

2. Строение и свойства металлов

2.1. Кристаллическое строение металлов

Всякое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях – твердом, жидком, газообразном. Кроме того, при высоких температурах (десятки тысяч градусов и выше) газообразное вещество переходит в состоянии плазмы, характеризующейся развитием процессов ионизации, вплоть до полного разрушения электронной оболочки.

Известно, что твердое вещество под воздействием сил тяжести сохраняет форму, а жидкое растекается и принимает форму сосуда. Однако такое определение недостаточно для характеристики состояния вещества.

В чем же различие между газообразным, жидким и твердым состояниями?

В газах нет закономерности расположения частиц (атомов, молекул); частицы хаотично двигаются, отталкиваются одна от другой и газ стремится занять возможно больший объем.

В твердых телах порядок расположения атомов определенный, закономерный, силы взаимного притяжения и отталкивания уравновешены, и твердое тело сохраняет свою форму.

В жидкости частицы (атомы, молекулы) сохраняют лишь так называемый *ближний порядок*, т.е. в пространстве закономерно расположено небольшое количество атомов, а не атомы всего объема, как в твердом теле. Ближний порядок неустойчив: он то возникает, то исчезает под действием тепловых колебаний.

Таким образом, жидкое состояние – как бы промежуточное между твердым и газообразным; при соответствующих условиях (низкая температура и низкое давление) возможен непосредственный переход из твердого состояния в газообразное без расплавления – *сублимация* (рис. 2.1).

Правильное, закономерное расположение частиц (атомов, молекул) в пространстве характеризует кристаллическое строение, которое можно себе представить в виде пространственной решетки, в узлах которой расположены атомы (рис. 2.2). Давайте рассмотрим, какое расположение атомов (ионов) в пространстве характерно для металлов, т.е. какие кристаллические решетки встречаются у металлов.

2.2. Кристаллические решетки металлов

Закономерное расположение атомов в пространстве обусловлено тем, что каждый атом имеет одно и тоже количество ближайших атомов-соседей, расположенных на одинаковом от него расстоянии.

Стремление атомов металла расположиться возможно ближе друг к другу, другими словами плотнее (отсюда высокая плотность металлов по сравнению с неметаллами), приводит к тому, что число встречающихся комбинаций взаимного расположения атомов металла в кристаллах невелико.

Существует ряд схем и способов описания вариантов взаимного расположения атомов в кристалле. Наиболее распространенный способ изображения кристаллических решеток показан на рис. 2.2. Воображаемые линии, проведенные через центры атомов, образуют решетку, в узлах

которой располагаются атомы; это так называемая *кристаллографическая плоскость*. Многократное повторение кристаллографических плоскостей, расположенных параллельно, воспроизводит *пространственную кристаллическую решетку*, узлы которой являются местом расположения атомов. Расстояния между центрами соседних атомов измеряются ангстремами ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$).

Расположение атомов в кристалле весьма удобно изображать в виде пространственных схем, в виде так называемых *элементарных кристаллических ячеек*.

Простейшим типом кристаллической решетки является *кубическая решетка*. В простой кубической решетке атомы упакованы недостаточно плотно.

Стремление атомов металла занять места, наиболее близкие друг к другу, приводит к образованию решеток других типов: кубической объемноцентрированной (о.ц.к.) (**рис. 2.3, а**), кубической гранецентрированной (г.ц.к.) (**рис. 2.3, б**) и гексагональной плотноупакованной (г.п.у.) (**рис. 2.3, в**).

Размеры кристаллической решетки характеризуются *параметрами* или *периодами решетки*. Кубическую решетку определяет один параметр – длина ребра куба a .

Если слои атомов касаются друг друга, т.е. три атома, изображенные внутри решетки (**рис. 2.3, в**), касаются атомов, расположенных на верхней и нижней плоскостях, то мы имеем так называемую гексагональную плотноупакованную решетку.

Размеры гексагональной плотноупакованной решетки характеризуются постоянным значением $c/a = 1,633$. При иных значениях c/a получается неплотноупакованная решетка.

Некоторые металлы имеют тетрагональную решетку (**рис. 2.4**); она характеризуется тем, что ребро c не равно ребру a . Отношение этих параметров характеризует так называемую степень тетрагональности. В зависимости от пространственного расположения атомов тетрагональная решетка (как и кубическая) может быть простой, объемноцентрированной и гранецентрированной.

Параметр решетки – это расстояние между атомами по ребру элементарной ячейки. Параметры решетки измеряются в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ \AA}$). Параметры кубических решеток характеризуются длиной ребра куба и обозначаются буквой a .

Для характеристики гексагональной решетки принимают два параметра – сторону шестигранника a и высоту призмы c . Когда отношение $c/a = 1,633$, то атомы упакованы наиболее плотно, и решетка называется гексагональной плотноупакованной (**рис. 1.2 г**). Некоторые металлы имеют гексагональную решетку с менее плотной упаковкой атомов ($c/a > 1,633$). Например, для цинка $c/a = 1,86$, для кадмия $c/a = 1,88$.

Параметры a кубических решеток металлов находятся в пределах от 0,286 до 0,607 нм. Для металлов с гексагональной решеткой a лежит в пределах 0,228-0,398 нм, а c в пределах 0,357- 0,652 нм.

Параметры кристаллических решеток металлов могут быть измерены с помощью рентгеноструктурного анализа.

При подсчете числа атомов в каждой элементарной ячейке следует иметь в виду, что каждый атом входит одновременно в несколько ячеек. Например, для ГЦК-решетки, каждый атом, находящийся в вершине куба, принадлежит 8 ячейкам, а атом, центрирующий грань, двум. И лишь атом, находящийся в центре куба, полностью принадлежит данной ячейке.

Таким образом, ОЦК- и ГЦК-ячейки содержат соответственно 2 и 4 атома.

Под *координационным числом* понимается количество ближайших соседей данного атома.

В ОЦК решетке (рис. 1.3, а) атом A (в центре) находится на наиболее близком равном расстоянии от восьми атомов, расположенных в вершинах куба, т. е. координационное число этой решетки равно 8 (К8).

В ГЦК решетке (рис. 1.3, б) атом A (на грани куба) находится на наиболее близком равном расстоянии от четырех атомов 1, 2, 3, 4, расположенных в вершинах куба, от четырех атомов 5, 6, 7, 8, расположенных на гранях куба, и, кроме того, от четырех атомов 9, 10, 11, 12, принадлежащих расположенной рядом кристаллической ячейке. Атомы 9, 10, 11, 12 симметричны атомам 5, 6, 7, 8. Таким образом, ГЦК решетки координационное число равно 12 (К12).

В ГПУ решетке при $c/a = 1,633$ (рис. 1.3, в) атом A в центре шестигранного основания призмы находится на наиболее близком равном расстоянии от шести атомов 1, 2, 3, 4, 5, 6, размещенных в вершинах шестигранника, и от трех атомов 7, 8, 9, расположенных в средней плоскости призмы. Кроме того, атом A оказывается на таком же расстоянии еще от трех атомов 10, 11, 12, принадлежащих кристаллической ячейке, лежащей ниже основания. Атомы 10, 11, 12 симметричны атомам 7, 8, 9.

Следовательно, для ГПУ решетки координационное число равно 12 (Г12).

Плотность упаковки представляет собой отношение суммарного объема, занимаемого собственно атомами в кристаллической решетке, к ее полному объему. Различные типы кристаллических решеток имеют разную плотность упаковки атомов. В ГЦК решетке атомы занимают 74 % всего объема кристаллической решетки, а межатомные промежутки («поры») 26 %. В ОЦК решетке атомы занимают 68 % всего объема, а «поры» 32 %. Компактность решетки зависит от особенностей электронной структуры металлов и характера связи между их атомами.

От типа кристаллической решетки сильно зависят свойства металла.

2.3. Реальное строение металлических кристаллов

Кристаллы металлов обычно имеют небольшие размеры. Поэтому металлическое изделие состоит из очень большого числа кристаллов.

Подобное строение называется *поликристаллическим*. По ряду причин, которые мы разберем немного позже, в поликристаллическом агрегате отдельные кристаллы не имеют возможности принять правильную форму. Кристаллы неправильной формы в поликристаллическом агрегате называются *зернами*, или *кристаллитами*.

При очень медленном отводе тепла при кристаллизации, а также с помощью специальных способов может быть получен кусок металла, представляющий собой один кристалл, который называется *монокристалл*. Монокристаллы больших размеров (массой несколько сот граммов) изготавливают для научных исследований, а также для некоторых специальных отраслей техники (полупроводники).

Исследования показали, что внутренняя кристаллическая структура зерна не является правильной. Характер и степень нарушения правильности или совершенства кристаллического строения определяют в значительной мере свойства металлов. Поэтому необходимо рассмотреть встречающиеся несовершенства кристаллического строения, или по-другому реальное строение кристаллов.

Дефекты внутреннего строения металлических материалов можно разделить на две группы: точечные и линейные.

Точечные дефекты внутренней структуры

К простейшим точечным дефектам относятся – *вакансии*, *межузельные атомы*, *примесные атомы внедрения* и *примесные атомы замещения*. Одним из видов несовершенств кристаллического строения является наличие незанятых мест в узлах кристаллической решетки, или иначе – *вакансий*, или атомных «дырок» (**рис. 2.5, а**).

Число вакансий при комнатной температуре очень мало по сравнению с общим числом атомов (~ 1 вакансия на 10^{18} атомов), но сильно увеличивается с повышением температуры, особенно вблизи температуры плавления (1 вакансия на 10^{14} атомов).

Примесные атомы внедрения находятся в междоузлиях решетки, образуя раствор внедрения (**рис. 2.5, в**).

Примесные атомы замещения находятся в узлах решетки, занимая места атомов основного металла, т.е. образуя раствор замещения (**рис. 2.5, б**).

Вокруг пустого узла или атома в междоузлии решетка искажена. Точечный дефект можно рассматривать в первом приближении как центр сжатия (вакансия) или расширения (атом в междоузлии). В любом случае присутствие точечных дефектов приводит к искажению кристаллической решетки и повышению внутренних напряжений.

На примере сталей можно отметить, что углерод всегда является примесным атомом внедрения, т.е. располагается в междоузлии атомов железа, а легирующие элементы в легированных сталях, как правило, являются примесными атомами замещения, т.е. замещают атомы железа в узлах решетки.

Естественно, примесные атомы могут диффундировать (путешествовать) по решетке основного металла. Атомы примесей замещения мигрируют с помощью *вакансионного механизма* так же, как и атомы основного металла, но соответствующие элементарные (т.е. на один шаг) акты миграции совершаются в этом случае значительно реже, поскольку вероятность нахождения вакансии рядом с атомом примеси очень невелика, чем вероятность пребывания вакансии рядом с атомом основного металла.

Маленькие атомы примесей внедрения в отличие от больших межузельных атомов могут интенсивно мигрировать в решетке, т.к. при их перемещении из одной пустоты в соседнюю требуется относительно небольшая раздвижка соседних атомов. Внедренные атомы примесей могут диффундировать по междоузлиям быстрее, чем атомы основного металла, перемещающиеся с помощью вакансионного механизма. Около каждого внедренного атома всегда имеется несколько пустот, куда он может переместиться, а атому основного металла для диффузии необходимо каждый раз ждать, когда рядом с ним окажется вакансия. Поэтому в железоуглеродистых сплавах значительно легче протекает диффузия углерода, чем диффузия атомов основного металла – железа.

Внутри совершенного кристалла вакансии и межузельные атомы могут одновременно образовываться по *механизму Френкеля* – при выходе атома в междоузлие из его нормального положения в узле решетки (**рис. 2.6, а**). Таким путем образуются вакансии и межузельные атомы при облучении металла ядерными частицами. Атом может выйти из узла решетки в междоузлие из-за получения избытка энергии от соседей. Но такое образование тепловых вакансий и межузельных атомов происходит крайне редко, т.е. требуемый избыток энергии весьма велик.

Несравненно легче происходит независимое образование тепловых вакансий (независимо от межузельных атомов) по механизму *Шоттки*. Атом поверхностного слоя, приобретая избыток энергии от соседей, легко испаряется из кристалла или еще легче переходит в адсорбционный слой (**рис. 2.6, б**). В последнем случае не происходит полного разрыва всех межатомных связей. Через некоторое время на место атома поверхностного слоя переходит соседний атом из более глубокого слоя. Таким путем образуется вакансия, которая постепенно диффундирует вглубь кристалла. Кристалл как бы растворяет пустоту. Источниками тепловых вакансий являются свободные поверхности кристалла, а также пустоты и трещины внутри него. В поликристаллах границы зерен являются источниками вакансий. При встрече вакансии и межузельный атом могут аннигилировать.

Точечные дефекты Шоттки и Френкеля оказывают влияние на некоторые физические свойства металла (электропроводность, магнитные свойства и др.) и на фазовые превращения в металлах и сплавах.

Линейные дефекты внутреннего строения

Другим важнейшим видом несовершенства кристаллического строения являются так называемые *дислокации*. Наиболее простой и наглядный способ введения дислокаций в кристалл – сдвиг. На **рис. 2.7, а** показан

параллелепипед, верхняя часть которого сдвинута относительно нижней на одно межатомное расстояние.

На **рис. 2.7, б** показан разрез параллелепипеда по атомной плоскости, перпендикулярной линии АВ на рис. 2.7, а. В результате сдвига на одно межатомное расстояние, показанного на рисунке, изменяется количество вертикальных плоскостей. В нижней части кристалла их на одну больше. Одна вертикальная атомная плоскость в верхней половине кристалла уже не имеет продолжения в нижней половине кристалла. Такую «лишнюю», неполную атомную плоскость называют *экстраплоскостью*.

Можно представить и другой путь появления экстраплоскости: мысленно расщепить кристалл по вертикали сверху вниз до половины высоты и вставить в него сверху лишний атомный слой.

Дислокации подразделяются на *краевые* и *винтовые*. Если дислокация получена путем сдвига, то она является краевой, если в результате поворота – винтовая.

Краевая дислокация может простирается в длину на многие тысячи параметров решетки, может быть прямой, но может и выгибаться в ту или иную сторону. В пределе она может закрутиться в спираль, образуя винтовую дислокацию. Вокруг дислокации возникает зона упругого искажения решетки. Расстояние от центра дефекта до места решетки без искажения принимают равным ширине дислокации, она невелика и равна нескольким атомным расстояниям.

Из-за искажения решетки в районе дислокаций (**рис. 2.8, а**) последняя легко смещается от нейтрального положения, а соседняя плоскость, перейдя в промежуточное положение (**рис. 2.8, б**), превратится в экстраплоскость (**рис. 2.8, в**), образуя дислокацию вдоль краевых атомов. Видно, что дислокация может перемещаться (вернее, передаваться как эстафета) вдоль некоторой плоскости (плоскости скольжения), расположенной перпендикулярно к экстраплоскости.

Линейные дефекты не двигаются самопроизвольно и хаотически, как вакансии. Однако достаточно небольшого напряжения, чтобы дислокация начала двигаться, образуя плоскость, в разрезе – линию скольжения.

Вокруг дислокаций создается поле искаженной кристаллической решетки (в верхней части кристалла возникают сжимающие напряжения, в нижней – растягивающие). Энергия искажения кристаллической решетки характеризуется так называемым *вектором Бюргерса*. Способность к перемещению дислокаций связана с величиной вектора Бюргерса.

Кроме дислокационной структуры важное значение имеет суммарная характеристика количества дислокаций, именуемая *плотность дислокаций*. Под последней понимают суммарную длину дислокаций в сантиметрах, приходящихся на 1 см^3 .

Зерна, составляющие поликристалл металла, разориентированы относительно друг друга на величину в несколько десятков градусов. Зерна разделяют так называемые *большеугловые границы*. В свою очередь зерна могут состоять из фрагментов, разориентированных лишь на несколько

градусов (*малоугловые границы*) и, наконец, фрагменты могут состоять из блоков, разориентированных на несколько минут друг относительно друга.

Таким образом, реальный металлический кристалл содержит атомно-кристаллические (вакансии, дислокации) и структурные (зерна, блоки, фрагменты) несовершенства.

Первые, т.е. вакансии и дислокации, распределены неравномерно, и они собираются на границах зерен, фрагментов и блоков.

Свойства кристаллов металла связаны с многими факторами его внутреннего строения – содержанием (*плотностью*) вакансий и дислокаций, с их расположением (*дислокационной структурой*), с размерами и разориентировкой блочной структуры (*тонкой структуры*).