ближе одна к другой и сильнее связаны дислокации в стенке и эффективнее барьерное действие субзеренной границы.

Граница между разными фазами может стать эффективным барьером для скользящих дислокаций. При переходе через межфазовую границу изменяется не только ориентировка, но и тип решетки. Но полная остановка дислокаций у межфазовой границы происходит только тогда, когда граница непрерывна и имеет достаточно большую протяженность. В промышленных сплавах вторая фаза чаще распределена в виде дисперсных включений внутри основной фазы, например после старения. В таких сплавах действуют разные по своей природе факторы, вызывающие торможение дислокаций.

5.4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ, ИЛИ ДВУМЕРНЫЕ, ДЕФЕКТЫ РЕШЕТКИ

Поверхностные, или двумерные, дефекты простираются в двух измерениях на расстояния, сравнимые с размером кристалла, а в третьем — составляют несколько параметров решетки. Таковы плоскости двойникования, границы зерен и блоков, стенки доменов, дефекты упаковки и, наконец, сама поверхность кристалла.

У **поверхностных** дефектов — малая толщина, а длина и ширина больше её на несколько порядков.

Поверхностные (двумерные) дефекты решетки имеют достаточную протяженность в двух направлениях. К двумерным дефектам относятся:

1. *Дефекты упаковки.*
2. *Границы в кристаллах:* межфазные, высокоугловые границы зерен, средне- и малоугловые границы субзерен, границы двойников, границы областей упорядочения.

5.4.1. Дефекты упаковки

Нарушения последовательности застройки атомными плоскостями решетки некоторых участков в кристалле приводят к появлению так называемых **дефектов упаковки** (рис. 32). Они возникают обычно в плотноупакованных кристаллах; ограничены дефекты упаковки частичными дислокациями.

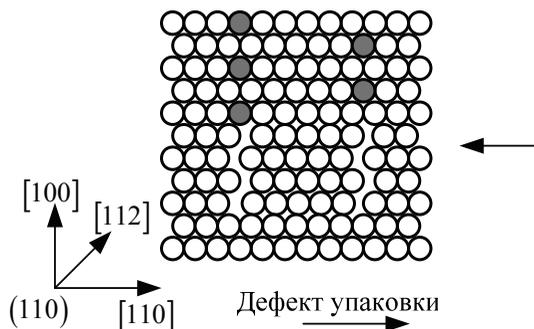


Рис. 32. Дефекты упаковки

Гексагональная плотноупакованная объемная решетка — 2-кратное повторение (001) плоскостей; ГЦК-решетка — 3-кратное повторение плоскостей $\{111\}$. При возникновении дефектов упаковки появляется энергия дефектов упаковки Y — энергия, аккумулированная в участке с нарушенной укладкой (застройкой) атомных плоскостей.

5.4.2. Границы зерен

Границы зерен в поликристаллическом слитке образуются в результате одновременного разрастания нескольких кристаллических зародышей. В большинстве случаев растущие зерна кристаллов имеют беспорядочную кристаллографическую ориентацию. Размеры зерен составляют до 1000 мкм (рис. 33).

Граница между зернами представляет собой тонкую в 5–10 атомных диаметров поверхностную зону с максимальным нарушением порядка в расположении атомов.

Угол разориентировки между двумя соседними зернами может быть любым, а между двумя субзернами в зерне — не более 6° .

Строение переходного слоя способствует скоплению в нем дислокаций. На границах зерен повышена концентрация примесей, которые понижают поверхностную энергию. Однако и внутри зерна никогда не наблюдается идеального строения кристаллической решетки. Имеются участки, разориентированные один относительно другого на несколько градусов (θ_1). Эти участки называются *фрагментами*. Процесс деления зерен на фрагменты называется *фрагментацией*, или *полигонизацией*.

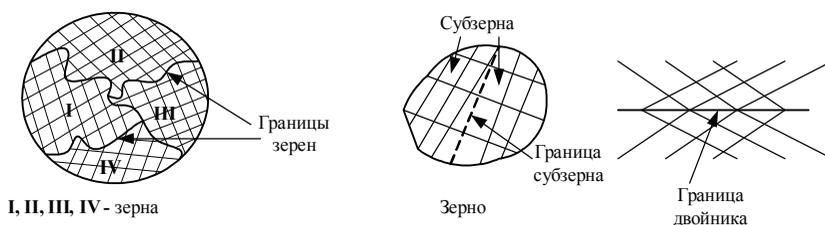


Рис. 33. Поверхностные дефекты: границы зерен, субзерен и двойников

В свою очередь, каждый фрагмент состоит из блоков, размерами менее 10 мкм, разориентированных на угол менее одного градуса (α_2). Такую структуру называют *блочной* или *мозаичной*.

Очень важно хорошо представлять, что граница зерна — это не «стена» из чего-то между соседними зернами и не пустота между ними. Это область, где нарушается строго упорядоченное строение металла: атомные плоскости в одном зерне не имеют продолжения в соседнем, там атомные плоскости расположены в другом направлении.

Надо также не забывать, что границы зерен — не линии, хотя именно так мы видим их на отполированной и протравленной поверхности металла. Это поверхности раздела между зернами, представляющими собой неправильные многогранники. Каждое зерно как бы «завернуто» в свою границу.

Влияние поверхностных дефектов на прочность металла велико: границы зерен и субзерен являются препятствиями для развития

деформации, а значит — упрочняют металл. Чем больше поверхность границ в единице объема, тем прочнее металл.

5.4.3. Малоугловые и большеугловые границы зерен

Поликристаллическое вещество состоит из большого числа зерен (кристаллитов) с различной ориентировкой. Граничные поверхности (границы зерен) представляют собой переходные зоны с нарушенным кристаллическим строением. Различают *малоугловые границы субзерен* и *большеугловые границы зерен*.

Малоугловые границы субзерен (рис. 34). Простейшие из них построены из одноименных дислокаций, равномерно расположенных в плоскости границы. При краевых дислокациях — границы наклона, когда решетки двух кристаллитов наклонены друг к другу; при винтовых дислокациях — границы кручения, когда решетки двух кристаллитов развернуты друг относительно друга.

Угловые различия в ориентировке субзерен определяются расстоянием d между дислокациями: $\sin \alpha = a/d$.

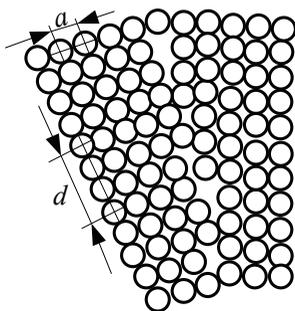


Рис. 34. Малоугловые границы субзерен

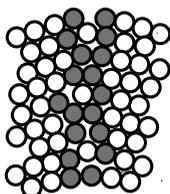


Рис. 35. Большеугловые границы зерен

Большеугловые границы зерен. Большеугловые границы являются сильно искаженными поверхностями раздела соседних объемов с различием в ориентировках $\geq 15 \div 18^\circ$ (рис. 35). Энергия границы составляет обычно $500 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-2}$ и более.

Особым случаем большеугловой границы с малыми искажениями строения являются границы двойников, энергия которых примерно соответствует половине энергии дефекта упаковки. Поэтому двойникование происходит у кристаллов с малой энергией дефектов упаковки (*латунь, медь, аустенитная сталь*).

5.4.4. Межфазные границы

Межфазные границы разделяют фазы с различными структурами и составом. Возможны следующие случаи:

1. Когерентные межфазные границы — фазы имеют незначительно отличающиеся параметры решетки и хорошо сопряжены одна с другой при малых искажениях на границе.

Увеличение энергии собственно межфазной границы — от рис. 36 к рис. 38.

2. Некогерентные межфазные границы (рис. 36).

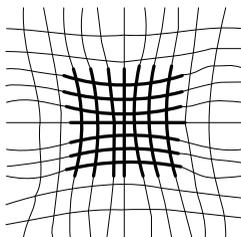


Рис. 36. Некогерентные межфазные границы

3. Частично- или полукогерентные межфазные границы — сопряжение фаз только частичное; для полного сопряжения необходимо ввести дислокации (рис. 37).

4. Некогерентные межфазные границы — фазы настолько различны по своему строению, что их сопряжение невозможно; отсутствует общее размещение атомов на поверхности раздела (например, большеугловые границы зерен); для сопряжения требуются переходная решетка и зернограницные дислокации — рис. 38.

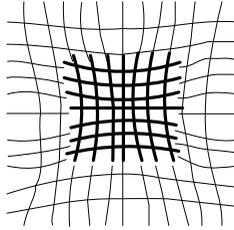


Рис. 37. Частично- или полукогерентные межфазные границы

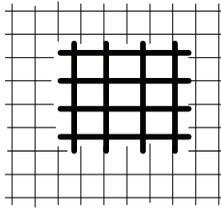


Рис. 38. Некогерентные межфазные границы

5.5. ОБЪЕМНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Объемные, или **трехмерные**, дефекты — это пустоты, поры, частицы другой фазы, включения, трещины, микрокаверны.

Объемные дефекты во всех трех измерениях намного больше межатомного расстояния. Все объемные дефекты являются очагами возможного разрушения, т. е. влияют на прочность отрицательно.

Наличие трещин резко снижает прочность как материалов на металлической основе, так и неметаллических материалов. Это связано с тем, что острые края трещин являются концентраторами напряжений. Важно отметить, что при одинаковой геометрии трещин пластичность металлических материалов остается выше, чем неметаллических. Природа этого различия состоит в том, что в металлических материалах в области концентрации напряжений облегчается генерация дислокаций и пластическая деформация материала приводит к затуплению трещин. В неметаллических материалах кристаллическая решетка упакована неплотно, подвижность дислокаций невелика, следовательно, затупление острых краев трещин за счет пластической деформации невозможно.

Присутствие в материале пор также снижает прочность металлических материалов, поскольку уменьшается истинное сечение деталей. В неметаллических материалах влияние пор на свойства материала не столь однозначно. Крупные поры снижают прочность материала, поскольку уменьшается сечение изделий. В то же время мелкие поры могут повышать прочность материалов. Это связано с тем, что при возникновении пор появляется свободная поверхность. У атомов, находящихся на свободной поверхности, количество соседей резко отлично от количества соседей атомов в глубинных слоях материала, следовательно, энергия атомов на поверхности материала повышена. Первая производная поверхностной энергии по расстоянию является поверхностным натяжением. Таким образом, на атомы, находящиеся на поверхности пор, действуют сжимающие напряжения. Неметаллические материалы с ионной или ковалентной связью между атомами хорошо сопротивляются действию сжимающих и плохо противостоят действию растягивающих напряжений. При всех реальных схемах нагружения (например, изгиб) в материале возникают как растягивающие, так и сжимающие напряжения. При наличии пор сжимающие напряжения на их поверхности компенсируют внешние растягивающие напряжения. Поэтому присутствие мелких пор ведет к росту прочности неметаллических материалов.

Поскольку энергия атомов на поверхности объемных дефектов повышена, то они являются источником вакансий. При нагреве трещины и поры как бы «испаряются», превращаясь в вакансии. При охлаждении вакансии вновь «конденсируются». При «конденсации» вакансионного «пара» система стремится к минимуму энергии, а следовательно, к минимуму поверхностной энергии. Таким образом, при нагреве и последующем охлаждении острые трещины превращаются в сферические поры, т. е. за счет чередования нагрева с охлаждением можно превращать опасные трещины в менее опасные поры.

Уменьшение сечения материала при наличии пор и трещин, а также искажение кристаллической решетки вблизи их поверхности приводит к повышению удельного электросопротивления металлических материалов. В неметаллических материалах наличие объемных дефектов снижает удельное электросопротивление вследствие повышения подвижности ионов по вакансиям в материалах с ионной связью и облегчения выхода электронов в материалах с ковалентной связью.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение кристалла.
2. Дайте определение изоморфизма.
3. Назовите причины возникновения точечных дефектов.
4. Назовите причины возникновения дислокаций в кристалле.
5. Укажите, какие направления называют единичными.
6. Дайте определение симметрично-равного направления.
7. Что такое координационное число? Приведите значения координационных чисел для ПК- и ОЦК-решетки.
8. Назовите и изобразите линейные дефекты кристаллической решетки.
9. Дайте определение линейным дефектам в кристаллах.
10. Дайте определение элементарной ячейки. Изобразите её для ОЦК-решетки.
11. Что представляют собой упругая и пластическая деформации металлов и сплавов?
12. Назовите механизм пластической деформации путем скольжения и двойникования.
13. Объясните механизм скольжения в монокристаллах с точки зрения теории дислокаций.
14. Назовите причины, препятствующие перемещению дислокаций, и объясните природу упрочнения при пластической деформации.
15. Определите изменения в структуре и свойствах металлов, наблюдающиеся при пластической деформации.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Балезин С.А. *От чего и как разрушаются металлы*. Москва, Просвещение, 1976, 160 с.
- [2] Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н. *Теоретические основы общей химии : учебник для вузов*. Горбунов А.И., ред. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001, 720 с.
- [3] Ахметов Н.С. *Общая и неорганическая химия : учебник для вузов*. 4-е изд., испр. Москва, Высшая школа; Изд. центр «Академия», 2001, 743 с.
- [4] Переломова Н.В., Тагиева М.М. *Кристаллофизика. Сборник задач с решениями*. Пархоменко Ю.Н., ред. Москва, Изд-во МИСИС, 2013, 408 с. URL: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=47467.
- [5] Шуваева Е.А., Перминов А.С. *Материаловедение. Неметаллические и композиционные материалы*. Москва, Изд-во МИСИС, 2013, 77 с. URL: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=47490.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ	4
1.1. Кристаллические вещества	4
1.1.1. Нитевидные кристаллы	5
1.1.2. Аморфные вещества	6
1.1.3. Нанокристаллические материалы	8
1.2. Изоморфизм и полиморфизм	10
2. СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ	13
2.1. Кристаллические системы (типы кристаллических решеток)	14
2.2. Основные характеристики элементарной ячейки	15
2.3. Классификация кристаллов по типу химических связей	19
3. ИНДЕКСАЦИЯ ГРАНЕЙ	28
3.1. Примеры решения задач	30
4. ПОНЯТИЕ ОБ ИЗОТРОПИИ И АНИЗОТРОПИИ	32
5. АТОМНЫЕ НАРУШЕНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА	33
5.1. Классификация дефектов структуры	33
5.2. Точечные дефекты	36
5.2.1. Образование точечных дефектов	39
5.3. Линейные дефекты (дислокации)	40
5.3.1. Краевая дислокация	41
5.3.2. Винтовая дислокация	43
5.3.3. Механизм образования дислокаций	45
5.3.4. Вектор Бюргерса	48
5.3.5. Плотность дислокаций	50
5.3.6. Перемещение дислокаций	51
5.3.7. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами	54
5.3.8. Взаимодействие дислокаций друг с другом	56
5.3.9. Взаимодействие дислокаций с границами зерен и субзерен	59

5.4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ, ИЛИ ДВУМЕРНЫЕ, ДЕФЕКТЫ	
РЕШЕТКИ	60
5.4.1. Дефекты упаковки	61
5.4.2. Границы зерен	61
5.4.3. Малоугловые и большеугловые границы зерен	63
5.4.4. Межфазные границы	64
5.5. ОБЪЕМНЫЕ ДЕФЕКТЫ	65
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	67
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	68

Наталья Сергеевна Герасимова

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ
И ИХ ДЕФЕКТЫ**

Учебное пособие

Редактор *С.Н. Капранов*
Корректор *Т.В. Тимофеева*
Технический редактор *А.Л. Репкин*

Подписано в печать 25.02.2016.
Формат 60×84/16. Печать офсетная. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Печ. л. 3,25. Усл. п. л. 3,02. Тираж 50 экз. Заказ № 32

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана
107005, Москва, 2-я Бауманская, 5

Изготовлено в редакционно-издательском отделе
КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана
248000, г. Калуга, ул. Баженова, 2, тел. 57–31–87