

Лекция 1. Кристаллическое строение металлов.

1.1. Структура кристалла и пространственная решетка.

Общее свойство металлов и сплавов - их кристаллическое строение, характеризующееся определенным закономерным расположением атомов в пространстве. Для описания атомно-кристаллической структуры используют понятие кристаллической решетки, являющейся воображаемой пространственной сеткой с ионами (атомами) в узлах.

Расстояния между частицами в большинстве кристаллических веществ составляют несколько десятых долей нанометра, поэтому даже на длине в 1 мм в кристалле располагается $\sim 10^7$ частиц, что практически можно считать бесконечным числом.

Кратчайшее из возможных расстояний между одинаковыми точками в ряду называется *элементарной (кратчайшей) трансляцией* или периодом идентичности; иногда употребляют названия период трансляции или параметр ряда.

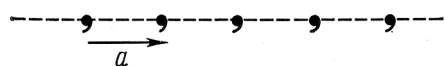


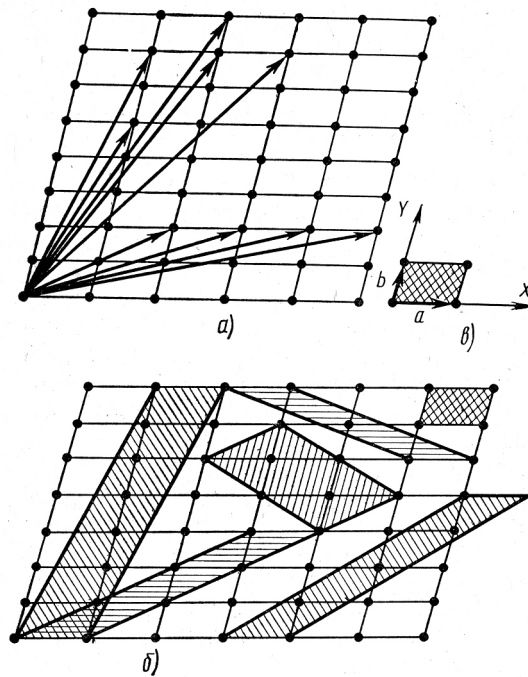
Рис.1

Если сдвинуть точки бесконечного ряда на одну элементарную трансляцию вдоль направления трансляции, то все одинаковые точки передвинутся на одинаковые расстояния, ряд совместится сам с собой, так что вид его не нарушится. Так производится симметричное преобразование: ряд симметрично сдвигается на один период трансляции a . Симметричное преобразование, с помощью которого точка повторяется в пространстве, называется *преобразованием с помощью трансляции* или просто *трансляцией*. Повторяя какую-либо точку с помощью трансляции, получим бесконечный периодический ряд идентичных точек на расстояниях $a, 2a, 3a, \dots, na$. Характеристикой этого ряда является кратчайшая трансляция a . Одинаковые точки, связанные между собой трансляциями a в бесконечном ряду, называются узлами ряда. Узлы не обязательно должны совпадать с материальными частицами вещества, это могут быть и одинаковые точки между частицами.

Повторяя одинаковые точки с помощью другой трансляции, не параллельной первой, получим двумерную плоскую сетку, которая полностью определена двумя элементарными трансляциями a и b или тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой. Параллелограммы, вершины которых являются узлами, называются ячейками сетки. Плоскую сетку можно определить любой парой основных трансляций, не лежащих на одной прямой (рис. 2, а). Выбор такой пары основных параметров плоской сетки не однозначен, но принято выбирать элементарные трансляции и именно те, которые лучше всего отражают симметрию сетки.

Выберем в плоской сетке элементарную ячейку; повторяя ее с помощью одинаковых трансляций, мы получим плоскую сетку, заполняющую всю плоскость без промежутков. Элементарную ячейку можно выбирать по-разному (рис. 2, б), но принято выбирать ее так, чтобы она удовлетворяла следующим условиям: (1) наилучшим образом отражала симметрию сетки; (2) имела бы прямые углы, если это возможно; (3) обладала бы наименьшей площадью.

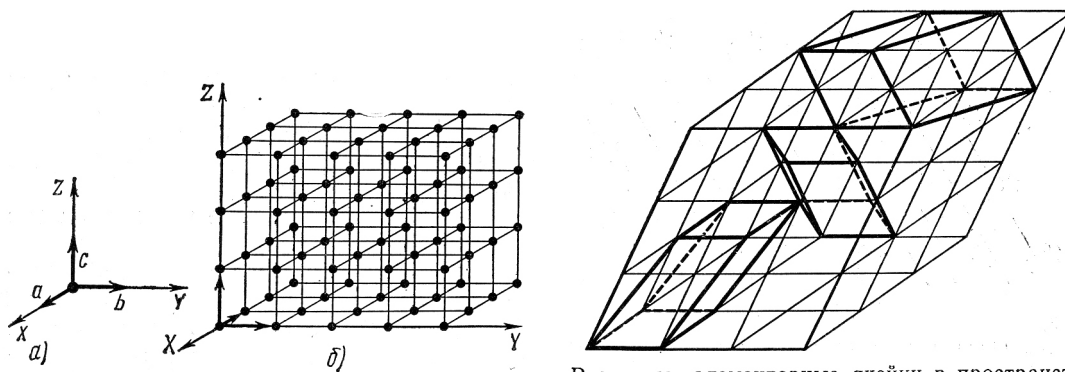
Примитивной элементарной ячейкой называется ячейка, внутри которой нет узлов, при этом предполагается, что начало координат выбрано в одной из вершин ячейки (рис. 2, в).



9.
Плоская сетка:
 a — различные основные трансляции; b — различные элементарные ячейки; ϑ — примитивная элементарная ячейка, построенная на двух кратчайших трансляциях и хорошо отражающая симметрию сетки

Рис.2

Приложим теперь к произвольной точке три не лежащие в одной плоскости (некомпланарные) элементарные трансляции (рис. 3, а) и повторим ее бесконечно в пространстве. Получаем пространственную решетку, т. е. трехмерную систему эквивалентных узлов (рис. 3, б). Основную тройку трансляций — так называемую трансляционную группу, или группу переносов для пространственной решетки, — можно выбрать по-разному (рис. 4), но принято так же, как для плоской сетки, выбирать трансляции кратчайшие, соответствующие симметрии решетки и по возможности образующие между собой прямые углы.



Пространственная решетка

Различные элементарные ячейки в пространственной решетке

Рис. 3, 4

Параллелепипед, построенный на трех элементарных трансляциях a, b, c , называется *элементарной ячейкой* (рис. 5; α, β, γ — углы, лежащие соответственно против осей X, Y, Z). Как и в плоской сетке, объем примитивной элементарной ячейки не зависит от ее формы и является величиной постоянной для данной решетки — он равен объему, приходящемуся на один узел. Пространственную решетку можно рассматривать так же, как систему параллельных элементарных ячеек, которые касаются друг друга целыми гранями и заполняют пространство без промежутков. Таким образом, пространственная решетка определяется тремя способами: (1) как тройка элементарных некомпланарных

трансляций; (2) как система эквивалентных узлов, преобразующихся друг в друга с помощью трех основных трансляций, или (3) как система одинаковых параллелепипедов, плотно заполняющих пространство и совмещающихся друг с другом с помощью трех основных трансляций. Любое из этих определений дает одну и ту же схему трехмерной периодичности распределения частиц вещества в кристалле.

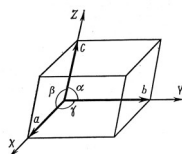


Рис. 5

За ребра элементарной ячейки, т. е. за элементарные трансляции, принимают те направления в пространственной решетке, в которых период трансляции наименьший и которые наилучшим образом отражают симметрию решетки. Если по соображениям симметрии это возможно, то предпочтение отдается трансляциям взаимно перпендикулярным и (или) таким, чтобы периоды элементарных трансляций были равны друг другу.

Выбор основных трансляций в структуре кристалла очень важен, потому что ими определяются кристаллографические системы координат. В анизотропной кристаллической среде удобно ориентироваться с помощью трехмерной системы координат, выбранной в соответствии с симметрией кристалла. В общем случае это косоугольные координаты с неодинаковыми масштабными отрезками по осям:

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma.$$















Итак, *пространственная решетка* — это способ представления периодичности повторения в пространстве отдельных материальных частиц или групп частиц (или «пустых мест» между частицами). Узел плоской сетки или пространственной решетки не обязательно отождествлять с атомом, ионом или иной частицей; также не следует отождествлять пространственную решетку с кристаллической структурой. А, *структура кристалла* — это конкретное расположение частиц в пространстве.

1.2. Решетки Бравэ

Исходя из идеи о периодическом расположении центров масс сферических материальных частиц в кристаллическом веществе, О. Бравэ в 1848 г. показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать, с помощью 14 типов решеток, отличающихся формами элементарных ячеек и симметрией и подразделяющихся на 7 кристаллографических сингоний (сходноугольностей).

Каждая решетка Бравэ — это группа трансляций, характеризующих расположение материальных частиц в пространстве. Любую кристаллическую структуру можно представить с помощью одной из 14 решеток Бравэ.

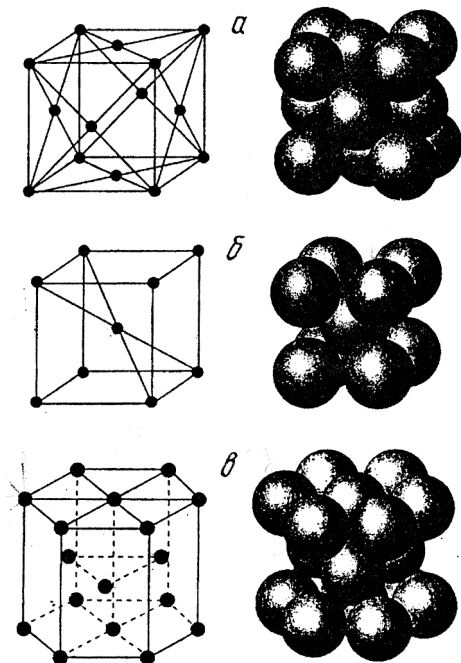
Для выбора ячейки Бравэ используют три условия: (1) ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки; (2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов или равных углов и равных ребер; (3) элементарная ячейка должна иметь минимальный объем. Эти условия должны выполняться последовательно, т. е. при выборе ячейки первое условие важнее второго, а второе важнее третьего.

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентрированная	Объемно-центрированная	Гранецентрированная
Триклинная	 <i>p</i>			
Моноклинные	 <i>p</i>	 <i>c</i>		
Ромбическая	 <i>p</i>	 <i>c</i>	 <i>I</i>	 <i>F</i>
Тригональная (ромбоэдрическая)	 <i>R</i>			
Тетрагональная	 <i>p</i>		 <i>I</i>	
Гексагональная	 <i>p</i>			
Кубическая	 <i>p</i>		 <i>I</i>	 <i>F</i>

14 решеток Бравэ

1.3. Основные типы кристаллических решеток металлов.

На рис.7 показаны три типа элементарных ячеек кристаллических решеток, наиболее характерных для металлов: (а) гранецентрированная кубическая (ГЦК), (б) объемно-центрированная кубическая (ОЦК), (в) гексагональная плотноупакованная (ГПУ).

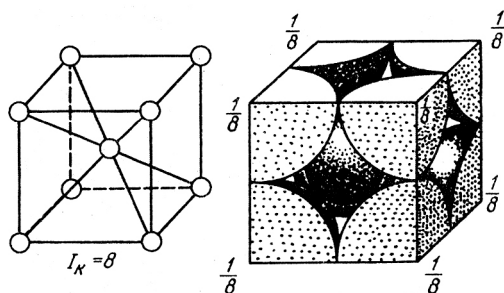


1.4. Характеристики кристаллических решеток

Координационным числом называется число атомов, находящихся на наиболее близком расстоянии от данного атома.

Базис – число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Схема определения базиса и координационного числа ОЦК-решетки (Координационное число равно 8, базис равен 2):



Если принять, что атомы в решетке представляют собой упругие соприкасающиеся шары, то нетрудно видеть, что в решетке помимо атомов имеется значительное свободное пространство. Плотность кристаллической решетки, т. е. объем, занятый атомами, характеризуется коэффициентом компактности. *Коэффициент компактности* равен отношению суммарного объема атомов, входящих в решетку, к объему решетки.

1.5. Полиморфные превращения в металлах.

Некоторые элементы изменяют свое кристаллическое строение, т. е. тип кристаллической решетки, в зависимости от изменения внешних условий — температуры и давления. Существование вещества в различных кристаллических формах в зависимости от внешних условий обуславливается его стремлением к состоянию с меньшим запасом свободной энергии. Это явление носит название *полиморфизма* или *аллотропии*. Каждый вид решетки представляет аллотропическое видоизменение или модификацию. Каждая модификация имеет свою область температур, при которых она устойчива. При полиморфных превращениях металлов основное значение имеет температура.

Превращение одной аллотропической формы в другую происходит при постоянной температуре, называемой *температурой полиморфного превращения*, и сопровождается тепловым эффектом, подобно явлениям плавление — затвердевание или испарение — конденсация. Это связано с необходимостью затраты определенной энергии на перестройку кристаллической решетки.

Несмотря на то, что при аллотропических превращениях межатомные расстояния часто изменяются довольно заметно, атомные объемы соответственно полной энергии различных модификаций, как правило, различаются мало.

Разные аллотропические формы одного и того же элемента принято обозначать буквами греческого алфавита α , β , γ , δ , ϵ и т. д., которые в виде индексов добавляются к символу, обозначающему элемент. Аллотропическая форма, устойчивая при самой низкой температуре, обозначается буквой α , существующая при более высокой температуре β затем γ и т. д.

Примером аллотропического превращения, обусловленного изменением давления, является изменение кристаллического строения углерода, который может существовать в виде графита и алмаза.

Металлы с одним типом решетки

Тип решетки	Координационное число	Коэффициент компактности, %	Металл
ГЦК	12	74	Ag, Au, Pt, Cu, Al, Pb, Ni
ОЦК	8	68	Na, K, V, Nb, Cr, Mo, W
ГП	12	74	Be, Mg, Zn, Cd

Аллотропические формы металлов

Металл (элемент)	Аллотропическая форма	Интервал температур устойчивого состояния, °С	Кристаллическая решетка
Fe	α	911	Кубическая объемноцентрированная
	γ	1392—1539 911—1392	Кубическая гранецентрированная
Co	α	450 450—1480	Гексагональная плотноупакованная
	β		Кубическая гранецентрированная
Sn	α	≤ 18 18—232	Решетка алмаза
	β		Тетрагональная объемноцентрированная
Ti	α	882 882—1660	Гексагональная плотноупакованная
	β		Кубическая объемноцентрированная
Mn	α	700 700—1079 1079—1143 1143—1244	Кубическая сложная многоатомная
	β		То же
	γ		Тетрагональная гранецентрированная
	δ		Кубическая объемноцентрированная
Ca	α	450 450—849	Кубическая гранецентрированная
	β		Гексагональная плотноупакованная
Zr	α	867 867—1860	Гексагональная плотноупакованная
	β		Кубическая объемноцентрированная
U	α	668 668—720 720—1132	Орторомбическая
	β		Тетрагональная
	γ		Кубическая объемноцентрированная

1.6. Анизотропия свойств кристалла.

Вследствие того что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния и силы связи между частицами, большинство свойств кристалла *анизотропно*, т. е. различно в разных направлениях, но одинаково в направлениях, симметричных друг другу.

Например, слюда легко расщепляется на параллельные листочки, но только вдоль плоскостей с одной определенной ориентацией, а вдоль других плоскостей расщепить ее не удается.

Анизотропной является и скорость роста кристалла. Если бы скорость роста была изотропной, кристалл вырос бы в форме шара. Именно вследствие того, что скорости роста кристалла различны в разных направлениях и эти различия симметричны в пространстве, кристалл вырастает в форме симметричных правильных многогранников. Внешняя форма кристалла отражает анизотропию и симметрию его скоростей роста.