

Структура материала

Структура материала – форма, размеры и характер взаимного расположения, образующих его компонентов.

Пространственное расположение различных элементов обусловлено совокупностью устойчивых связей.

Кроме того, в понятие структуры входит расположение пор, капилляров, поверхностей раздела фаз, микротрещин и других элементов.

В зависимости от уровня изучения структуры выделяют:

макроструктуру

микроструктуру

внутреннее строение вещества

- ***Макроструктура материала*** — строение, видимое невооруженным глазом или при небольшом увеличении.
- Элементами макроструктуры могут быть крупные кристаллы, частицы неправильной формы, волокна, листы, видимые поры (макропоры). Размеры структурных элементов от 0,1 мм и более.

- В зависимости от формы и размера частиц твердого вещества различают материалы **зернистые, волокнистые и слоистые**.
- Большинство материалов в своем составе, кроме твердого вещества, имеют воздушные включения - поры размером от долей миллиметра до сантиметра.
- Количество, размер и характер пор во многом определяют свойства материала.

- Наличие в каждом элементарном объеме пор или трещин означает, что целые группы атомов не имеют взаимодействия друг с другом, так как между ними могут быть газовые, водные или другие инородные преграды, не обладающие прочностью.
- *Следовательно, количество связей на единицу площади оказывается значительно меньше, что должно отрицательным образом отразиться на прочности твердого тела.*

Виды макроскопического строения:

- Однородное, плотное - металл, стекло.
- Пористое строение - ячеистые бетоны, пенопласты
- Зернистое строение (рыхлозернистое или конгломератное) - песок, гравий, бетон.
- Волокнистое строение – стеклопластики, древесина
- Слоистое строение – фанера, гипсокартон, линолеум и др.

Материалы с плотным (однородным) строением



Стекло



Металл



Алмаз

- В материалах с плотным строением невозможно выделить отдельных структурных элементов размерами от 0,1 мм и более.

Ячеистая (мелкопористая) структура

- **Пористая** структура характеризуется тем, что в сплошной среде твердого материала поры распределены по всему объему в виде отдельных замкнутых или сообщающихся ячеек.
- В зависимости от их характера и размера различают:

Мелкопористую структуру с системой сообщающихся ячеек или полостей, заполненных газом, которая характерна для пеностекла, а также некоторых бетонов.

Ячеистую структуру, которая характеризуется системой изолированных несообщающихся между собой ячеек, содержащих газ или смесь газов и разделенных тонкими стенками (свойственна газо- и пенобетонам, ячеистым пластмассам).

- Указанное разграничение условно, так как в некоторых случаях ячеистая и пористая структуры образуются одновременно.



Ячеистая структура

Пенопласт — это класс материалов, представляющий собой вспененные (ячеистые) пластические массы.

- К особо легким бетонам относятся **ячеистые** бетоны, которые получают, вспучивая смесь вяжущего с тонкомолотой добавкой и водой с помощью специальных способов
- В ячеистых бетонах заполнителем является воздух, находящийся в искусственно созданных ячейках.

Пенопласт



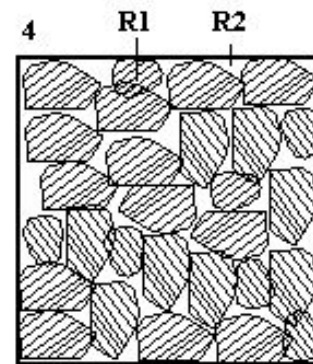
Ячеистый бетон

Материалы с зернистым строением

- ***Рыхлозернистые материалы*** состоят из отдельных, не связанных одно с другим зерен (песок, гравий, порошкообразные материалы для мастичной теплоизоляции и засыпок и др.).
- ***Конгломератное строение***, когда зерна прочно соединены между собой прослойками вяжущего вещества, характерно для различных видов бетона, некоторых видов природных и керамических материалов.

Разновидности конгломератной структуры

- Структура называется **контактной** в том случае, если зерна или частицы контактируют через тонкие прослойки вяжущего при сохранении ее непрерывности и сплошности.
- Структура называется **законтактной** при непосредственном контакте дискретных элементов, когда вяжущего вещества недостаточно для сохранения своей непрерывности и сплошности.
- **Порфировой (б)** называется структура, в которой зерна заполнителя разделены толстыми прослойками вяжущего, и для них характерно «плавающее» расположение в материале.



$$R1 > R6, R2 = 0$$

Конгломератное строение

- **Пример природного материала конгломератного строения — конгломерат** - это сцементированные в одну общую массу обработанные обломки горных пород: гравий, галька, а иногда даже и небольшие валуны. Окатанные, округлой формы обломки разнообразных горных пород связаны в прочную породу глинистым, известковым или кремнистым цементом. Соотношения между крупными и мелкими обломками в конгломератах изменяются в широких пределах.
- Искусственный материал конгломератного строения — **строительный раствор**, в котором зерна песка прочно соединены цементным камнем.



Классификация искусственных конгломератов

Искусственные конгломераты, разделяют по главному признаку их отвердевания:

- 1) материалы, отвердевание которых происходит при обычных сравнительно невысоких температурах с кристаллизацией новообразований из растворов (их нередко относят к **безобжиговым** материалам);
- 2) материалы, отвердевание которых происходит в основном в условиях автоклавов, т.е. повышения температур и давлений пара;
- 3) материалы, отвердевание которых происходит главным образом при остывании огненно-жидких расплавов, выполняющих функцию вяжущего вещества, или "цемента высоких температур" (их нередко относят к **обжиговым** материалам).

- В конгломератах **безобжигового типа** цементирующую часть представляют *неорганические, органические, полимерные и комплексные вяжущие вещества.*
- В конгломератах **обжигового типа** по разновидности цементов высоких температур выделяют расплавы *керамические, стекломассы, шлаковые, каменного литья и комплексные.*
- В конгломератах **автоклавного типа** наиболее типичными являются вяжущие, синтезированные из исходных сырьевых компонентов в условиях автоклавной обработки, хотя в них могут быть добавлены цементы, способные к твердению в обычных условиях.

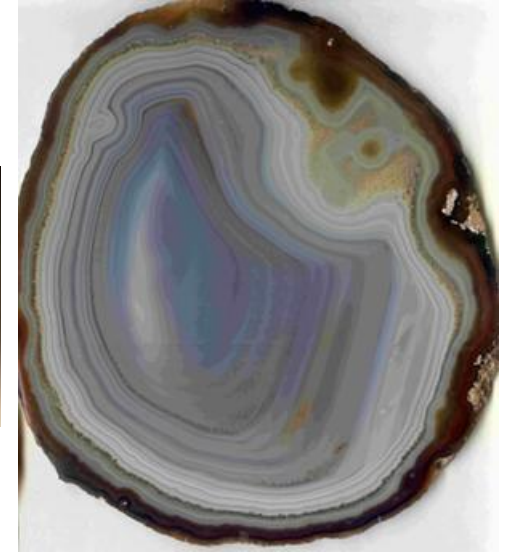
- Единая классификация включает большое разнообразие конгломератных строительных материалов как на основе вяжущих веществ, так и расплавов ("цементов высоких температур") в связи с применением в них различных заполняющих материалов.

- *Волокнистую и слоистую* структуры имеют материалы, у которых волокна (слои) расположены параллельно одно другому.
- *Такая структура присуща древесине, изделиям из минеральной ваты.*

Слоистая структура

Минерал агат предоставляет собой слоистую форму халцедона (окиси кремния).

Агат имеет концентрично слоистую структуру, причем, слои могут иметь различную окраску и неоднородную прозрачность. Молочно-белые слои чередуются с красными, желтыми, черными, голубыми. Это отлично видно на срезанной отполированной поверхности.



Слюды — группа минералов-алюмосиликатов, обладающих ярко выраженной слоистой структурой и способные расщепляться на тонкие листочки, имеющие великолепный стеклянный блеск.



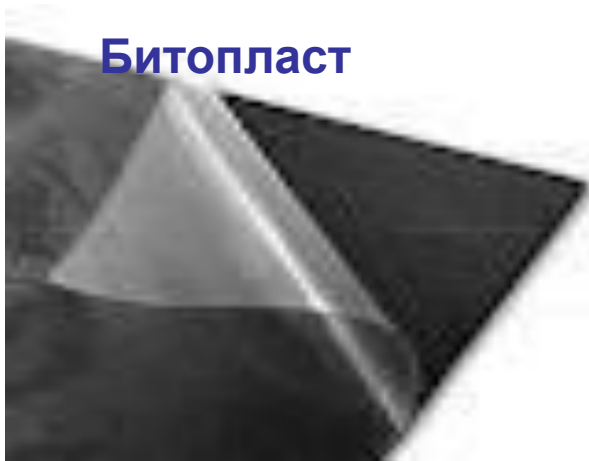
Искусственные материалы со слоистой структурой

Фанера



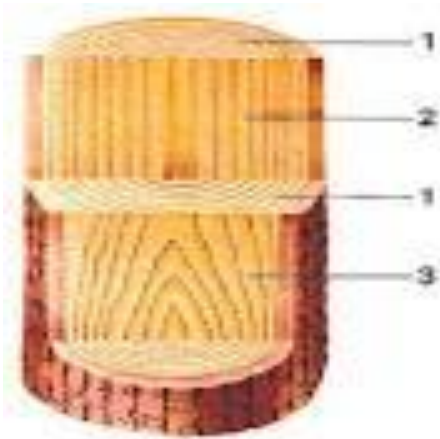
- листовой строительный материал, который обычно состоит из плотно склеенных по толщине нескольких тонких слоев древесины (шпона).

Битопласт

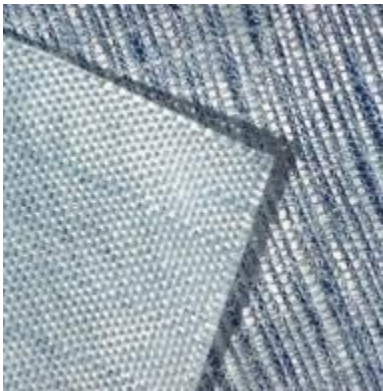


самоклеящийся прокладочный материал толщиной на основе пенополиуретана, с пропиткой черного цвета, с липким слоем, защищенным антиадгезионной прокладкой.

Материалы с волокнистым строением



Древесина имеет волокнистое строение. В ней выделяют три главных среза: поперечный, или торцовый, — поперек волокон (1); радиальный — вдоль оси ствола (2) и тангенциальный — по плоскости вдоль ствола, отстоящий на любом расстоянии от оси (3).



Стеклопластик - гибкий рулонный материал изготовленный на основе стеклоткани, пропитанной полимерным связующим

Анизотропия

- способность материалов проявлять различные свойства в зависимости от направления воздействия.
- Волокнистые и слоистые материалы, у которых волокна (слои) расположены параллельно одно другому, обладают различными свойствами в различных направлениях.

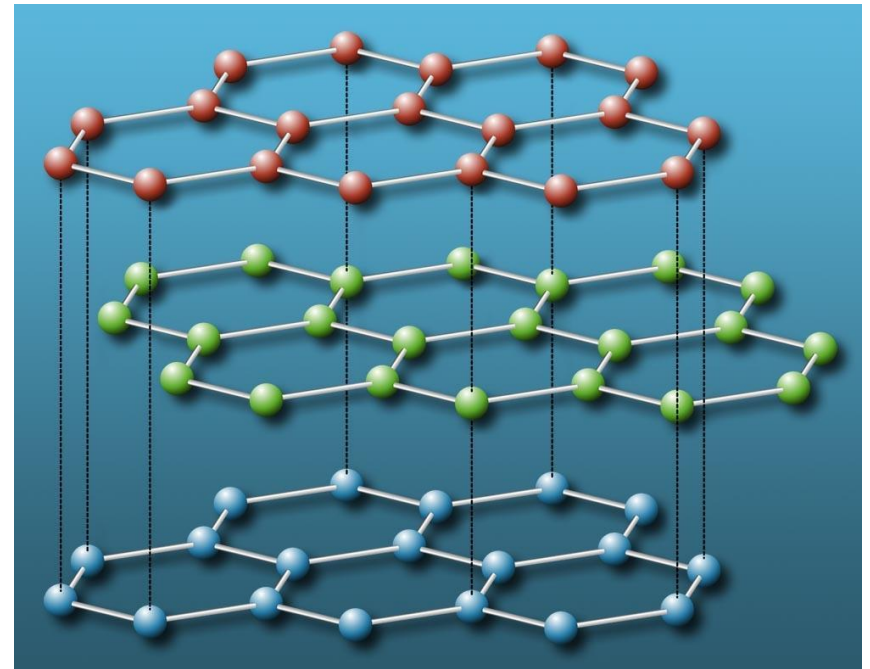
Связь анизотропии и внутреннего строения

- Периоды кристаллической решетки в различных направлениях определяются в первую очередь силами, действующими между частицами. Поэтому ***анизотропию можно объяснить различием связей в разных направлениях.***
- При небольшой разнице связей в различных кристаллографических направлениях образуются изометрические структуры, которые не проявляют ярко выраженной анизотропии свойств.

- Однако **анизотропия** может очень резко проявиться в **слоистых структурах**, в которых расстояние между атомами и соотношение связей в пределах одной плоскости существенно отличаются от таковых в перпендикулярном к ней направлении.

Структура графита

- Типичным примером является графит, который обладает плотной упаковкой атомов в одной плоскости и образует открытую структуру в перпендикулярном к ней направлении.



Результатом этого являются характерные различия в твердости, тепло- и электропроводности и т.д.

Микроструктура

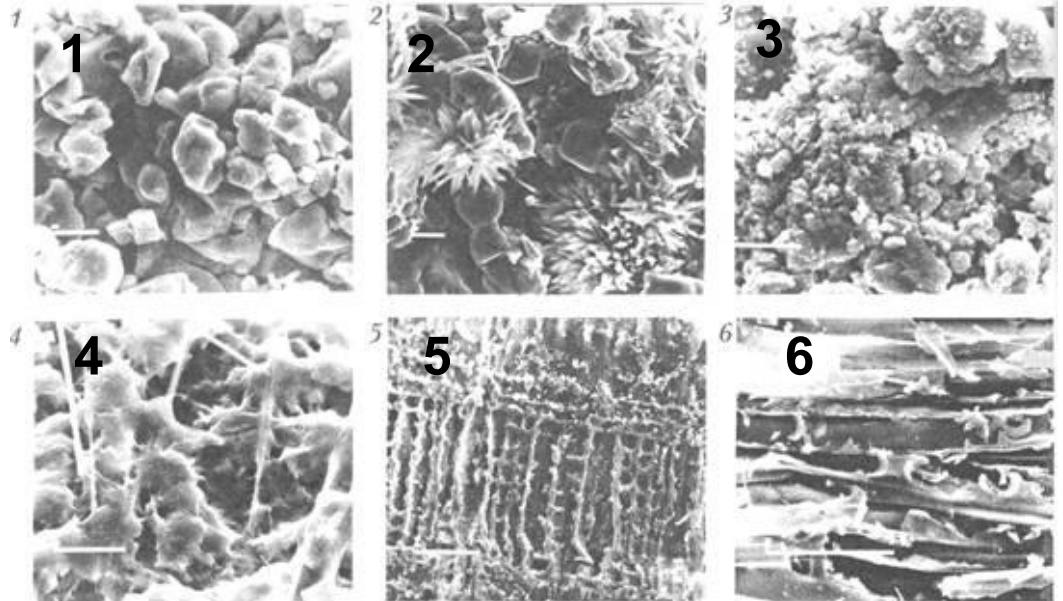
- *Микроструктура* материала возникает как результат объединения отдельных кристаллов и фаз в единое целое.
- Микроструктура показывает взаимное расположение фаз , их форму и размеры.

Микроструктура

Микроструктуру изучают при больших увеличениях с помощью микроскопа.

Можно увидеть:

- *микровключения*
- *Микротрещины и другие микродефекты структуры.*



Серия типичных фотографий микроструктуры проб с поврежденных участков памятников: повреждения кристаллической структуры известняка (фото 1—4), структура и повреждение волокон древесины (фото 5—6)

Микроскопический анализ

- производится с помощью **оптических микроскопов** (полезное увеличение до 950 крат), **электронных микроскопов** (увеличение до мл. раз), **электронных проекторов** (увеличение - несколько мл. раз).
Исследование производится на зеркальной поверхности шлифа (*после соответствующей полировки*) или слепка с нее - на электронном микроскопе.
- Шлифы исследуют до и после травления. Травление металлической поверхности растворами кислот выявляет рельеф границ кристаллов, контуры отдельных элементов структуры. Данные исследований - размер и форма зерен получают количественную и качественную оценку.

- На *микроуровне* твердая фаза материала может быть *кристаллической* и *аморфной*.

В зависимости от упорядоченности расположения атомов в пространстве различают твердые фазы:

- **Аморфные**
- **Кристаллические**

Аморфное и кристаллическое строение

- *Кристаллическими* называются фазы, в которых атомы и молекулы расположены в правильном геометрическом порядке.
- *Аморфными* (стеклообразными) — фазы, в которых атомы и молекулы расположены беспорядочно.

Кристаллическое состояние твердого тела более стабильно, чем *аморфное*.

Кристаллические тела характеризуются упорядоченным расположением элементарных частиц в пространстве, как вблизи атома А, так и вдали от него (*дальний порядок упаковки*). Для аморфных тел вблизи атома А также наблюдается порядок. С удалением от атома А порядок все больше нарушается (*ближний порядок упаковки*).

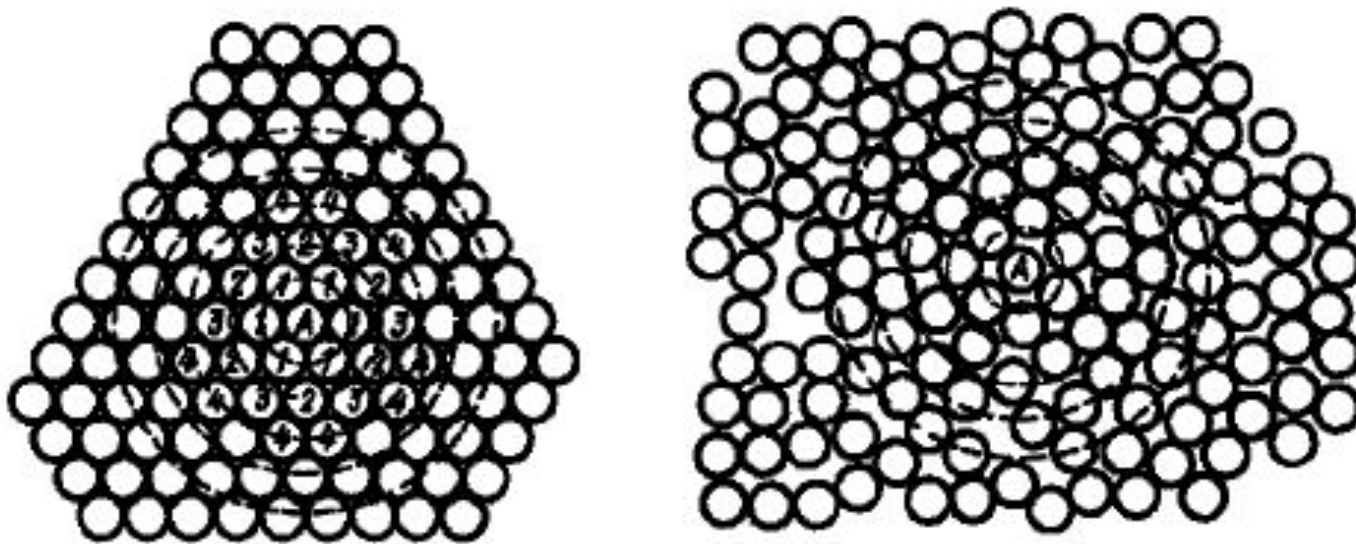


Рис.2. Дальний и ближний порядок расположения атомов

Аморфные и кристаллические тела

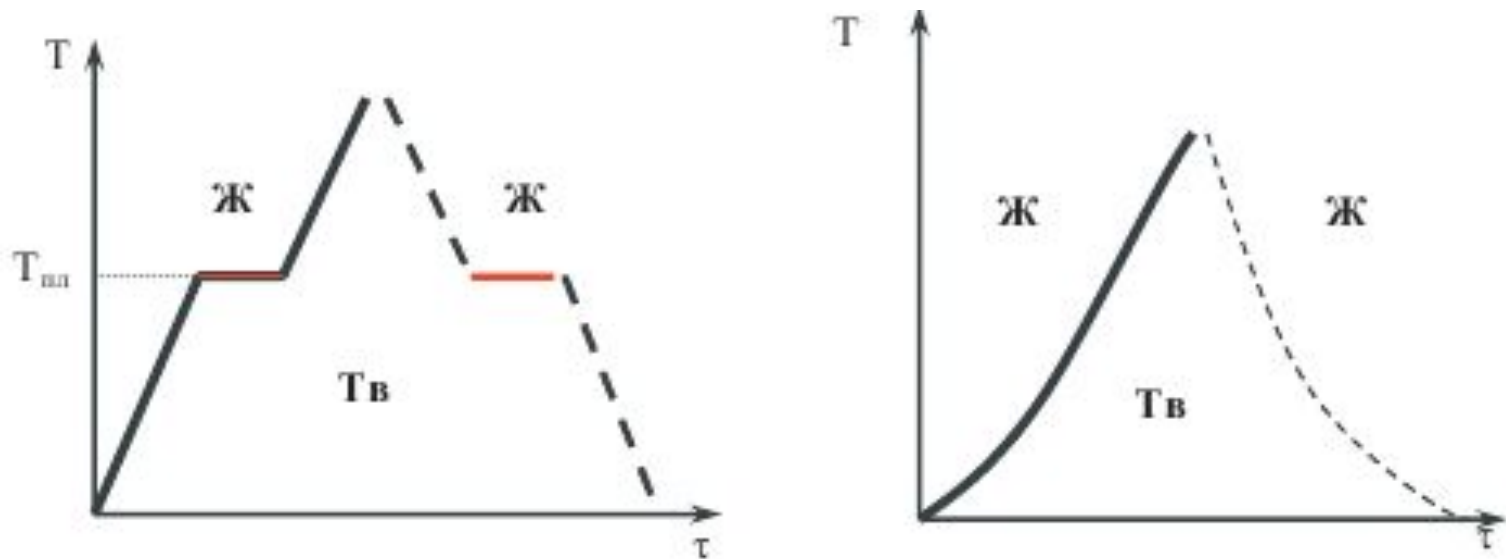


Рис. 1. Температурные кривые кристаллического и аморфного вещества

Кристаллические тела остаются твердыми, т.е. сохраняют свою форму до определенной температуры ($T_{пл}$), при которой они переходят в жидкое состояние.

Аморфные тела при нагреве размягчаются, становятся вязкими, а затем переходят в жидкое состояние.

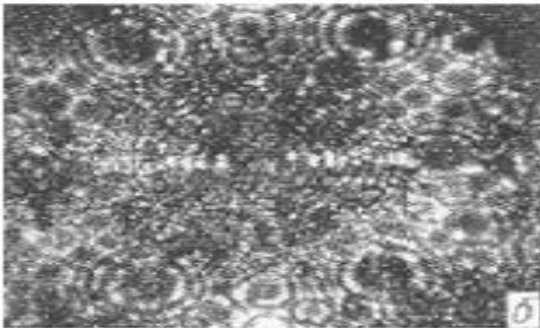
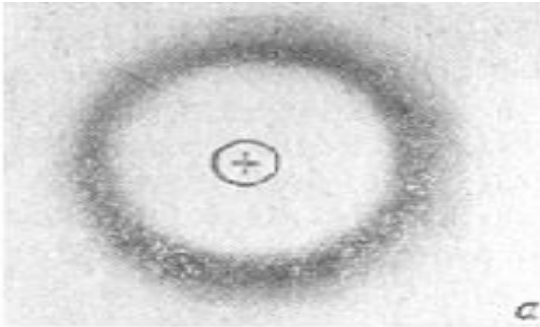
Отличия аморфных и кристаллических тел

- **Различие в строении кристаллических и аморфных веществ определяет и различие в их свойствах.** Так, аморфные вещества, обладая нерастраченной внутренней энергией кристаллизации, химически более активны, чем кристаллические такого же состава.
- Прочность аморфных веществ, как правило, ниже прочности кристаллических, поэтому для получения материалов повышенной прочности специально проводят кристаллизацию стекол, *например, при получении ситаллов и шлакоситаллов — новых стеклокристаллических материалов.*
- Аморфные вещества при нагревании способны плавиться постепенно, не имея определенной температуры плавления; они обладают изотропностью, т. е. одинаковыми свойствами во всех направлениях.

СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

- Каждый материал обладает определенным внутренним строением и состоит из атомов, свойства которых определяются структурой электронных оболочек и ядер.
- *Внутреннее строение материала* характеризуется взаимным расположением атомов . Обычно (но далеко не всегда) это взаимное расположение оказывается достаточно правильным (симметричным) для образования кристаллов.
- Изменение внутреннего строения соответствующим образом отражается на свойствах материалов.
- Следовательно, при желании получить материал с заданным набором свойств необходимо создать внутреннюю структуру, обуславливающую требуемые характеристики.

Структура материалов

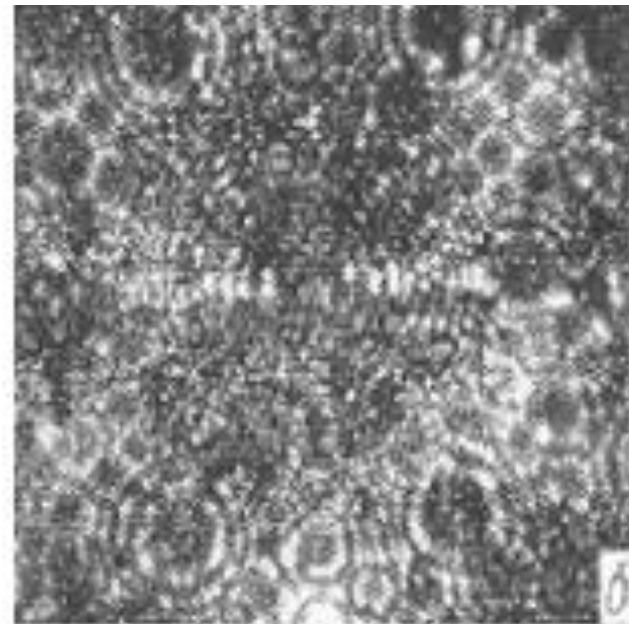


- а — **атомный уровень**. Атом водорода имеет протон, вокруг которого непрерывно движется электрон, преимущественно занимающий орбиту радиусом около $0,5 \text{ \AA}$ (затенено). Другие элементы также содержат определенное число электронов и протонов;
- б — **кристаллический уровень** ($\times 1\,300\,000$). Каждая светлая точка соответствует расположению атома в решетке кристалла на очень остром конце иглы из вольфрама, служащей катодом. Видно упорядоченное расположение атомов в решетке;
- в — **уровень микроструктуры** ($\times 5000$). Каждое зерно представляет собой монокристалл окиси алюминия. Изменение размера, формы, ориентировки или состава зерен, образующих микроструктуру, приводит к изменению свойств материала.

- Кристаллическое тело характеризуется правильным расположением атомов в пространстве.
- Возможность существования кристаллического состояния вещества обусловлена возникновением сил взаимодействия между частицами (атомами, ионами, молекулами).

Внутреннее (атомно-молекулярное) строение)

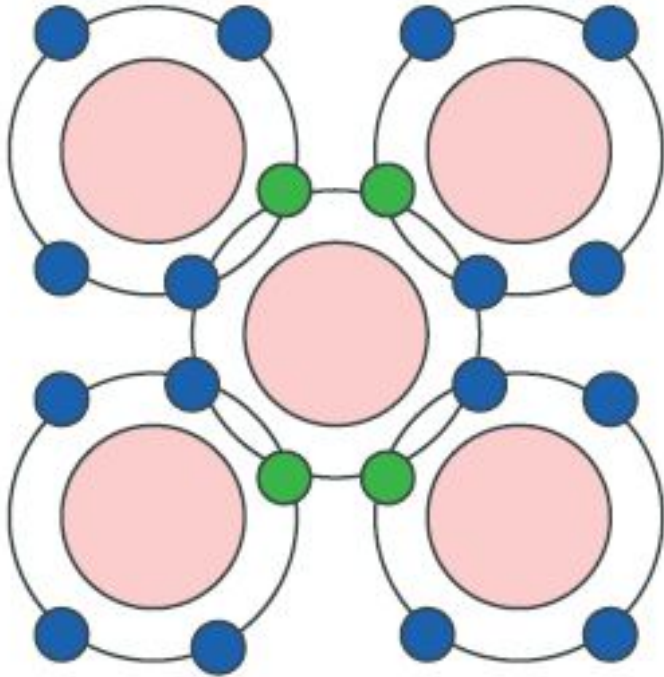
- это пространственное расположение структурных элементов (атомы, ионы, молекулы), находящихся в устойчивых взаимных связях.
- Обычно (но далеко не всегда) это взаимное расположение оказывается достаточно правильным (симметричным) для образования кристаллов.



**Упорядоченное
расположение атомов W в
решетке
(× 1 300 000).**

- Различают 4 основных вида связей между структурными элементами вещества, которые определяют такие свойства, как температура плавления, прочность и др.
- **Ковалентная**
- **Ионная**
- **Металлическая**
- **Молекулярная**
- ***Тип связи*** определяется электронным строением атомов, вступающих во взаимодействие.
- Элементарные частицы сближаются на определенное расстояние, которое обеспечивает наибольшую термодинамическую стабильность - минимум ***энергии связи***.

Ковалентная связь



Ковалентный тип связи осуществляется обобществлением валентных электронов соседних атомов.

При сильном сближении атомов степень перекрытия электронных оболочек увеличивается настолько, что перестает существовать система из самостоятельных атомов.

Свойства ковалентной связи: направленная, насыщенная.

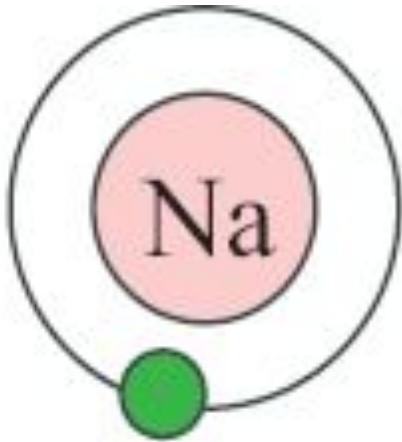
НАСЫЩАЕМОСТЬ — характерное свойство ковалентной связи.

- Она проявляется в способности атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей.
- Это связано с тем, что одна орбиталь атома может принимать участие в образовании только одной ковалентной химической связи.
- Данное свойство определяет состав молекулярных химических соединений.

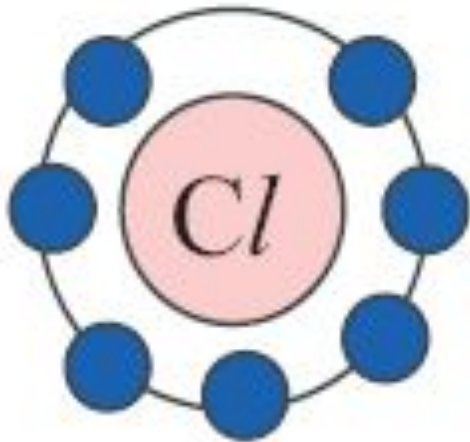
НАПРАВЛЕННОСТЬ — свойство ковалентной связи, определяющее геометрическую структуру молекулы.

- Причина направленности связи заключается в том, что перекрывание электронных орбиталей возможно только при их определенной взаимной ориентации, обеспечивающей наибольшую электронную плотность в области их перекрывания. В этом случае образуется наиболее прочная химическая связь.

Ионная связь



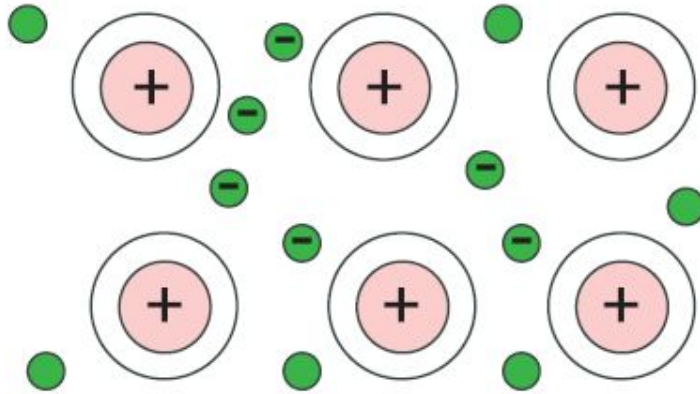
Образование ионной связи происходит путем передачи атомом одного элемента валентного электрона атому другого элемента.



Это приводит к образованию положительного и отрицательного ионов, которые притягиваются друг к другу *электростатически*.

- В отличие от ковалентной связи ионная не обладает свойствами *насыщаемости* и *направленности*.
- Причина этого состоит в том, что электрическое поле, создаваемое ионами, имеет сферическую симметрию и действует одинаково на все ионы.
- Поэтому количество ионов, окружающих данный ион, и их пространственное расположение определяются только величинами зарядов ионов и их размерами.

Металлическая связь



На внешних оболочках атомов металлов находится меньше четырех валентных электронов, слабо связанных с атомным ядром.

Поэтому при близком расположении атомов валентные электроны легко теряют связь с отдельными атомами и становятся общими.

При этом атомы превращаются в положительно заряженные ионы, а освободившиеся электроны свободно перемещаются между ионами.

Молекулярная связь

- *ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА СВЯЗЬ* наблюдается у ряда веществ между молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия.
- Наличие межмолекулярного притяжения в этом случае возможно при согласованном движении валентных электронов в соседних молекулах
- это наиболее слабая связь, энергия ее примерно на два порядка ниже энергии ионной и ковалентной СВЯЗИ.

Виды химических связей

- **Ионная** – формируется между разноименно заряженными ионами (NaCl)
- **Металлическая** – у атомов металлов, на внешних электронных оболочках находятся электроны слабо связанные с ядром. Они легко отрываются и образуют электронный газ (облако)
- **Ковалентная** – образуется в простых веществах, либо у соединений, образованных неметаллами (SiO₂)
- **Молекулярная** – Ван-дер-Ваальсова - самая слабая.

Типы связи между частицами в кристалле

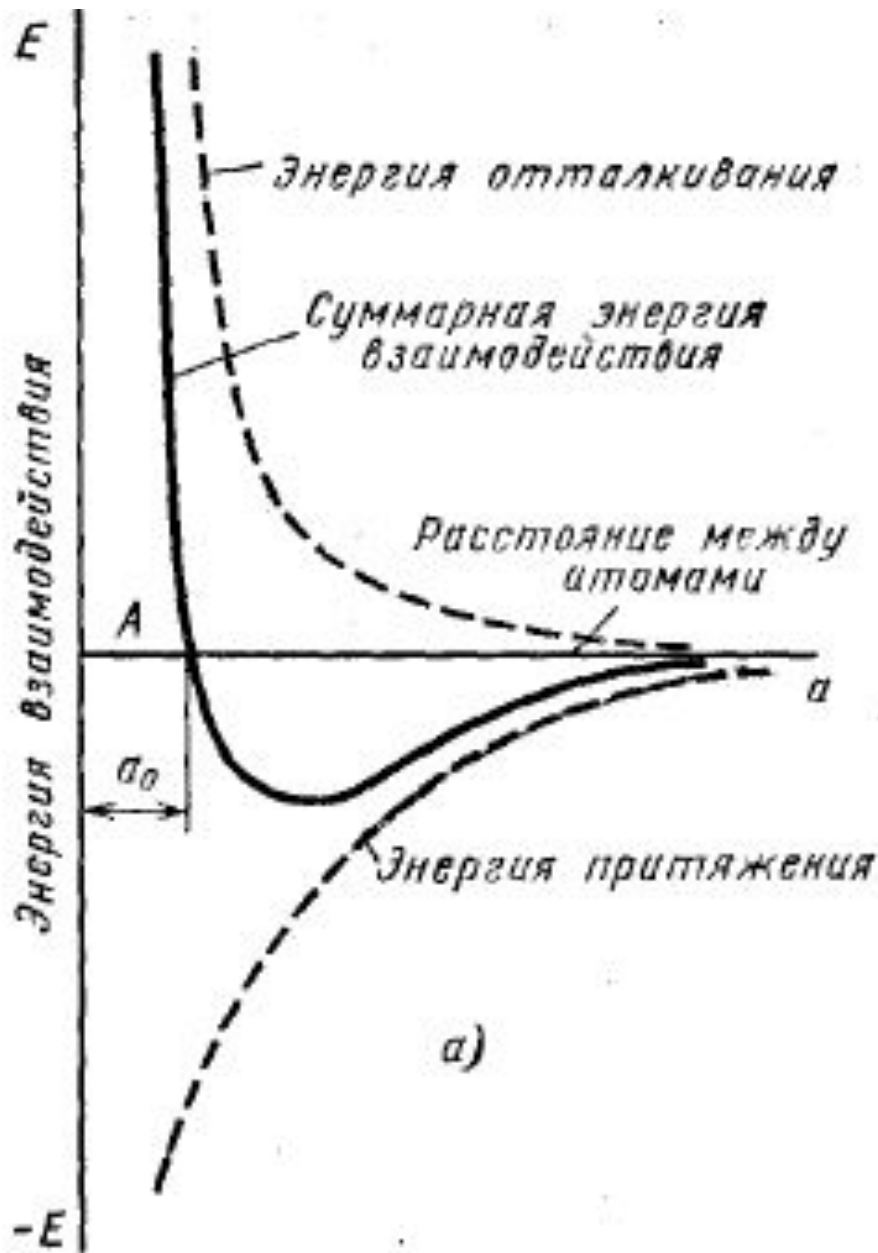
- Основной формой правильного расположения микрочастиц в пространстве является кристаллическая решетка.
- Между частицами в кристалле могут существовать различные *типы связи*.
- Энергия связи определяет физические свойства материалов.
- Все кристаллы по характеру связи условно подразделяют на: *молекулярные, ковалентные, металлические и ионные*, но такое деление условно, т.к. может действовать и несколько типов связи.

- *Ионные кристаллы* – характерны для сложных кристаллов, состоящих из элементов различной валентности.
- Между элементами происходит перераспределение электронов, электроположительный элемент теряет свои валентные электроны и превращается в положительный ион, а электроотрицательный - приобретает, достраивая свою валентную зону до устойчивой конфигурации, как у инертных газов.
- *Пример - кристалл оксида железа FeO , решетка которого состоит из отрицательно заряженных ионов кислорода и положительно заряженных ионов железа.*
- Величина энергии связи кристаллов с ионным типом связи близка к ковалентным кристаллам и превышает металлические и тем более молекулярные. Имеют высокую температуру плавления и испарения, высокий модуль упругости и низкий коэффициент линейного расширения.

- *Ковалентные кристаллы* – это кристаллы, у которых преобладает ковалентный тип связи.
- Такие кристаллы образуют элементы 4, 5, 6 групп Периодической системы.
- Атомы обобществляют свои валентные электроны с соседними атомами, достраивая валентную зону.
- Пример: углерод, кремний, германий, сурьма, висмут и др.
- Для этих материалов характерна направленность межатомных связей и неплотноупакованные кристаллические структуры.
- Материалы с ковалентным типом связи обладают низкой пластичностью и высокой твердостью, имеют высокую температуру плавления, по электрическим свойствам относятся к полупроводникам и диэлектрикам.

- *Металлические кристаллы* – это кристаллы, у которых преобладает металлический тип связи.
- Их образуют элементы 1 - 3 групп и всех побочных подгрупп Периодической системы.
- Валентные энергетические зоны перекрываются, образуя общую зону со свободными электронами в объеме всего кристалла.
- Энергия металлической связи несколько меньше, чем энергия ковалентной связи, поэтому металлы, по сравнению с ковалентными кристаллами, имеют более низкие температуры плавления, испарения, меньший модуль упругости, но более высокий температурный коэффициент линейного расширения; металлы более пластичные и менее твердые; обладают хорошей электрической проводимостью.

- *Молекулярные кристаллы* - это кристаллы, в которых преобладает связь Ван-дер-Ваальса.
- *Например, в кристаллах инертных газов при очень низких температурах и больших давлениях (твердое состояние) при сближении атомов обмен электронами невозможен, силы притяжения между ними объясняются мгновенной поляризацией атомов при сближении.*
- При нормальных условиях к молекулярным относятся кристаллы J_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 . Для этих кристаллов характерна наиболее компактная кристаллическая решетка - ГЦК.
- Энергия связи невелика, поэтому кристаллические тела с молекулярным типом связи имеют низкие температуры плавления и испарения, большие температурные коэффициенты линейного расширения, обладают диэлектрическими свойствами.



Когда расстояние между частицами уменьшается, то интенсивно растут силы отталкивания, при сближении частиц на расстояние d_0 , силы отталкивания и притяжения уравниваются, их результирующая сила равна 0. При увеличении расстояния между частицами начинают возрастать силы притяжения. Расстояние между частицами d_0 – положение устойчивого равновесия, которому соответствует минимум свободной энергии, а сближение или удаление частиц будет сопровождаться повышением энергии.

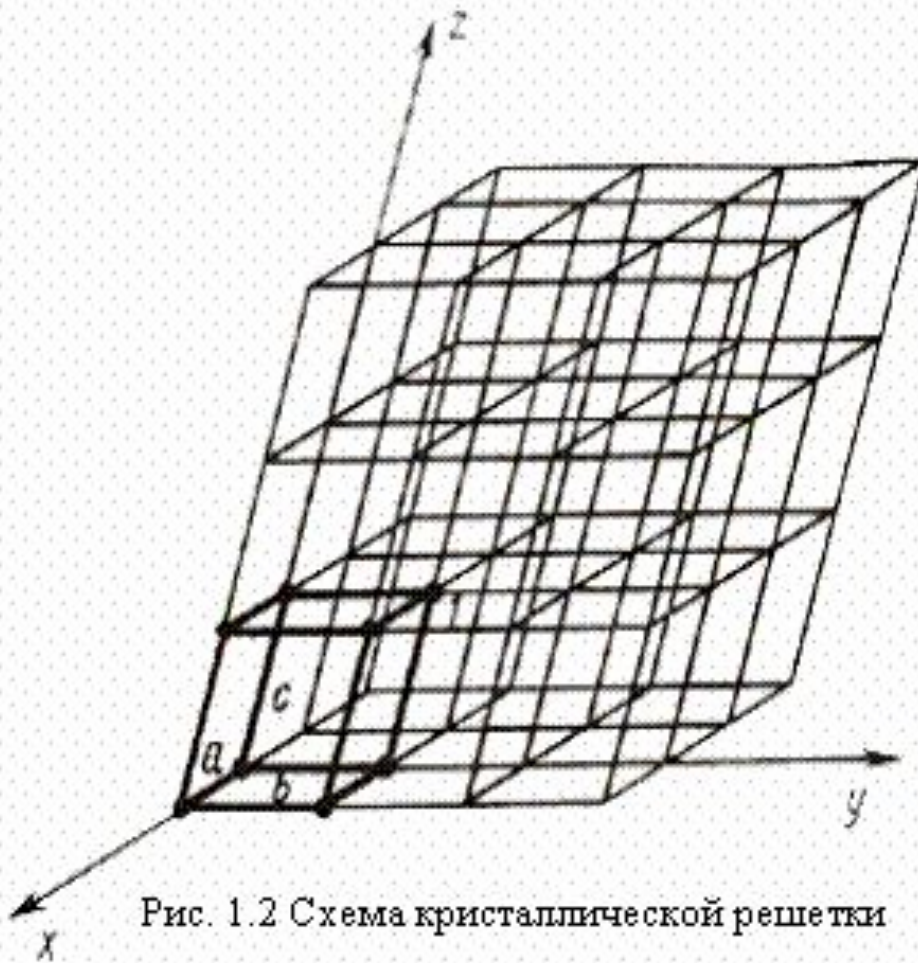


Рис. 1.2 Схема кристаллической решетки

Кристаллическая решетка - это воображаемая пространственная решетка, в узлах которой располагаются частицы, образующие твердое тело.

Элементарная ячейка - элемент объема из минимального числа атомов, многократным переносом которого в пространстве можно построить весь кристалл.

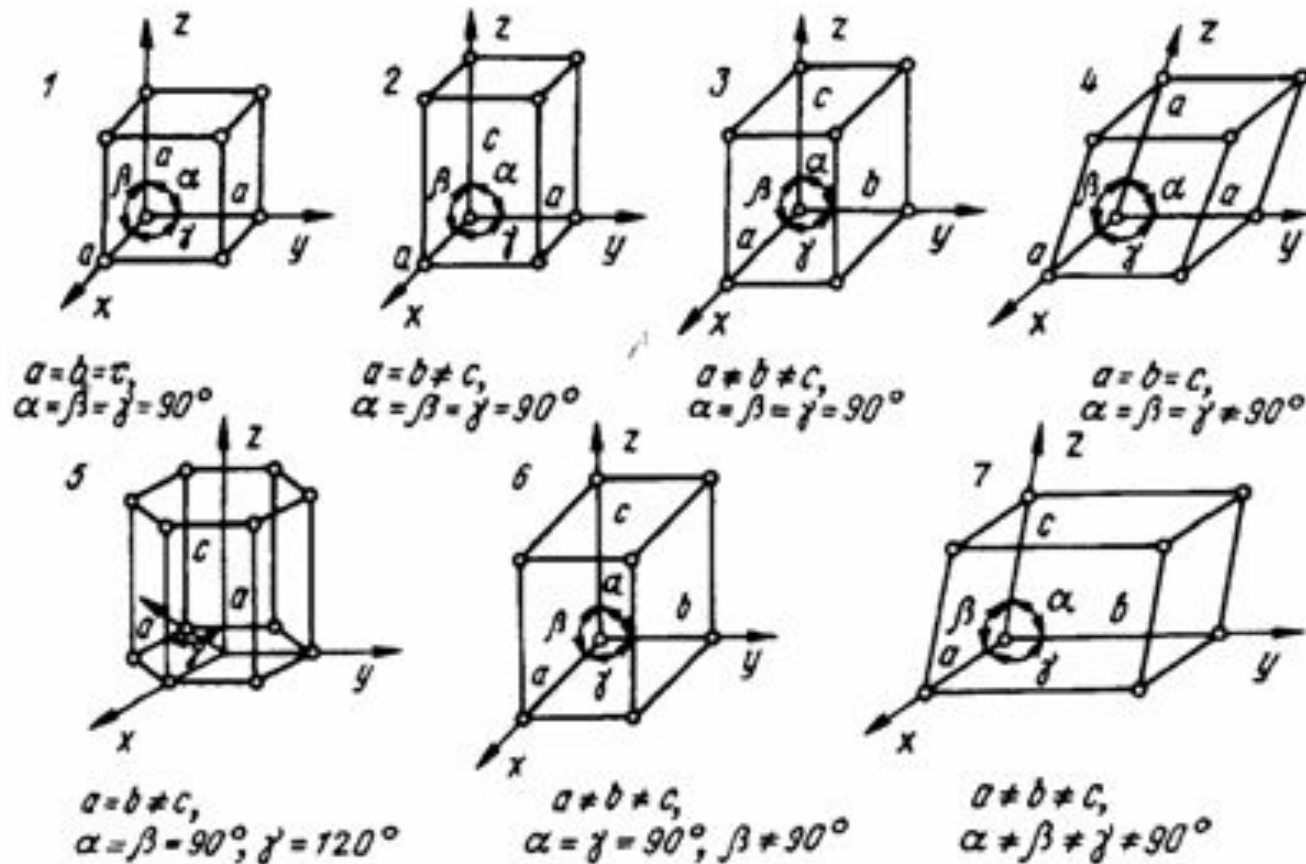
Элементарная ячейка характеризует особенности строения кристалла.

Основными параметрами кристалла являются:

- размеры ребер элементарной ячейки
a, b, c – *периоды* решетки – расстояния между центрами ближайших атомов. В одном направлении выдерживаются строго определенными.
 - углы между осями (**α, β, γ**).
 - **координационное число** (**K**) указывает на число атомов, расположенных на ближайшем одинаковом расстоянии от любого атома в решетке.
 - **базис** решетки (кратность) - количество атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку решетки.
- компактность структуры η** - отношение объема, занимаемого атомами, к объёму ячейки.

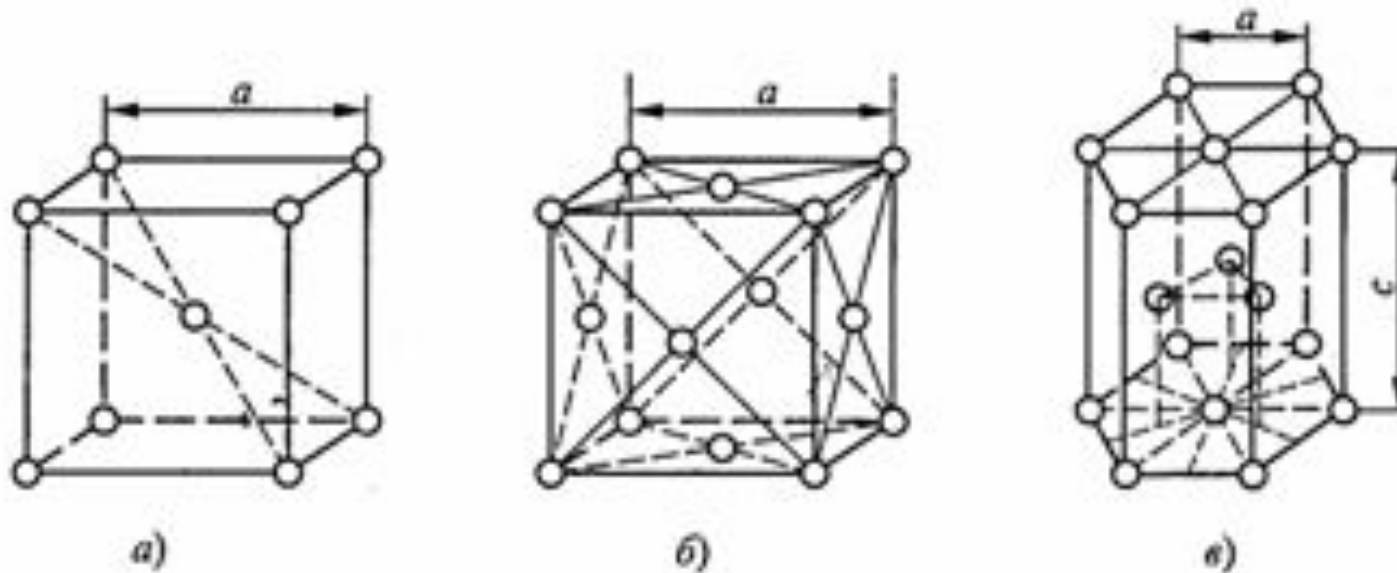
- *Атомный радиус* - половина межатомного расстояния между центрами ближайших атомов в кристаллической решетке элемента при нормальной температуре и атмосферном давлении.
- *Атомный радиус* не является неизменной величиной, а изменяется в зависимости от ряда факторов, важнейшими из которых являются координационное число и тип химической связи между атомами в кристалле.
- *Энергия кристаллической решетки* - энергия, выделяющаяся при образовании кристалла из ионов, атомов или других частиц, образующих кристалл, когда исходное состояние этих частиц газообразное.
- От величины энергии решетки зависят такие свойства, как температура плавления, модуль упругости, прочность, твердость и др. Увеличение валентности атомов приводит к увеличению энергии решетки.

Основные типы кристаллических решеток



1 – кубическая; 2 – тетрагональная; 3 – ромбическая;
4 – ромбоэдрическая; 5 – гексагональная; 6 – моноклинная; 7 – триклинная

Элементарные частицы находятся не только в узлах кристаллической решетки, но и на ее гранях или в центре решетки.



- а) объемно-центрированная кубическая (**ОЦК**); атомы располагаются в вершинах куба и в его центре
- б) гранецентрированная кубическая (**ГЦК**); атомы располагаются в вершинах куба и по центру каждой из 6 граней
- в) гексагональная плотноупакованная (**ГПУ**) – имеется 3 дополнительных атома в средней плоскости

Значения координационного числа и базиса основных типов кристаллических решеток

Решетка	Обозначение	Координационное число К	Базис
Кубическая простая	к	8	1
Объемно-центрированная кубическая	о. ц. к.	8	2
Гранецентрированная кубическая	г. ц. к.	12	4
Гексагональная плотноупакованная	г. п. у.	12	4

- Вследствие неодинаковой плотности атомов в различных направлениях, многие свойства кристалла *анизотропны*.
- Атомы данного элемента могут образовать, если исходить только из геометрических соображений, любую кристаллическую решетку. Однако устойчивым, а следовательно, реально существующим типом является решетка, обладающая наиболее *низким запасом свободной энергии*.
- Так, разные металлы образуют разные виды кристаллической решетки:

Li, Na, K, Mo, W – ОЦК;

Al, Ca, Cu, Au, Pt – ГЦК;

Mg, Zr, Hf, осмий – ГПУ.

- Однако в ряде случаев при изменении температуры или давления может оказаться, что для одного и того же металла более устойчивой будет другая решетка, чем та, которая существует при данной температуре или давлении.
- *Например, существует железо с решетками объемно-центрированного и гранецентрированного кубов, обнаружен кобальт с гранецентрированной и с гексагональной решетками.*

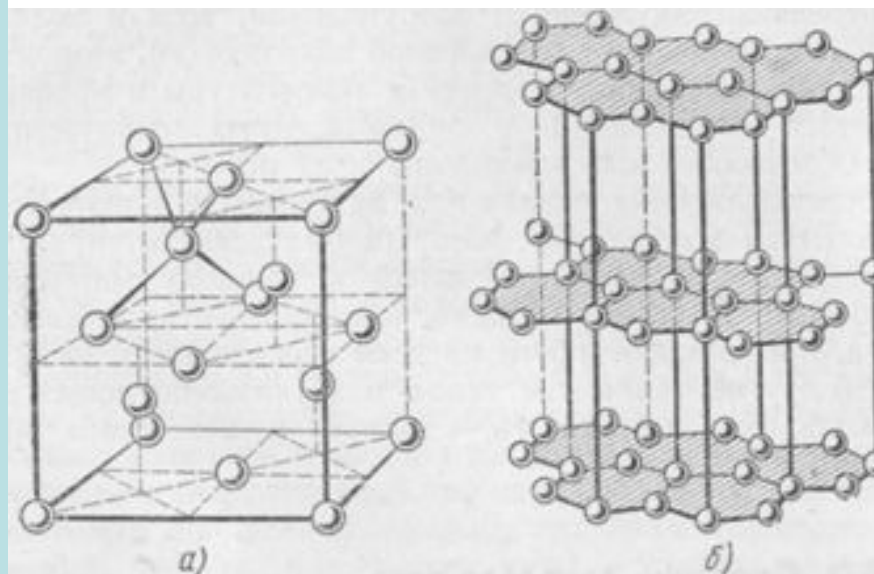
Аллотропия или полиморфные превращения

- Способность некоторых металлов существовать в различных кристаллических формах в зависимости от внешних условий (давление, температура) называется ***аллотропией*** или ***полиморфизмом***.

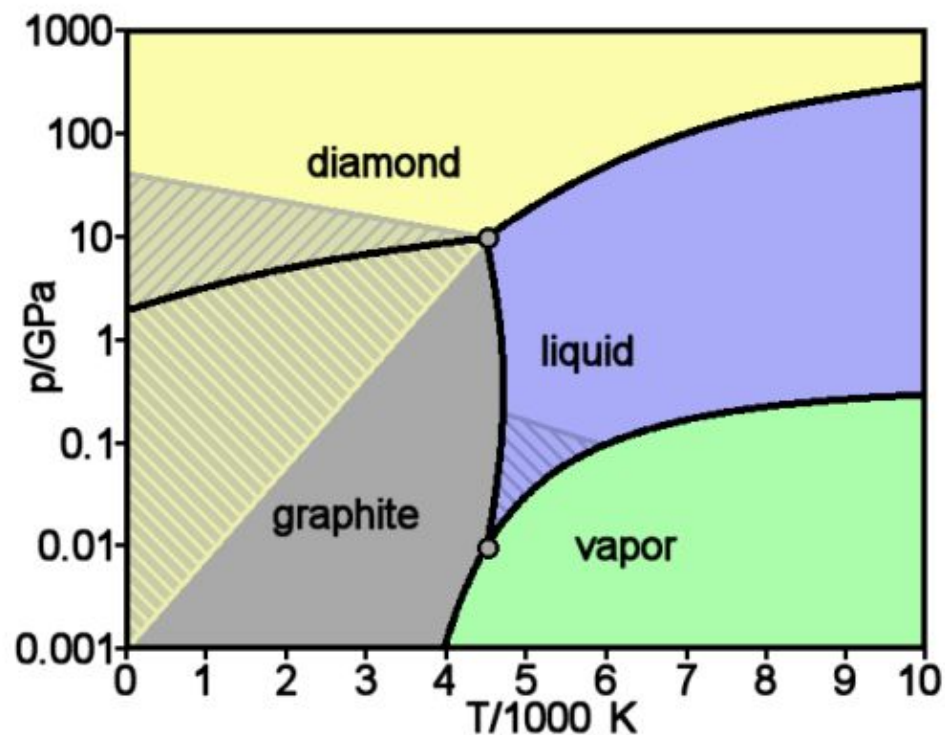
- Примером аллотропического видоизменения в зависимости от температуры является железо (Fe).
 - $t < 911^{\circ}\text{C}$ – ОЦК - Fe_{α} ;
 - $911 < t < 1392^{\circ}\text{C}$ – ГЦК - Fe_{β} ;
 - $1392 < t < 1539^{\circ}\text{C}$ – ОЦК - Fe_{γ} ;
- *Превращение одной модификации в другую протекает при постоянной температуре и сопровождается тепловым эффектом.*
- *Видоизменения элемента обозначается буквами греческого алфавита в виде индекса у основного обозначения металла.*

Алмаз и графит

- Две кристаллические формы углерода: **алмаз и графит**.
- Резкое отличие в их свойствах связано с различным строением кристаллов: атомы алмаза имеют плотнейшую **тетраэдрическую** решетку (*рис. а*), а атомы графита расположены как бы слоями, причем расстояние между слоями больше, чем между соседними атомами в слоях (*рис. б*).
- Такое строение графита придает ему мягкость и способность расслаиваться.

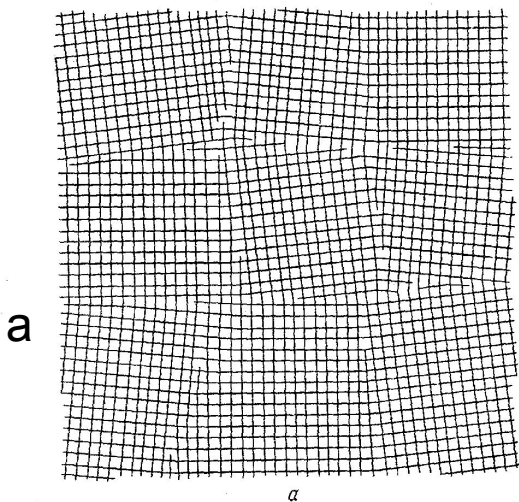


- Углерод является примером аллотропического видоизменения, обусловленного изменением давления
- при низких давлениях образуется графит, а при высоких – алмаз.



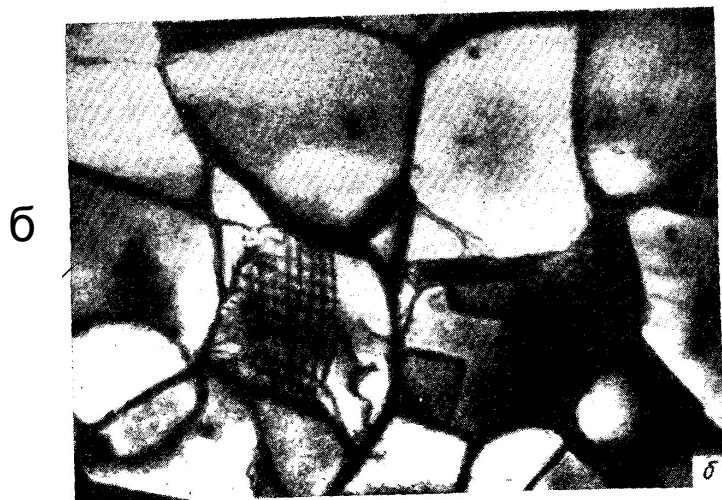
- Одиночные кристаллы называют **монокристаллами**.
- У монокристаллов некоторые свойства **анизотропны**, т. е. зависят от направления (механические, оптические и электрические).
- Твердое тело, состоящее из большого числа маленьких кристаллов, называют **поликристаллическим**.
- Поликристаллические материалы **изотропны**.

Строение реальных кристаллов



Реальный кристалл состоит из скопления большого числа мелких кристаллов неправильной формы, которые называются *зернами* или *кристаллитами*.

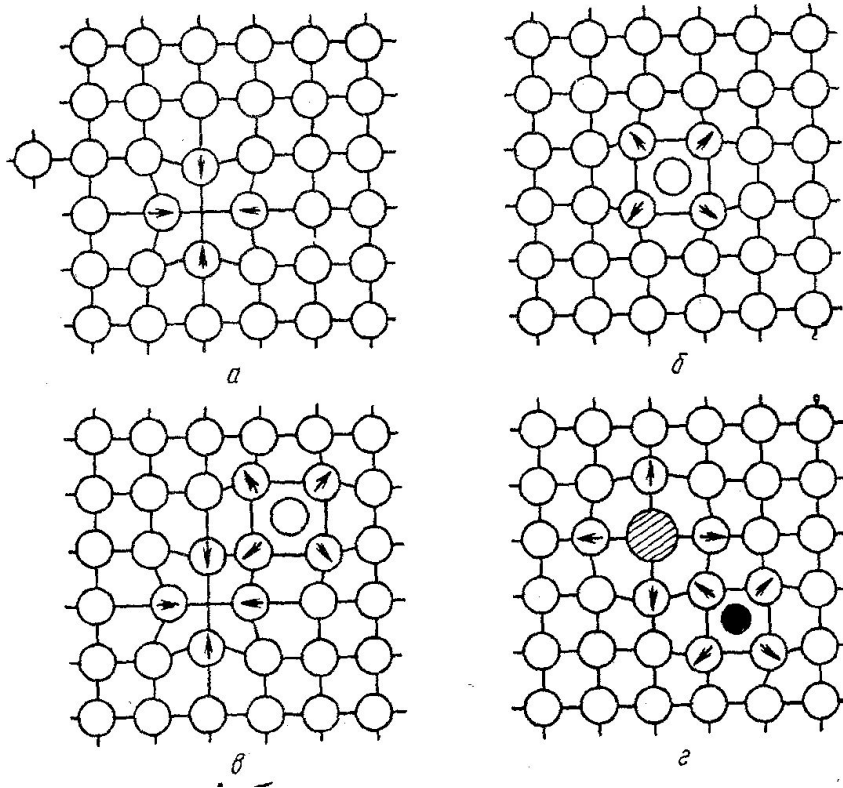
Преимущественная ориентация зерен называется *текстурой*.



Блочная структура кристалла:
схема (а);
реальная блочная структура в алюминии (б),
наблюдаемая в электронном микроскопе на просвет, (х 35000)

Дефекты кристаллов

Строение реальных кристаллов отличается от идеальных, в реальных кристаллах всегда содержатся дефекты, которые подразделяются на: *точечные, линейные, поверхностные и объемные.*



Точечные дефекты - нарушения периодичности кристалла, размеры которых сопоставимы с размерами атома:

а- вакансия;

б - межузельный атом;

в- дефект Френкеля;

г- примесные атомы замещения (большой) и внедрения (маленький).

Стрелками указаны направления смещений атомов в решетке.

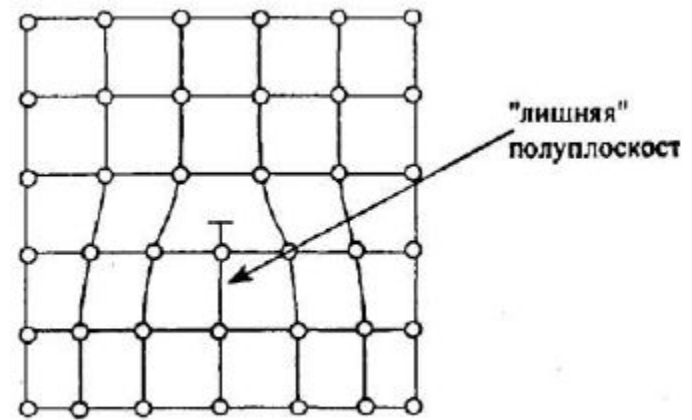
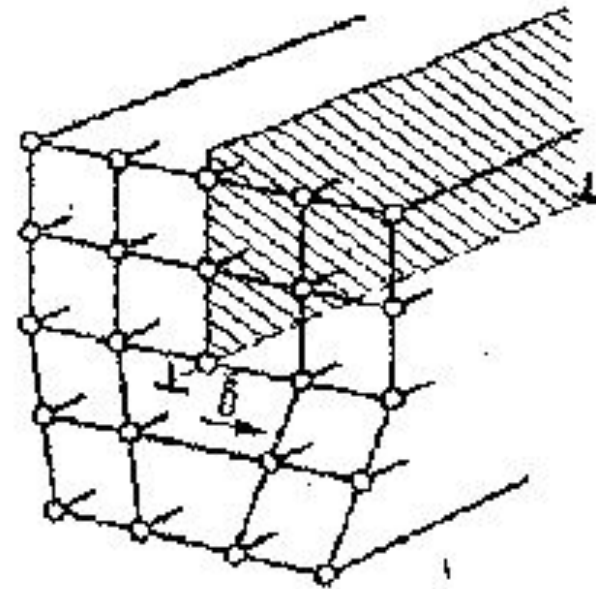
- **Линейные дефекты**

характеризуются малыми размерами в двух измерениях, но имеют значительную протяженность в третьем измерении.

- **Линейные дефекты- дислокации.**

- Вокруг дислокаций решетка упруго искажена. Плотность дислокаций - суммарная длина всех линий дислокаций в единице объема.

- Дислокации значительно влияют на свойства материалов, участвуют в фазовых превращениях, рекристаллизации, служат готовыми центрами при выпадении второй фазы из твердого раствора, влияют на прочность кристаллов



- ***Двумерные:*** под этими дефектами понимают нарушения, которые обладают большой протяженностью в двух измерениях и протяженностью лишь в несколько межатомных расстояний в третьем измерении.
- К двумерным дефектам относятся границы зерен и дислокационные петли.
- ***Объемные (трехмерные)*** - нарушения, которые в трех измерениях имеют неограниченные размеры. К таким нарушениям относят выделения других фаз, трещины, поры, усадочные раковины.

Кристаллизация

- - это процесс формирования кристаллической структуры вещества.
- Образование кристаллов может происходить из растворов, расплавов, паров, из вещества в твердом (аморфном) состоянии, из электролитов в процессе электролиза, а также при химических реакциях.
- Для протекания кристаллизации необходимо нарушение термодинамического равновесия в маточной среде: □ пересыщение раствора или пара, переохлаждение расплава и т.д.

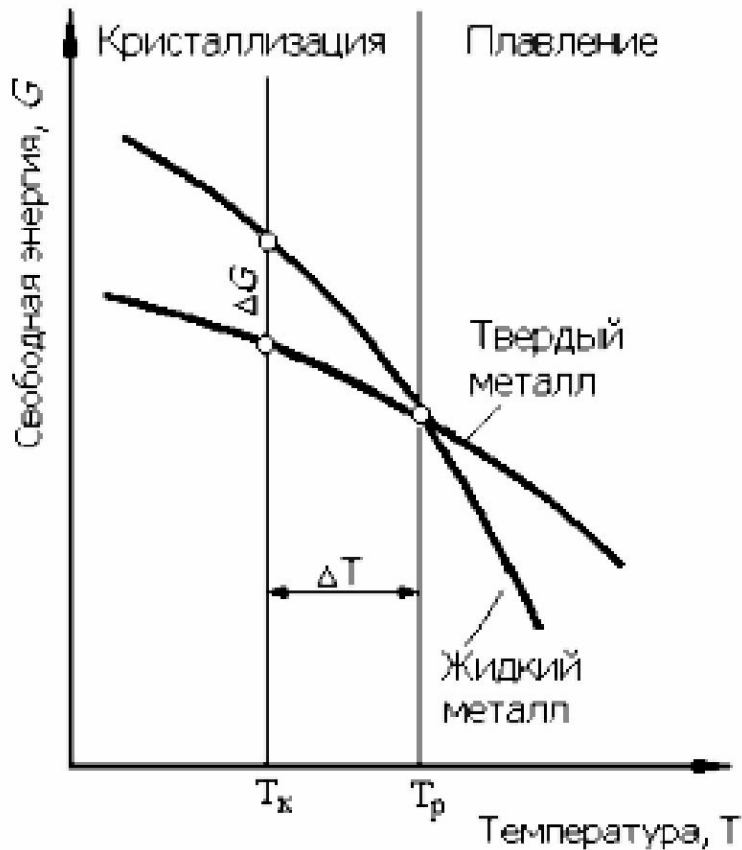
Механизм процесса кристаллизации из расплава

*Процесс перехода из жидкого (расплавленного) состояния в твердое, в результате которого образуется кристаллическая решетка и возникают кристаллы, называется **первичной кристаллизацией**.*

Термодинамическая устойчивость состояния любой системы (в том числе металлического сплава или водного раствора) оценивается величиной термодинамической функции, которая называется **свободной энергией**.

Чем меньше величина свободной энергии системы, тем устойчивее состояние этой системы.

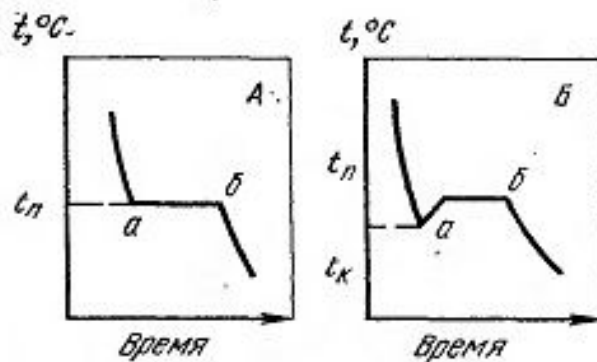
Изменение свободной энергии при изменении температуры



С понижением температуры величина свободной энергии повышается, но в твердой фазе этот процесс идет слабее, чем в жидкой.

Выше температуры T_p более устойчив жидкий металл, имеющий меньший запас свободной энергии, а ниже этой температуры устойчив твердый металл.

Процесс кристаллизации может протекать только при переохлаждении металла ниже равновесной температуры T_p , разность между температурами T_p и T_k , при которых может протекать процесс кристаллизации, носит название **степени переохлаждения**.



На рис. показаны кривые охлаждения расплавленного металла.

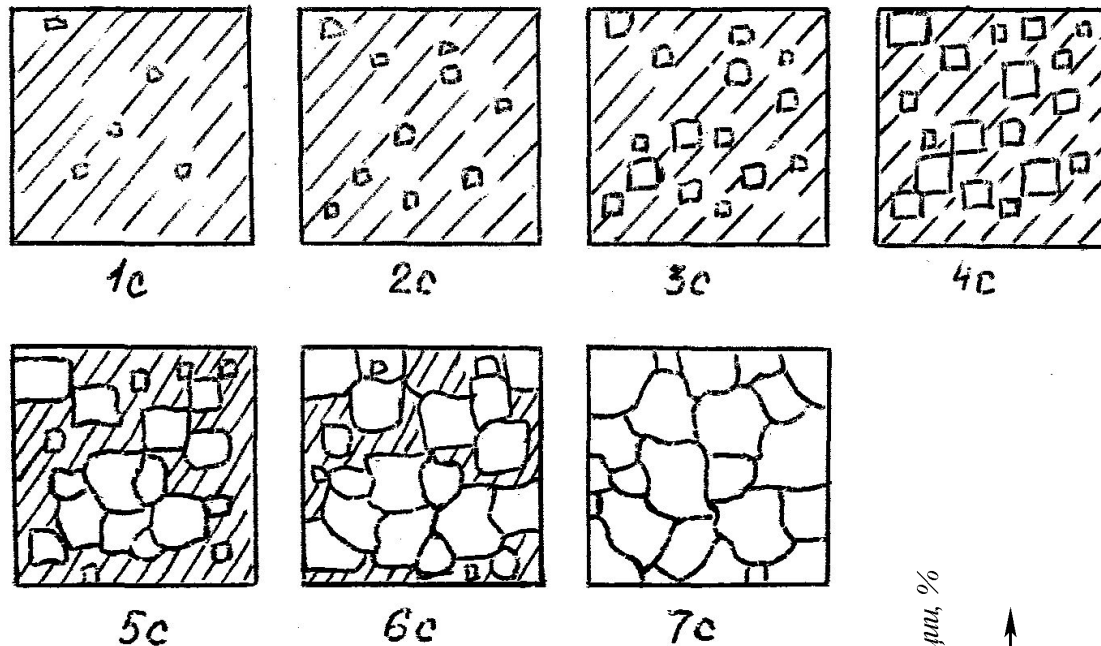
- Вследствие выделения теплоты кристаллизации при температуре плавления (затвердевания) получается горизонтальная площадка.** Дальнейшее понижение температуры будет возможно только после того, как затвердеет весь объем жидкого металла. Наличие горизонтальной площадки на кривой температура — время вызвано тем, что скрытая теплота кристаллизации компенсирует потери тепла в окружающую среду.
- В действительности в процессе кристаллизации происходит **переохлаждение** жидкого металла, т. е. металл остается жидким ниже температуры плавления $t_{пл}$. При достижении температуры t_k (температура переохлаждения) начинается процесс кристаллизации и в результате выделения скрытой теплоты кристаллизации температура повышается, приближаясь к температуре $t_{пл}$. Разность температур $t_{пл} - t_k = \Delta t$ характеризует степень переохлаждения, зависящую от природы металла и скорости охлаждения.
- С увеличением скорости охлаждения возрастает степень переохлаждения. Металлы в жидком состоянии мало склонны к переохлаждению, обычно ее величина не превышает 10—30°C.

Механизм процесса кристаллизации из расплава

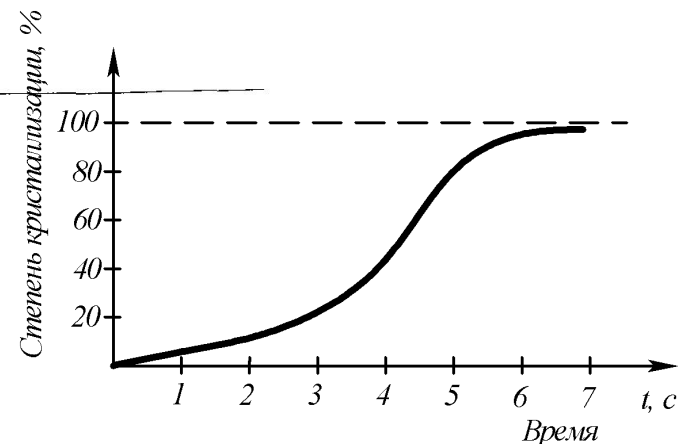
- В объеме жидкости начинают образовываться зародыши новой твердой фазы, которая термодинамически является более устойчивой, чем жидкая.
- Процесс кристаллизации состоит из двух элементарных процессов.
- Первый процесс заключается в зарождении мельчайших частиц кристаллов, которые называются *зародышами* или *центрами кристаллизации*.
- Второй процесс состоит в росте кристаллов из этих центров.

Схема процесса кристаллизации

Модель кристаллизации металла в первые 7 секунд охлаждения



Скорость всего процесса кристаллизации количественно определяется двумя величинами: скоростью зарождения центров кристаллизации и скоростью роста кристаллов



кинетическая кривая кристаллизации

- Размер образовавшихся кристаллов зависит от соотношения *скорости кристаллизации* (СК) и скорости зарождения *центров кристаллизации* (ЧЦ).

- Размер зерна определяется по формуле

$$N = k \sqrt{СК / ЧЦ},$$

где **N** – размер зерна;

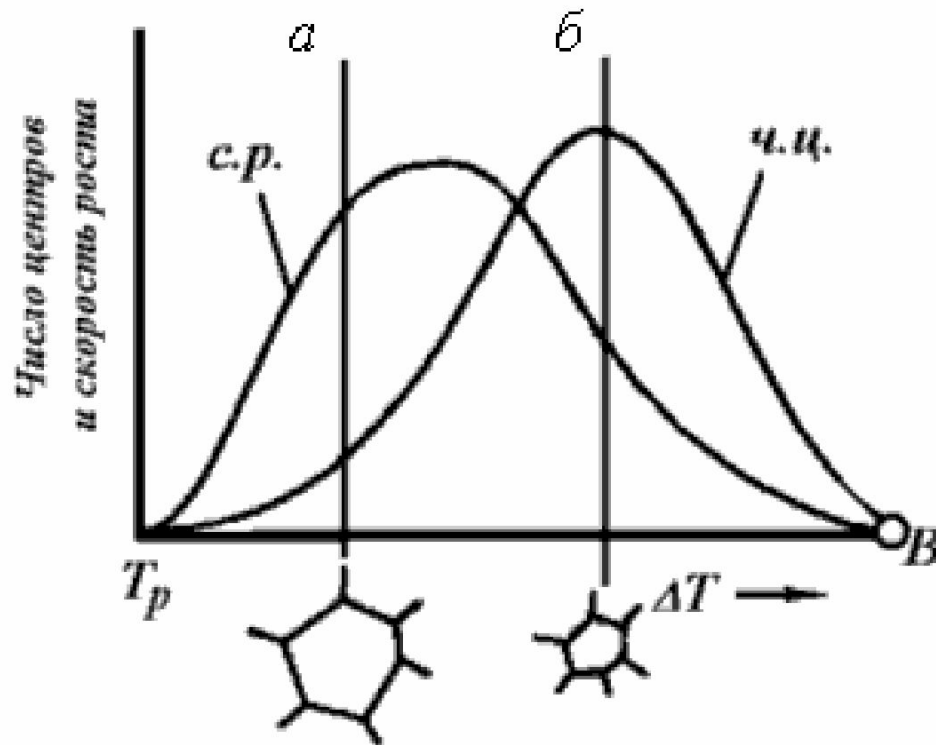
k - коэффициент пропорциональности;

СК – скорость кристаллизации;

ЧЦ – число центров кристаллизации

- Минимальный размер способного к росту зародыша называется *критическим* размером зародыша.

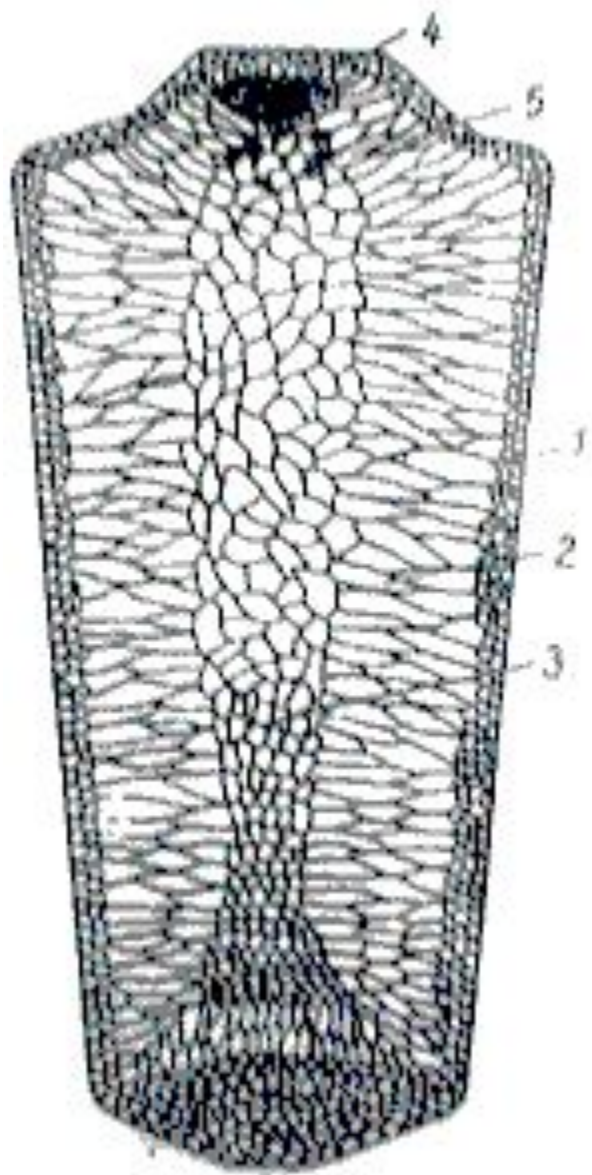
Скорость образования центров кристаллизации и скорость их роста зависят от степени переохлаждения.



С увеличением степени переохлаждения возрастает скорость образования центров кристаллизации и увеличивается скорость их роста, при определенной степени переохлаждения скорость достигает максимума.

При небольшой степени переохлаждения (линия a) скорость образования центров кристаллизации мала, а рост кристаллов происходит быстро, поэтому зерна получаются крупными.

При большей степени переохлаждения (линия b) значительно увеличивается скорость зарождения центров кристаллизации, а скорость их роста уменьшается, поэтому зерна получаются мелкими.



В слитке металла различают 3 зоны:

- 1) мягких кристаллов на поверхности, где имеет место высокая скорость охлаждения
- 2) столбчатых кристаллов, которые растут нормально к поверхности отвода теплоты
- 3) равноосных крупных кристаллов в центре слитка, где скорость охлаждения мала

Строение металлического слитка

- Кристаллизация корковой зоны идет в условиях максимального переохлаждения. Скорость кристаллизации определяется большим числом центров кристаллизации. Образуется мелкозернистая структура.
- Жидкий металл под корковой зоной находится в условиях меньшего переохлаждения. Число центров ограничено и процесс кристаллизации реализуется за счет их интенсивного роста до большого размера.
- Рост кристаллов во второй зоне имеет направленный характер. Они растут перпендикулярно стенкам изложницы, образуются древовидные кристаллы – дендриты. Растут дендриты с направлением, близким к направлению теплоотвода.

Условия получения мелкозернистой структуры

- При изготовлении слитков стремятся к получению мелкозернистой структуры. Оптимальными условиями для этого являются: максимальное число центров кристаллизации и малая скорость роста кристаллов.
- Размер зерен при кристаллизации зависит и от числа частичек нерастворимых примесей, которые играют роль готовых центров кристаллизации – оксиды, нитриды, сульфиды. Чем больше частичек, тем мельче зерна закристаллизовавшегося металла.
- Стенки изложниц имеют неровности, шероховатости, которые увеличивают скорость кристаллизации.

- Мелкозернистую структуру можно получить в результате **модифицирования**, когда в жидкие металлы добавляются посторонние вещества – **модификаторы**.
- По механизму воздействия модификаторы различают:
- Вещества не растворяющиеся в жидком металле – выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации.
- Поверхностно — активные вещества, которые растворяются в металле, и, осаждаясь на поверхности растущих кристаллов, препятствуют их росту.

Кристаллизация из растворов

- Выделение твердой фазы в виде кристаллов из насыщенных растворов, расплавов или паров имеет большое распространение при переработке различных твердых отходов.
- Кристаллизация из растворов основана на изменении растворимости твердых веществ.
- Равновесие кристалла с расплавом того же вещества возможно лишь при температуре плавления $T_{пл}$, а равновесие с раствором и паром - если последние **насыщены**.



- Под **растворимостью** понимается содержание растворенного вещества в растворе при состоянии насыщения, которое зависит от свойства растворенного вещества и растворителя, температуры, а также от наличия примесей. Для большинства твердых веществ растворимость увеличивается с повышением температуры.
- Раствор, содержащий максимальное количество растворенного вещества в данном количестве растворителя при определенной температуре, называется **насыщенным**.
- Если раствор содержит большее количество растворенного вещества, то он является **перенасыщенным**.
- Если же раствор содержит меньшее количество растворенного вещества, то он является **ненасыщенным**.

Механизм кристаллизации из раствора

- Образование кристаллов состоит из двух последовательных стадий:
 - 1) возникновение в пересыщенном растворе центров кристаллизации - зародышей кристаллов и
 - 2) рост кристаллов на базе этих зародышей.
- *Возникновение* зародышей может происходить при определенной температуре и при определенном пересыщении путем самопроизвольной кристаллизации. При этом оба процесса (образование зародышей и рост кристаллов) протекают одновременно.
- Мельчайшие кристаллы (зародыши) состоят из элементарных ячеек кристаллической решетки.
- Каждому размеру начального жизнеспособного кристалла соответствует определенная величина пересыщения: она тем больше, чем меньше зародыш.

- Вероятность образования зародышей возрастает с **повышением температуры** из-за влияния ее на свойства жидкости. Этому процессу способствуют и другие условия: механическая вибрация, содержание примесей, перемешивание, воздействие акустического и магнитного полей.
- **Ростом** кристаллов называют дальнейшее построение возникшей кристаллической решетки путем отложения молекул из пересыщенного раствора на поверхность зародыша с последующим включением структурных частиц растворенного вещества в кристаллическую решетку.
- Рост кристаллов происходит в результате основного процесса кристаллизации - **диффузии вещества из основной массы раствора к поверхности растущего кристалла.**

- **Размер получаемых кристаллов зависит от соотношения между скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов.**
- *Если скорость образования зародышей больше скорости их роста, образуется множество мелких кристаллов.*
- **Быстрое охлаждение, перемешивание раствора, высокая температура способствуют процессу образования зародышей и получению мелких кристаллов.**
- **Медленное охлаждение, неподвижность раствора, низкая температура способствуют процессу роста и получению крупных кристаллов.**
- Некоторые примеси увеличивают скорость кристаллизации, другие уменьшают.
- Кристаллизация может быть ускорена внесением затравки мелких частиц кристаллизующегося вещества, которые и являются зародышами кристаллов.