

**Кафедра акустики
физического
факультета МГУ им.
М.В. Ломоносова**

**РУДЕНКО Олег Владимирович,
д.ф.—м.н., профессор, академик
РАН, заведующий кафедрой
акустики физического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова**
rudenko@acs366.phys.msu.ru

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

лекции

Введение

Материаловедение – одна из прикладных дисциплин, основой которой являются **физика** и **химия** твердого тела, полимеров или других типов конденсированного вещества.

Каждый день в мире изготавливаются сотни видов новых материалов: новые органические материалы, полимеры, керамики, композиты и т.д. После синтеза этих материалов необходимо изучить их **физические свойства** (механические, электрические, магнитные, оптические и т. п.). Также необходимо произвести измерение основных **параметров этих материалов** и исследовать их **внутреннюю структуру** на микроскопическом (атомном и молекулярном) уровне и на так называемом мезоскопическом уровне (фазовую и зеренную структуру, внутренние трещины, неоднородности, другие дефекты).

Задачей прикладных наук является создание подходящих методов для изготовления материалов и контроля их свойств. Объем имеющейся в этой области на сегодняшний день информации очень велик, что никто не может владеть ею целиком. Свойства различных материалов изучаются множеством специалистов.

Целью настоящего спецкурса является изучение основ материаловедения и методов диагностики ряда широко используемых в промышленности материалов, главным образом металлических сплавов.

К сожалению, объем нашего курса ограничен, и мы не успеем изучить материалы последнего поколения, например:

- ВТСП (высокотемпературные сверхпроводящие) материалы**, уникальные электрические свойства которых дают радикально новые возможности в области энергетики;
- аморфные стеклоподобные металлы (металлические стекла)**, имеющие очень высокую прочность и сопротивление коррозии;
- совершенные **нитевидные кристаллы**, имеющие очень высокий предел прочности на разрыв;
- новые формы углерода (C), в дополнение к широко известным графиту и алмазу, такие как **графен, фуллерены, нанотрубки, пористый углерод**;
- квантовые кристаллы, наноструктуры** и много других новых материалов с необычными свойствами.

Некоторые материалы из этого списка, возможно, будут изучены Вами самостоятельно после начала работы в какой-либо фирме или компании. В этом случае спецкурс **«Основы материаловедения и методов диагностики»** будет помогать Вам в аккумуляции нового знания – Вашего собственного.

Список рекомендованной литературы:

Основная:

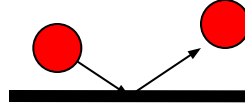
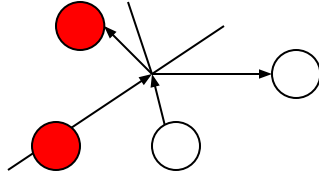
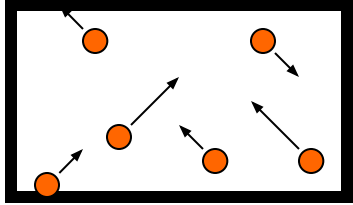
1. О.В. Руденко. Материаловедение и методы диагностики микро- и наноструктурных материалов. Конспект лекций в электронной форме.
2. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела.
3. Материаловедение (под ред. Б.Н.Арзамасова, В.И. Макарова, Г.Г. Мухина и др.), Москва, Изд. МГТУ им. Баумана, 2001 (имеется в библиотеке физ. ф-та).
4. Ю.В. Трушин. Физическое материаловедение. С.-Петербург, Наука, 2000 (имеется в библиотеке физ. ф-та).

Дополнительная:

1. Donald R. Askeland and P. Thule “The Science and Engineering of Materials” (на английском языке). Конспект лекций в электронной форме. Имеется в свободном доступе в интернете и в архиве кафедры.

Идеальный газ

1. Атомы идеального газа могут приближенно рассматриваться как маленькие шары, которые хаотически движутся в ограниченном объеме (например, в ящике) независимо друг от друга.



2. Атомы могут взаимодействовать друг с другом только путем парных абсолютно упругих соударений (без потерь энергии).

3. Атомы отражаются от стенок ящика как абсолютно упругие частицы.

4. Распределение атомов в пространстве является хаотическим, но средняя плотность (или число атомов в единице объема) одинакова в любом малом объеме ящика.

5. Кинетическая энергия каждого атома $E = \frac{3}{2} k T = \frac{1}{2} m v^2$

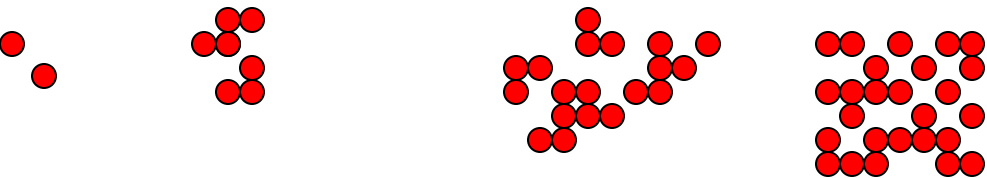
$T = 273 + t^{\circ}C$ - абсолютная температура в Кельвинах

$k = \frac{R}{N}$ - постоянная Больцмана

$R = 8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ - газовая постоянная

$N = 6.02 \cdot 10^{23} \frac{\text{Кол.}}{\text{моль}}$ - число Авогадро (число молекул в 1 моле любого вещества).

Молярная масса (масса 1 моля) в граммах, деленных на моль, может быть найдена из таблицы Менделеева как относительная молекулярная масса, выраженная в атомных единицах массы. Например, молярная масса Fe – 55,85 г/моль, S – 32,06 г/моль. При совместном нагревании 1 моля Fe и 1 моля S получится 1 моль FeS.



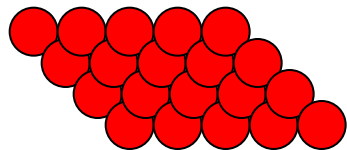
По мере уменьшения температуры газа скорость хаотического движения молекул уменьшается как

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \sim \sqrt{T}$$

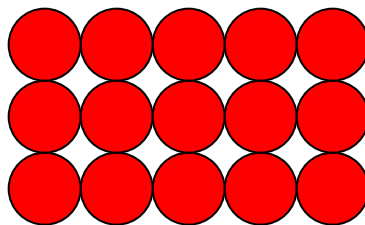
Охлаждение газа приводит к его конденсации в жидкость, поскольку при низких скоростях атомы при соударениях не могут отскакивать далеко друг от друга. В результате самопроизвольно образуются кластеры, содержащие по 2-3 атома.

Такие кластеры существуют в течение короткого времени, а потом распадаются и формируются вновь на новых местах. Беспорядочная динамика таких кластеров видна при рассеянии лазерного луча. Можно видеть “мигающие звезды”, соответствующие рождению и смерти молекулярных скоплений.

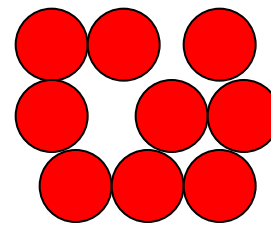
По мере дальнейшего понижения температуры происходит рост кластеров, продолжается процесс затвердевания, и возникает дальний порядок.



Плотно упакованные шары (твердое тело)



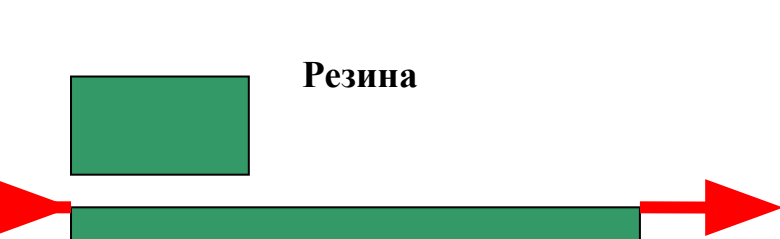
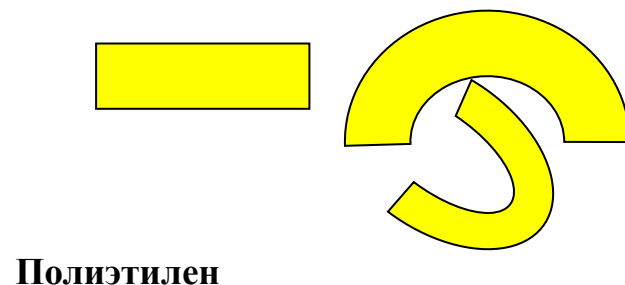
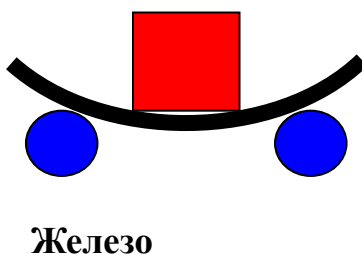
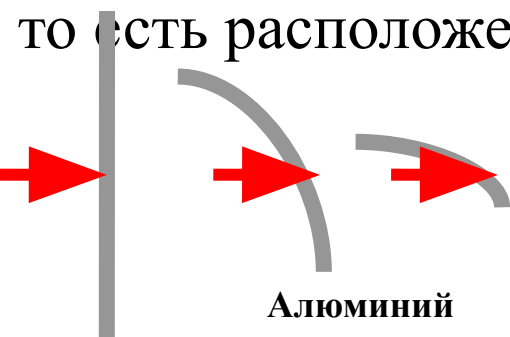
Упорядоченные шары (твердое тело)



Слаборазупорядоченная решетка (жидкость)

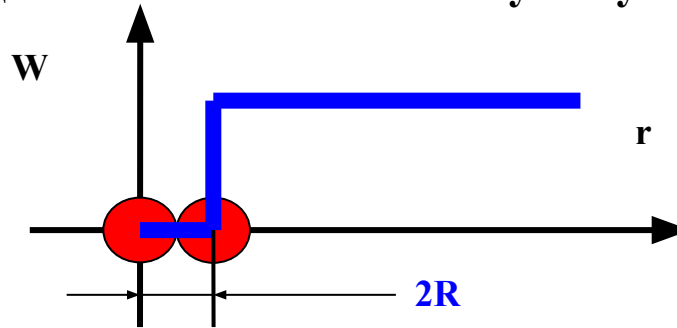
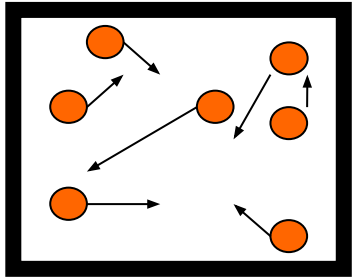
АТОМНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Сейчас мы приступим к изучению одного из наиболее важных разделов материаловедения, а именно, изучению **атомной структуры т/т**. Она играет важную роль, будучи ответственной за физические (в том числе и механические) свойства материалов. Например, **алюминий (Al)** имеет высокую пластичность, **железо (Fe)** - прочность. **Полиэтилен** легко деформируется, **резина** может быть легко растянута во много раз, а **застывшая эпоксидная смола** твердая и хрупкая. Это широкое разнообразие свойств имеет своей причиной различие внутренней микроскопической структуры, то есть расположения атомов и молекул.



Сначала обсудим, что понимается под **ближним** и **дальним порядком**.

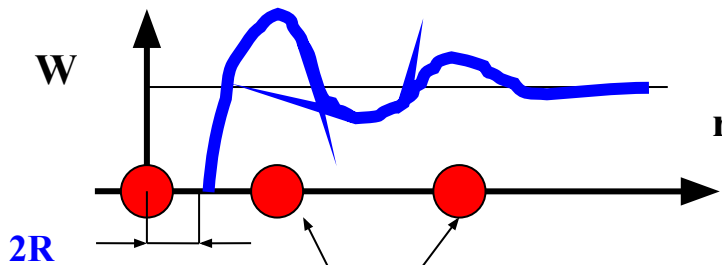
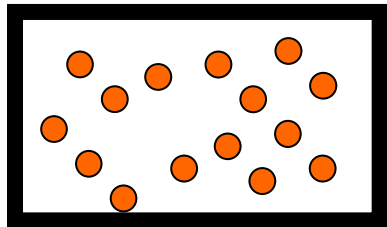
1. Атомы одноатомного инертного газа (например, аргона (Ar)) полностью разупорядочены. Моделью таких атомов могут служить твердые несжимаемые шары



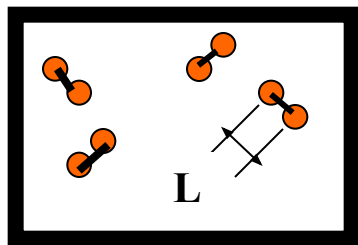
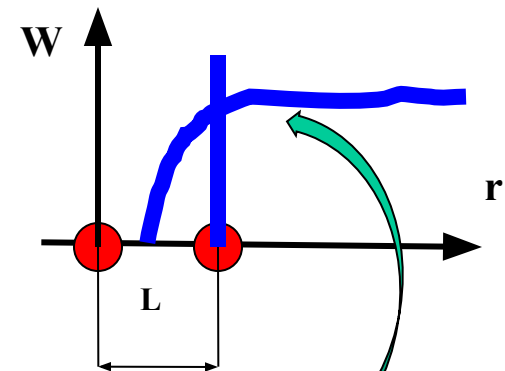
Здесь $W(r) dr$ – вероятность обнаружить один атом внутри малой области на расстоянии от r до $r+dr$ от центра другого фиксированного атома. На расстоянии $r < 2R$ вероятность

$W=0$, поскольку атомы не могут проникать друг в друга. На больших расстояниях $W=\text{const}$. Это означает, что вероятность обнаружить второй атом не зависит от его расстояния до фиксированного первого атома.

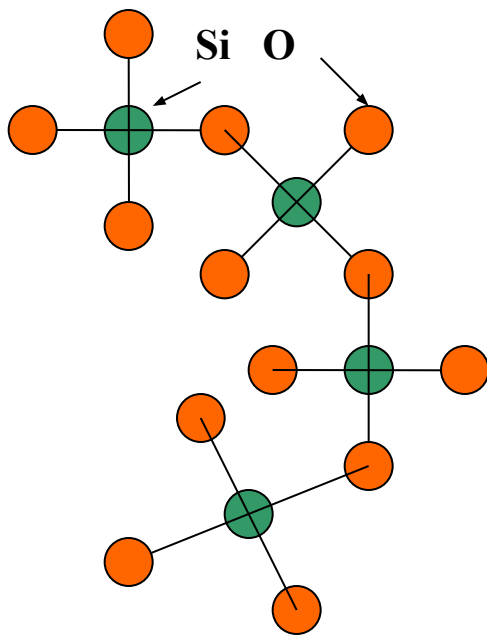
2. В атомах жидкого аргона существует ближний порядок. Здесь вероятность осциллирует на малых расстояниях, а при $r \rightarrow \infty$ асимптотически стремится к тому же значению, что у газообразного аргона.



Наиболее вероятные позиции соседних атомов



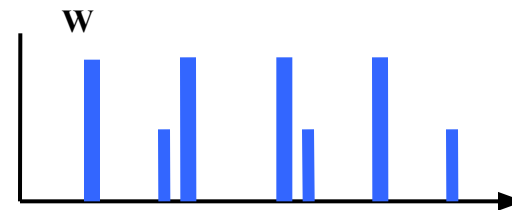
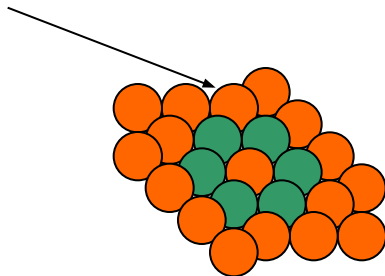
3. Двухатомный газ (H_2, O_2): существуют некоторые особые расстояния (L – расстояние между двумя атомами в молекуле), на которых вероятность является дельта-функцией.



4. Дальний порядок может существовать и в макромолекулах полимеров, но только вдоль молекулярной цепочки. В произвольном направлении существует лишь ближний порядок. Такие формы молекул типичны для полимеров и стекол.

5. Дальний порядок существует в большинстве металлов, полупроводников, диэлектриков, многих керамиках и некоторых полимерах. Такие материалы имеют **кристаллическую структуру, и дальний порядок сохраняется во всем объеме образца материала.**

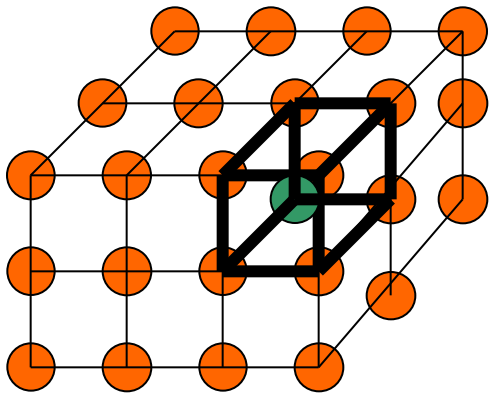
Например, твердый аргон имеет плотноупакованную структуру (он является гексагональным кристаллом). Элементарная ячейка выделена зеленым цветом.



Распределение вероятности для кристалла с дальним порядком состоит из эквидистантных последовательностей дельта-функций.

Кристаллическая решетка

Кристаллическая структура полностью описывается **решеткой и базисом**. Под базисом понимают группу атомов, связанных с узлом решетки.



Кристаллическая решётка - пространственное периодическое расположение атомов или ионов в кристалле. Она образуется путем трансляций *элементарной ячейки*.

Элементарная ячейка – наименьшая часть кристаллической решетки, которая сохраняет характеристики целой решетки.

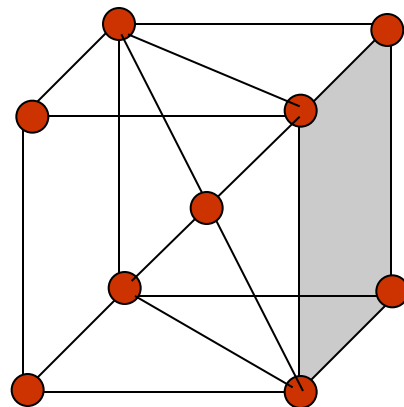
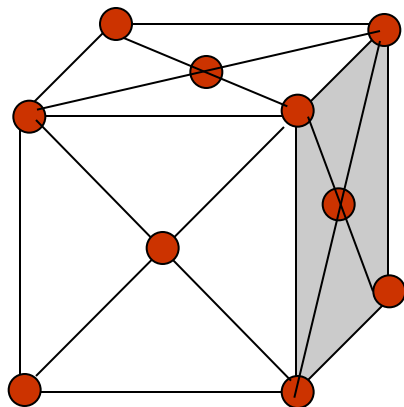
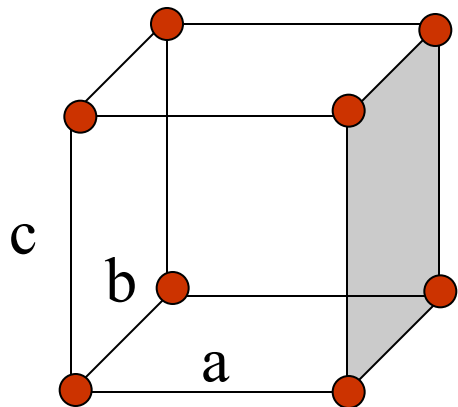
В ячейке, которая представляет собой параллелепипед, принято выделять **узлы**, **плоскости** и **ребра**. В каждом узле решетки может находиться один или несколько атомов.

- **Трансляция** (от лат. *translatio* — перенос, передача) - симметричное преобразование, в результате которого узел пространственной решетки совпадает с другим ближайшим идентичным узлом. Трансляция является частным случаем параллельного переноса.
- Трансляцией также называют кратчайшее расстояние между одинаковыми узлами.
- Три некомпланарные трансляции задают стороны элементарной ячейки в кристаллической решетке.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЯЧЕЙКИ: существует 14 пространственных

решеток Бравэ, объединяемых в 7 кристаллических систем

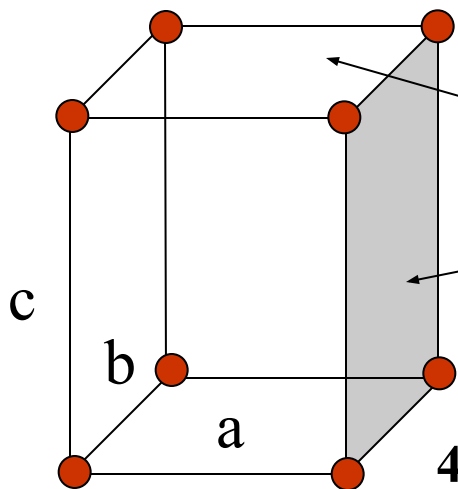
1 СИСТЕМА: КУБИЧЕСКАЯ. Все ребра равны $a=b=c$, все углы равны 90°



1.Простая(1К) 2.Гранецентрированная(ГЦК) 3.Объемно-центрированная(ОЦК)

2 СИСТЕМА: ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ. Ребра $a=b$, $c \neq a$, все углы равны 90°

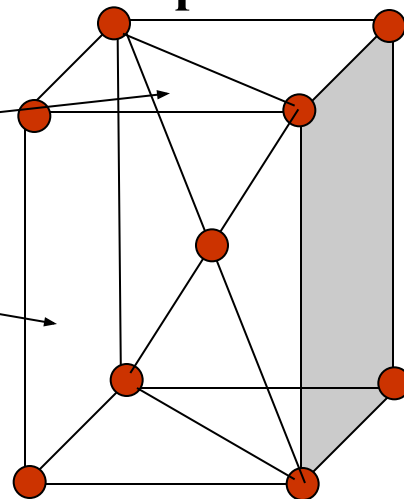
5. Объемно-центрированная тетрагональная



Квадрат

Прямоугольник

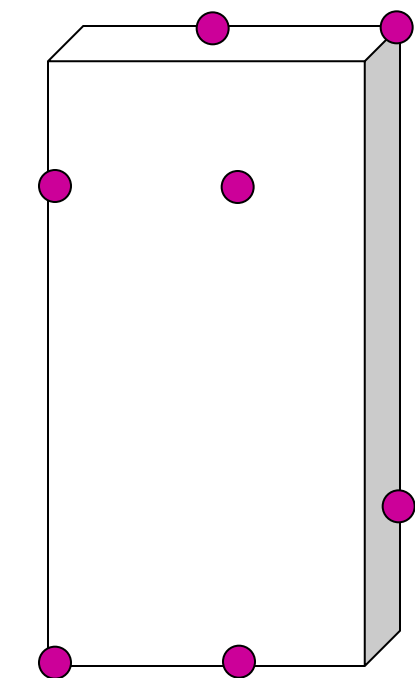
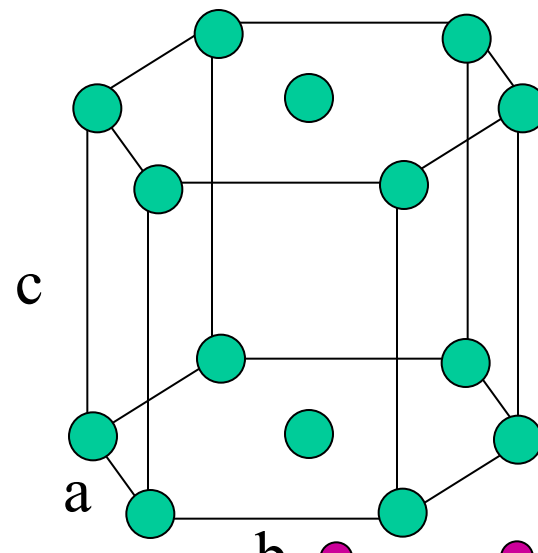
4. Прimitивная тетрагональная



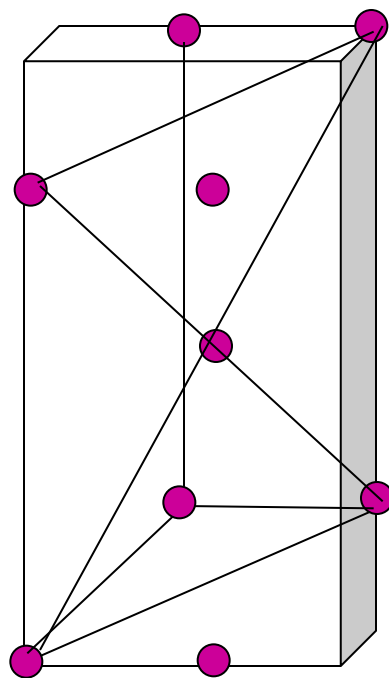
3 СИСТЕМА: ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ. Ребра $a=b \neq c$,
два угла равны 90° , один угол равен 120°

6. Гексагональная

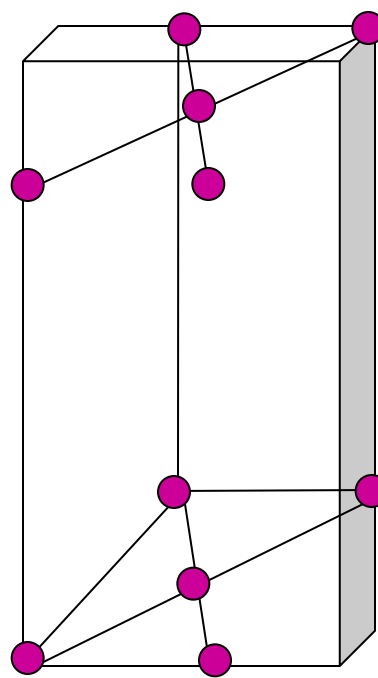
4 СИСТЕМА: РОМБИЧЕСКАЯ. Все ребра a, b, c - разной длины, все углы равны 90°



7. Примитивная



9. Базоцентрированная

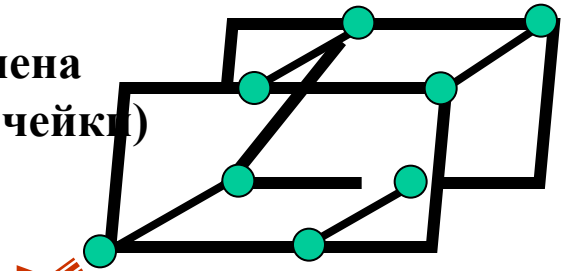


10. Гранецентрированная

8. Объемноцентрированная

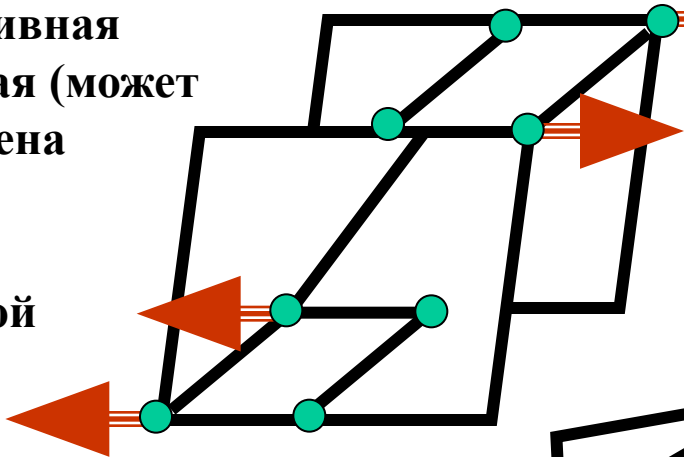
5 СИСТЕМА: ТРИГОНАЛЬНАЯ. Ребра $a = b = c$, а все углы равны между собой и не равны 90°

11. Тригональная (она может быть получена деформированием простой кубической ячейки)
– ср. с ПК решеткой

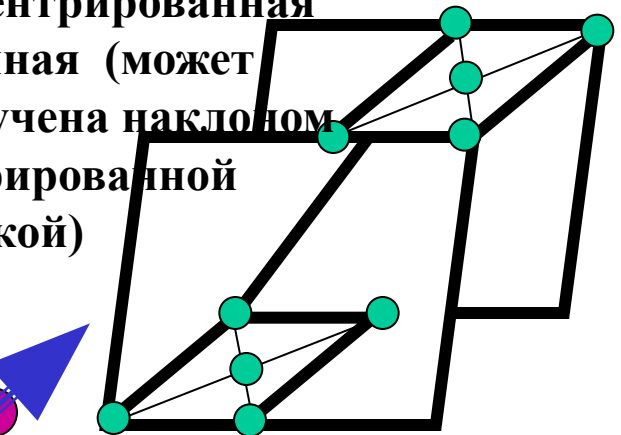


6 СИСТЕМА: МОНОКЛИННАЯ. Ребра $a \neq b \neq c$, два угла равны 90° и один угол не равен 90°

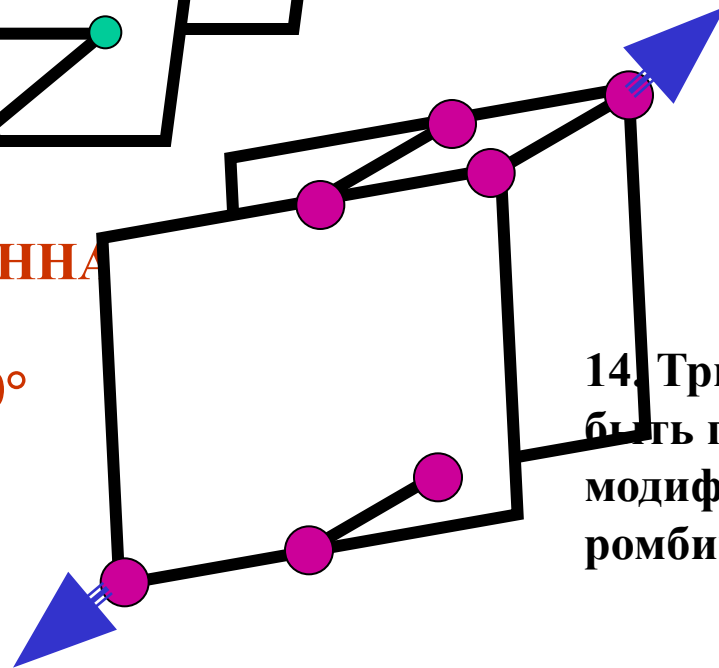
12. Прimitives моноκлинная (может быть получена наклоном простой ромбической)



13. Базоцентрированная моноκлинная (может быть получена наклоном базоцентрированной ромбической)



7 СИСТЕМА: ТРИКЛИННАЯ
Ребра $a \neq b \neq c$, все углы различны и не равны 90°

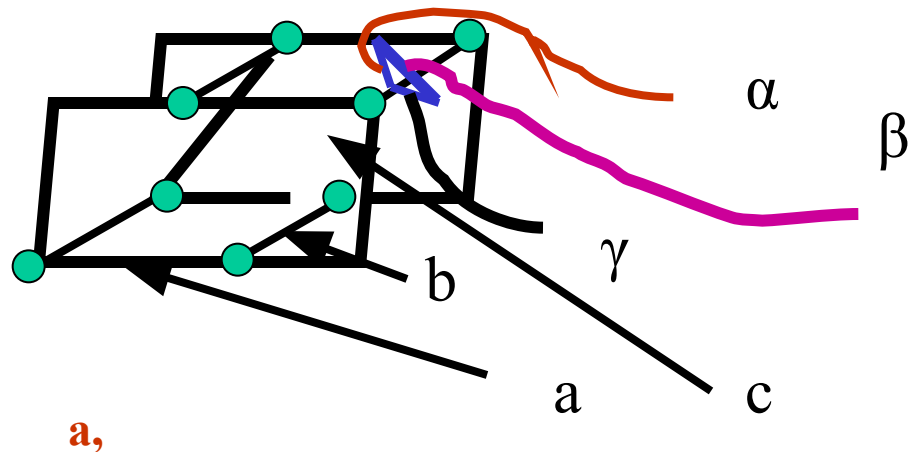


14. Триκлинная (может быть получена модификацией простой ромбической)

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ:

1. Параметры решетки.
2. Число атомов на ячейку
3. Связь между радиусом атомным радиусом и параметром решетки
4. Координационное число (число ближайших соседей)
5. Коэффициент компактности (доля объема ячейки, занимаемого частицами)

1. Параметры решетки: величина сторон элементарного параллелепипеда **a, b, c** и углов **α , β , γ** при вершине

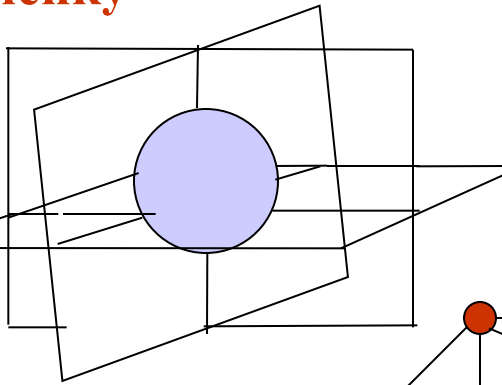


Типичные размеры **a, b, c** (за исключением некоторых длинных макромолекул или полимеров) порядка нескольких ангстрем

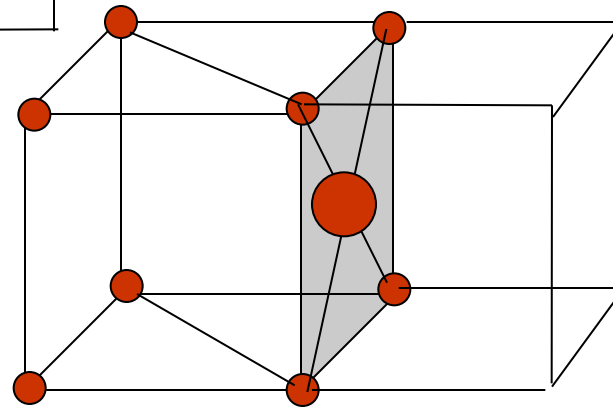
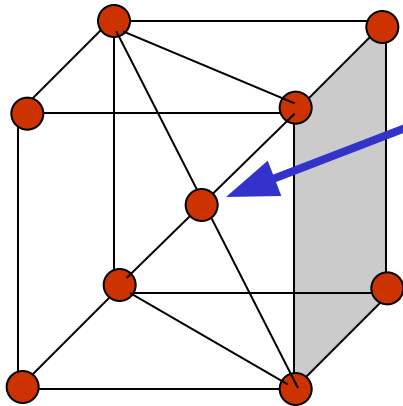
$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$$

2. Число атомов на ячейку

Только 1/8 часть атома, расположенного в вершине, находится внутри ячейки



В объемно-центрированной ячейке точка в центре полностью принадлежит ячейке



Гране-центрированная точка принадлежит одновременно двум ячейкам. Только 0,5 часть каждого атома, расположенного на грани, находится внутри каждой ячейки

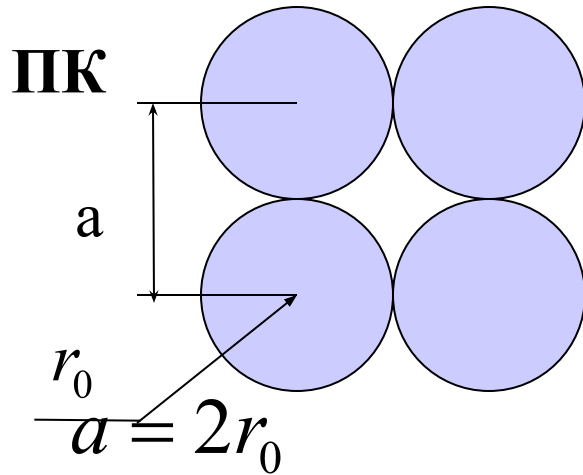
Итого для кубических решеток число атомов на 1 ячейку

Для ПК: $(8 \text{ вершин})(1/8) = 1$

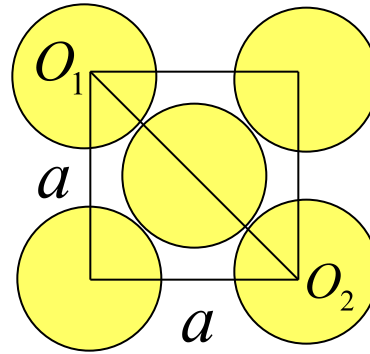
Для ОЦК: $(8 \text{ вершин})(1/8) + 1 \text{ в центре} = 2$

Для ГЦК: $(8 \text{ вершин})(1/8) + (6 \text{ граней})(1/2) = 4$

3. Связь между атомным радиусом r_0 и параметром решетки a на примере кубической решетки



ГЦК

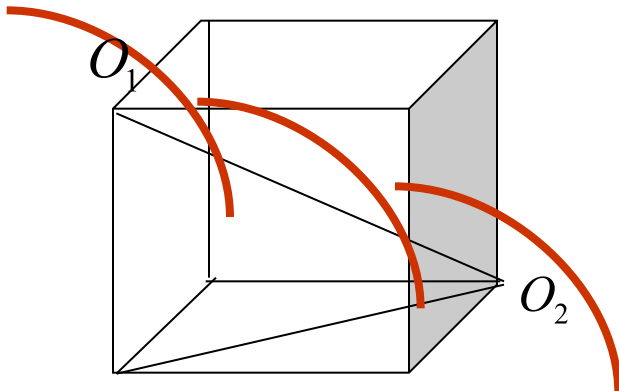


По теореме Пифагора (2-мерный случай):

$$O_1O_2 = \sqrt{a^2 + a^2} = a\sqrt{2}$$

$$O_1O_2 = 4r_0 \quad a = \frac{4r_0}{\sqrt{2}}$$

ОЦК

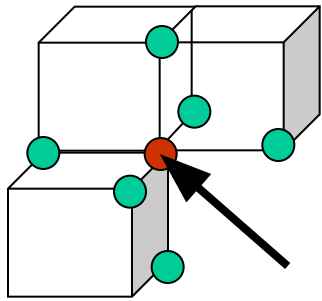


По теореме Пифагора (3-мерный случай):

$$O_1O_2 = \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = a\sqrt{3}$$

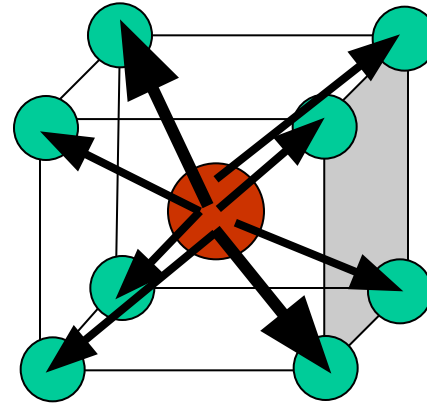
$$O_1O_2 = 4r_0 \quad a = \frac{4r_0}{\sqrt{3}}$$

4. Координационное число (число ближайших соседей)



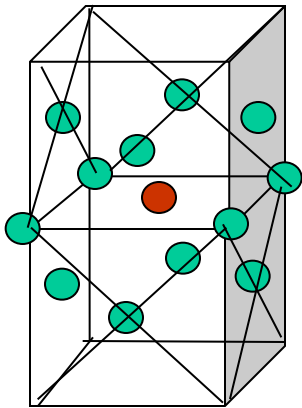
ПК

красный атом
имеет 6
**ближайших
соседей**
(зеленые) на
расстоянии a



8 соседей на
расстоянии
половины
диагонали куба

ОЦК



12 соседей на расстоянии
половины диагонали квадрата—
максимально возможное
координационное число

ГЦК

5. Коэффициент компактности (доля объема ячейки, занимаемого атомами)

$$KK = \frac{(\text{число атомов на ячейку}) \cdot (\text{объем атома})}{(\text{объем ячейки})} = \frac{\text{объем всех атомов}}{\text{объем ячейки}}$$

$$KK_{ПК} = \frac{(1 \text{ атом на ячейку}) \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^3}{a^3 = (2r_0)^3} = \frac{4 \pi r_0^3}{3 \cdot 8 r_0^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,52$$

$$KK_{ОЦК} = \frac{(2 \text{ атома на ячейку}) \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^3}{a^3 = \left(\frac{4r_0}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{8 \pi r_0^3}{3 \cdot 64 r_0^3} 3\sqrt{3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0,68$$

$$KK_{ГЦК} = \frac{(4 \text{ атома на ячейку}) \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^3}{a^3 = \left(\frac{4r_0}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{16 \pi r_0^3}{3 \cdot 64 r_0^3} 2\sqrt{2} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \approx 0,74$$



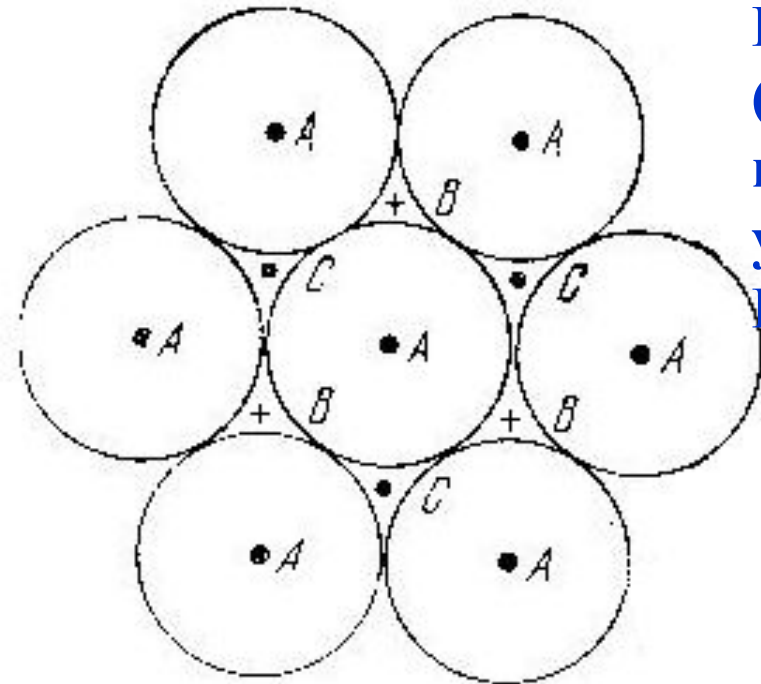
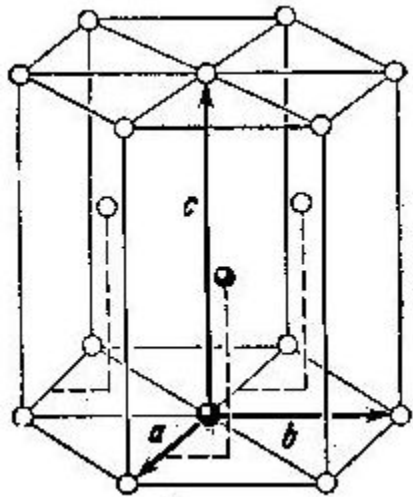
Это максимально
возможный КК –
плотнейшая упаковка

Плотнейшие упаковки

Другая решетка, также имеющая $KK=0.74$ – особая форма гексагональной решетки, называется гексагональной плотноупакованной (ГПУ) (соотношение параметров решетки $c=1,633 a$)

Базис ГПУ решетки состоит из двух атомов (выделены черным)

Укладка начинается с 7 атомов (точки А), лежащих для ГЦК решетки на плоскости, проходящий через диагональ куба, а для ГПУ – в основании шестигранной призмы (точки А). Далее укладываются 3 атома в позицию В. Третий слой для ГПУ решетки укладывается так же, как первый, а для ГЦК – в позиции С.



ГЦК (АВСАВС...)



ГПУ (АВАВ...)

Вид кристаллической решетки определяется **характером межатомного взаимодействия**. Вычисление энергии кристалла является сложной задачей. Поэтому часто используют приближенные методы. В полной энергии кристалла выделяют энергию ионов кристаллической решетки и энергию электронов проводимости.

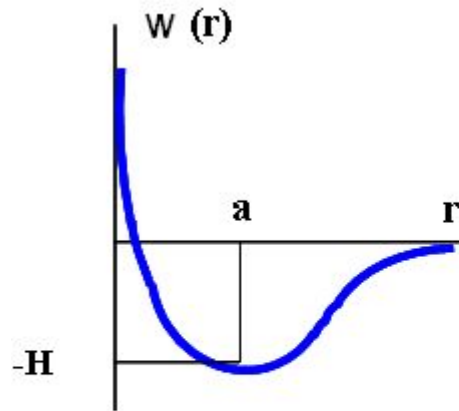
$$U = U_a + U_e$$

U_a - сумма энергий парных взаимодействий ионов кристаллической решетки
 U_e - энергия электронов проводимости

Далее в зависимости от соотношения между этими энергиями используют три приближения

1. Приближение парных взаимодействий. $U \approx U_a$
2. Приближение перераспределения электронной плотности. $U \approx U_e$
3. Теорию псевдопотенциала, когда оба слагаемых сравнимы.

Приближение парных взаимодействий



Пусть потенциальная энергия взаимодействия двух атомов зависит от расстояния r между этими атомами и не зависит от присутствия других атомов. Здесь a – равновесное расстояние между атомами. Сила, действующая на каждый атом. Следовательно, на расстоянии на атомы действует отталкивающая сила, а на расстоянии притягивающая.

$$F = -\partial W / \partial r$$

$$0 < r < a$$

$$a < r < \infty$$

При $r = a$ притягивающая и отталкивающая силы равны и результирующая сила равна нулю.

Здесь N – энергия связи атомов (энергия, необходимая для разрыва связи).

Исследование сил межатомного взаимодействия может производиться, в частности, **акустическими и тепловыми** методами.

Найдем связь между потенциальной энергией сил межатомного взаимодействия и модулем всестороннего сжатия для кубической решетки.

Запишем потенциальную энергию атома в приближении парных взаимодействий как $U = 0,5 \sum_{\langle ij \rangle} W(x)$ (здесь 0,5 означает, что каждая связь соединяет 2 атома), Z — координационное число (число ближайших соседей). На каждый атом приходится объем $V = qa^3$, где a — параметр решетки и q — константа, зависящая от типа элементарной ячейки.

Если внешнее давление изменяет длину каждой связи от a до $(a+x)$, то объем становится равным $V = q(a+x)^3$

Модуль всестороннего сжатия определяется как $K = -V \frac{\partial p}{\partial V} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$

Отсюда получаем:

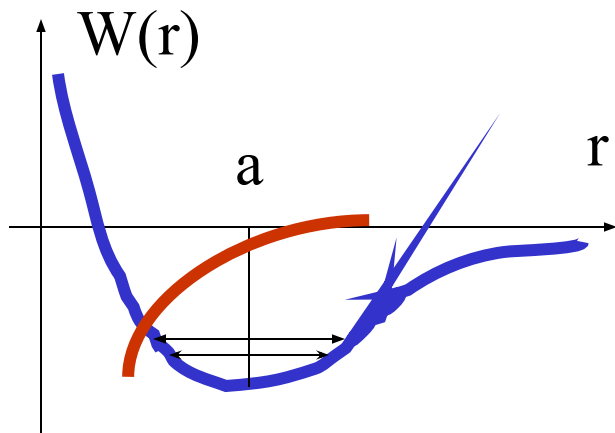
$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial V} = \frac{ZW'(x)/2}{3q(a+x)^2} \approx \frac{Z}{6qa^2} W'(x) \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{Z}{18q^2 a^4} W''(x)$$

Следовательно, $K = ZW''(x) / 18qa$

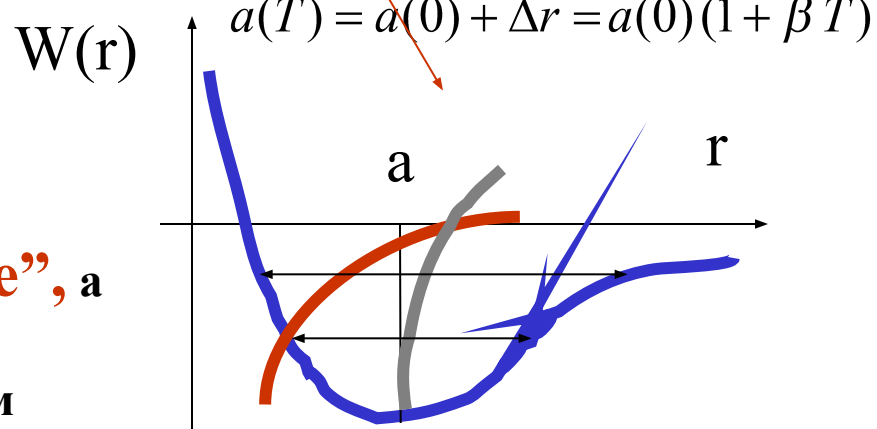
Тепловое расширение

По мере понижения температуры и приближения к абсолютному нулю ($T=0$) атом становится менее подвижным. Его движение “замерзает”. Атом локализуется **на дне** потенциальной ямы. **При повышении температуры** атом **начинает колебаться** около положения равновесия ($r=a$). При низких температурах эти колебания - гармонические во времени, поскольку потенциальная яма имеет параболическую форму. Амплитуда колебаний возрастает с возрастанием температуры T , но среднее расстояние между атомами все еще остается $r=a$.

Однако, при дальнейшем возрастании температуры, **среднее расстояние между атомами также возрастает**, поскольку потенциальная кривая асимметрична (она не везде аппроксимируется параболой). Расстояние между атомами равно



Это явление известно как **“тепловое расширение”**, а β называется коэффициентом теплового расширения.



Таким образом, хорошо известное возрастание линейных размеров и, соответственно, объема твердых тел вызывается **“ангармоничностью”** кристаллической решетки, то есть отклонением формы потенциальной ямы от параболической.

Полиморфизм кристаллов

- **Полиморфизм кристаллов** (от греч. polýmorphos - многообразный) - способность кристаллических веществ существовать при одном и том же химическом составе в состояниях с различной атомной кристаллической структурой. Каждое из таких состояний (термодинамических фаз), называется **полиморфной модификацией**. Полиморфные модификации обозначаются обычно греческими буквами α , β , γ и т.д.
- Полиморфизмом обладают как **простые вещества** (т.е. состоящие из одного химического элемента), так и **соединения** (неорганические и органические). Полиморфизм простых веществ часто называют также **аллотропией**. Так, углерод имеет 2 полиморфные модификации: кубическую (**алмаз**) и гексагональную (**графит**), резко различающиеся по физическим свойствам. Перестройка кристаллической решётки при полиморфном переходе сводится к сдвигам атомов, изменению типа их упаковки, к поворотам некоторых структурных группировок.

Аллотропные материалы

Большинство металлов имеют весьма плотную упаковку (т.е. ОЦК, ГЦК или ГПУ решетку):

Решетка	Коорд. число	Коэф. компакт.	Металл
ОЦК	8	0,68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na
ГЦК	12	0,74	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
ГПУ	12	0,74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Cd

Среди металлов есть имеющие аллотропные модификации (например, Fe, Ti).

Железо (**Fe**) при температурах меньше критической $T < T_{cr}$ имеет **ОЦК** структуру и параметр решетки **$a=0,2863$ нм**. При высоких температурах $T > T_{cr}$ **Fe** имеет **ГЦК** структуру и **$a=0,3591$ нм**.

Здесь $T_{cr} = 1185 \text{ K} \Rightarrow 912^\circ \text{C}$ — температура **фазового перехода второго рода** (при таких переходах кристалл меняет свою симметрию, размеры и плотность. Однако материал остается твердотельным, в отличие, например, от плавления, которое является **фазовым переходом первого рода**).

Вычислим изменение объема ячейки при таком фазовом переходе:

Объем ячейки при $T < T_{cr}$

$$V_1 = a^3 = (0,2863 \cdot 10^{-9})^3 \text{ м}^3 = 23,467 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$$

$$T > T_{cr} \quad V_2 = a^3 = (0,3591 \cdot 10^{-9})^3 \text{ м}^3 = 46,307 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$$

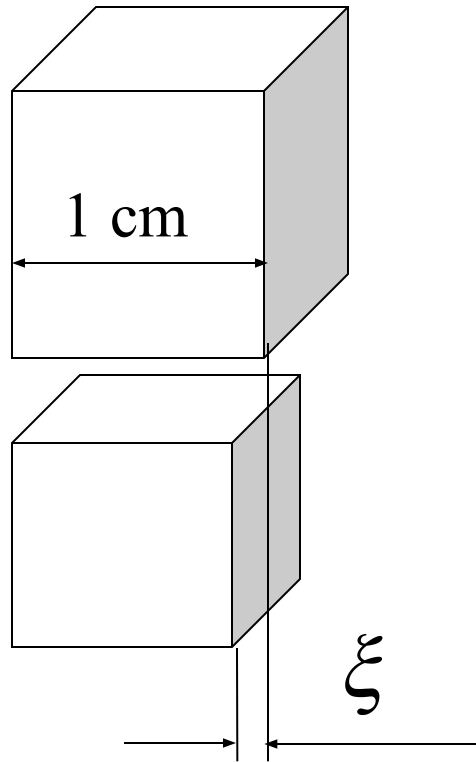
Объем V_1 занимают **2 атома (ОЦК ячейка)**, а V_2 — **4 атома (ГЦК)**.

Таким образом, 1 ГЦК ячейка сравнима с 2 ОЦК. Относительное изменение объема

$$\frac{V_2 - 2V_1}{2V_1} = -0,0134 = -1,34\%$$

Таким образом, вблизи критической температуры железо сжимается при нагревании.

Сжатие железа (Fe) при нагревании является необычным явлением. Известно, что при нагревании размеры большинства твердых тел увеличиваются из-за теплового расширения.



Если взять образец железа в форме кубика объемом 1 см³, то его сжатие ξ при повышении температуры на несколько десятков градусов будет порядка 0,1 мм, что легко может быть измерено обычным микрометром.

Аллотропные трансформации дают основу для специальной тепловой обработки стали и титана.

Эта обработка позднее будет изучена более детально.