

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

материаловедение

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

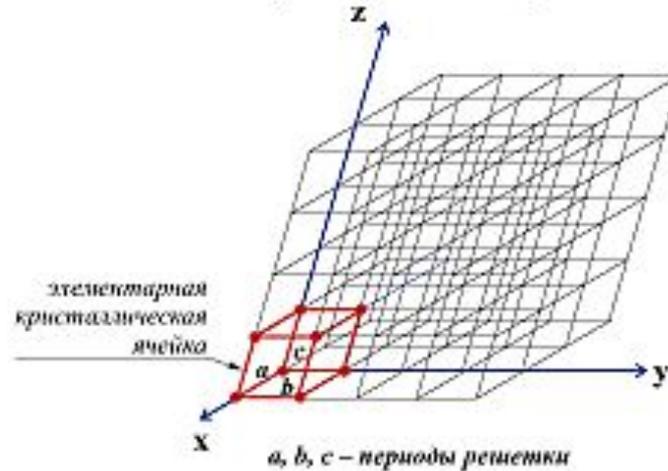
- В чистом виде в природе встречаются химически устойчивые элементы (Pt, Au, Ag, Hg, Cu).
- Из 119 открытых элементов 22 являются неметаллами.
- Характерными свойствами металлов являются:
 - 1. высокая пластичность
 - 2. высокая теплопроводность
 - 3. высокая электропроводность
 - 4. положительный температурный коэффициент электрического сопротивления
 - 5. хорошая отражательная способность
 - 6. термоэлектронная эмиссия
 - 7. кристаллическое строение в твердом состоянии

- В отличие от аморфных тел атомы металлов в кристалле занимают строго определенные пространственные положения, характеризующиеся периодической повторяемостью в трех измерениях.
- Расстояния между отдельными плоскостями ячейки являются **параметрами** элементарной кристаллической решетки.
- Элементарные ячейки у различных металлов существенно отличаются величиной параметров, которые соразмерны нескольким ангстремам ($\text{Å} = 10^{-8}$ см), а также характером упаковки атома.
- Форма кристаллической решетки соответствует определенному уровню свободной энергии атомов.

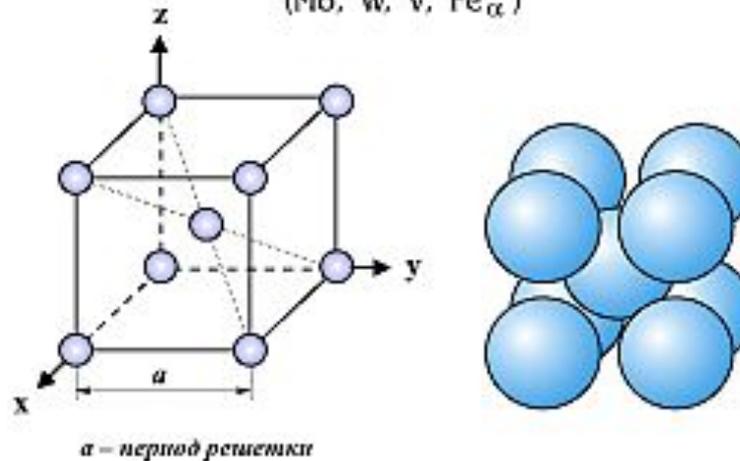
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Кристаллические решетки металлов

Схема кристаллической решетки

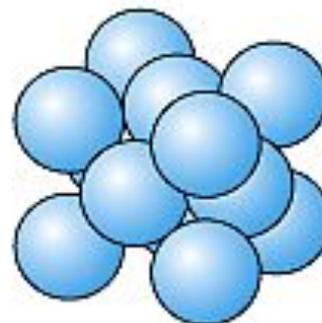
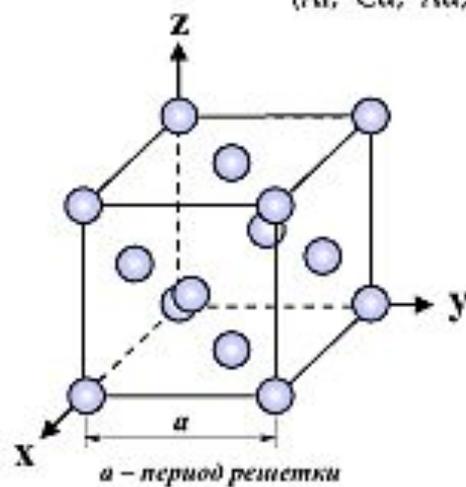


Решетка объемноцентрированная кубическая (ОЦК)
(Mo, W, V, Fe $_{\alpha}$)

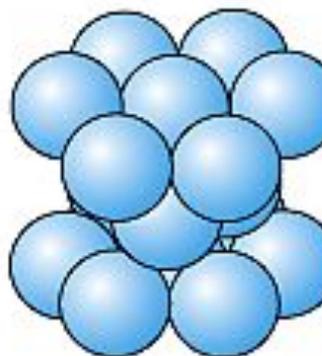
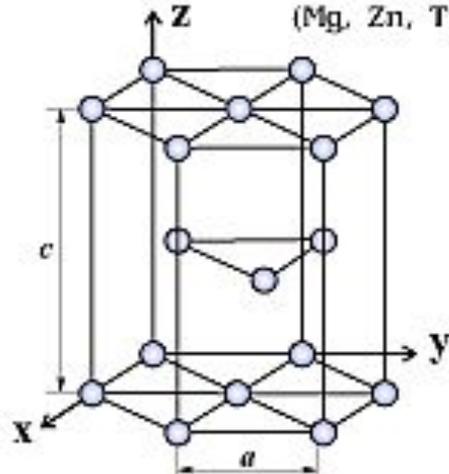


Кристаллические решетки металлов

Решетка гранецентрированная кубическая (ГЦК)
(Al, Cu, Au, Ag, Fe γ)



Решетка гексагональная плотноупакованная (ГП)
(Mg, Zn, Ti α , Cd)



- ▣ **Аллотропия** металлов (или **полиморфизм**) — их свойство перестраивать решетку при определенных температурах в процессе нагревания или охлаждения. Аллотропию обнаруживают все элементы, меняющие валентность при изменении температуры, например железо, марганец, никель, олово и др. Каждое аллотропическое превращение происходит при определенной температуре. Например, одно из превращений железа происходит при температуре 911°C , ниже которой атомы составляют решетку центрированного куба, а выше - решетку гранецентрированного куба.
- ▣ Структура, имеющая ту или иную решетку, называется аллотропической формой или модификацией.

- Принято обозначать полиморфную модификацию, устойчивую при более низкой температуре, индексом α , при более высокой температуре β , затем γ и т.д.
- Температура превращения одной кристаллической модификации в другую называется температурой полиморфного превращения. При этом меняются свойства, в частности плотность, объем вещества.
- На явлении полиморфизма основана термическая обработка.

Таблица 2.1. Типы кристаллических решеток важнейших металлов с одним типом решетки

Металлы	Тип решетки
Ag, Au, Pt, Cu, Al, Pb, Ni	ГЦК
Na, K, V, Nb, Cr, Mo, W	ОЦК
Be, Mg, Zn, Cd	ГПУ

Таблица 2.2. Типы кристаллических решеток важнейших металлов с полиморфным превращением

Металл	Тип решетки	Аллотропическая форма	Диапазон температур существования данной модификации, °С
Fe	ОЦК	α	До 911
	ГЦК	γ	911 ... 1 392
	ОЦК	δ	1 392 ... 1 536
Co	ГПУ	α	До 477
	ГЦК	β	477 ... 1 430
Sn	Алмазная	α	До 13
	Тетрагональная объемно-центрированная	β	13 ... 232
Mn	Кубическая сложная многоатомная	α	До 700
	Кубическая сложная многоатомная	β	700 ... 1 079
	Тетрагональная гранецентрированная	γ	1 079 ... 1 143
	ОЦК	δ	1 143 ... 1 244
Zr	ГПУ	α	До 862
	ОЦК	β	862 ... 1 852
Ti	ГПУ	α	До 882
	ОЦК	β	882 ... 1 668
U	Ромбическая	α	До 663
	Тетрагональная объемно-центрированная	β	663 ... 764
	ОЦК	γ	764 ... 1 130

Таблица 2.2. Типы кристаллических решеток важнейших металлов с полиморфным превращением

Металл	Тип решетки	Аллотропическая форма	Диапазон температур существования данной модификации, °С
Fe	ОЦК	α	До 911
	ГЦК	γ	911 ... 1 392
	ОЦК	δ	1 392 ... 1 536
Co	ГПУ	α	До 477
	ГЦК	β	477 ... 1 430
Sn	Алмазная	α	До 13
	Тетрагональная объемно-центрированная	β	13 ... 232
Mn	Кубическая сложная многоатомная	α	До 700
	Кубическая сложная многоатомная	β	700 ... 1 079
	Тетрагональная гранецентрированная	γ	1 079 ... 1 143
	ОЦК	δ	1 143 ... 1 244
Zr	ГПУ	α	До 862
	ОЦК	β	862 ... 1 852
Ti	ГПУ	α	До 882
	ОЦК	β	882 ... 1 668
U	Ромбическая	α	До 663
	Тетрагональная объемно-центрированная	β	663 ... 764
	ОЦК	γ	764 ... 1 130

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ МЕТАЛЛОВ

ТАБЛИЦА 1

Тип решетки	Металлы, имеющие такое кристаллическое строение
Кубическая объемноцентрированная	Хром, вольфрам, молибден, железо (до 910° И от 1400 до 1539°С), титан (при температурах свыше 882°С)
Кубическая гранецентрированная	Алюминий, медь, никель, свинец, золото, серебро, железо (при 910—1400°С)
Гексагональная	Цинк, магний, бериллий, титан (до 882°С)

У железа таких критических точек четыре. Соответствующие им аллотропические формы железа называются *альфа-железом*, *бета-железом* (*альфа-железо немагнитное*), *гамма-железом* и *дельта-железом*.

2) При комнатной температуре чистое железо — мягкий пластичный металл (см. табл. 2) (предел прочности его 170—

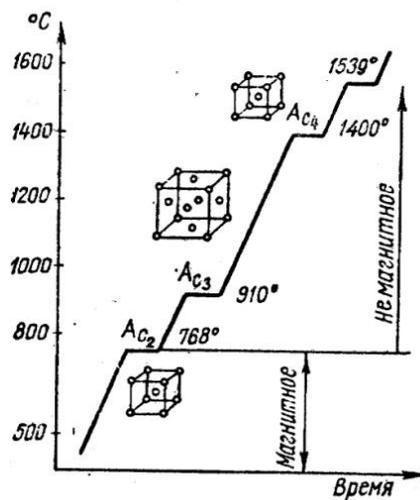


Рис. 29. Критические точки железа.

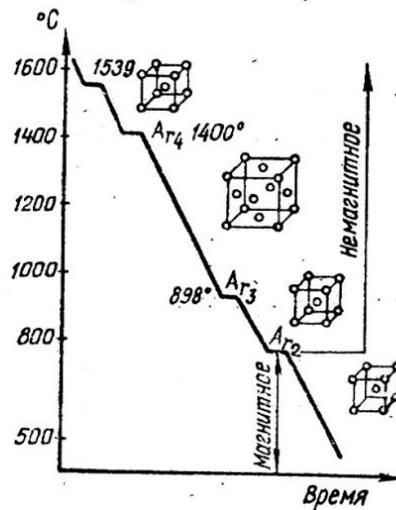


Рис. 30. Кривая охлаждения железа

210 МН/м² (17—21 кгс/мм²), твердость НВ50). Относительное удлинение 45—55%. Оно имеет кристаллическую решетку объемноцентрированного куба (см. 1.4) и называется *альфа-железом*. Альфа-железо магнитно.

3) В процессе *нагрева* при 768° С — критическая точка A_{c2} (рис. 29) — альфа-железо превращается в *немагнитное альфа-железо*. Это превращение связано с потерей железом магнитных свойств.

При температуре 910° С — критическая точка A_{c3} — происходит перекристаллизация: образуется *гамма-железо*, имеющее решетку гранецентрированного куба.

В результате дальнейшего нагрева в критической точке A_{c4} (температура 1400° С) гамма-железо превращается в *дельта-железо* с кристаллической решеткой объемноцентрированного куба. Температура 1539° С является точкой плавления чистого железа.

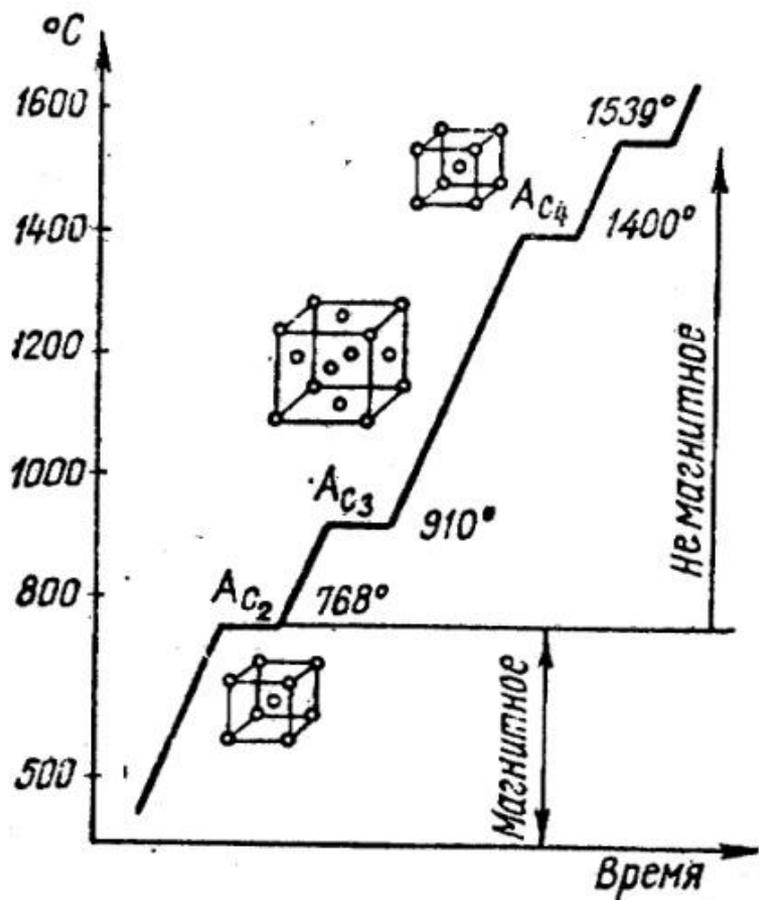


Рис. 29. Критические точки железа.

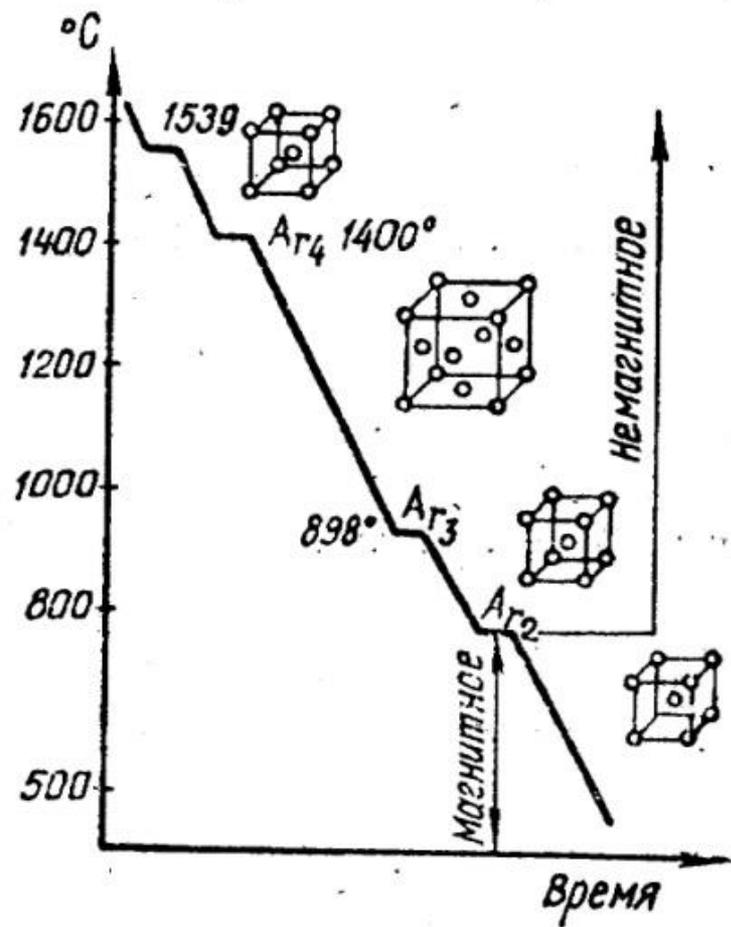
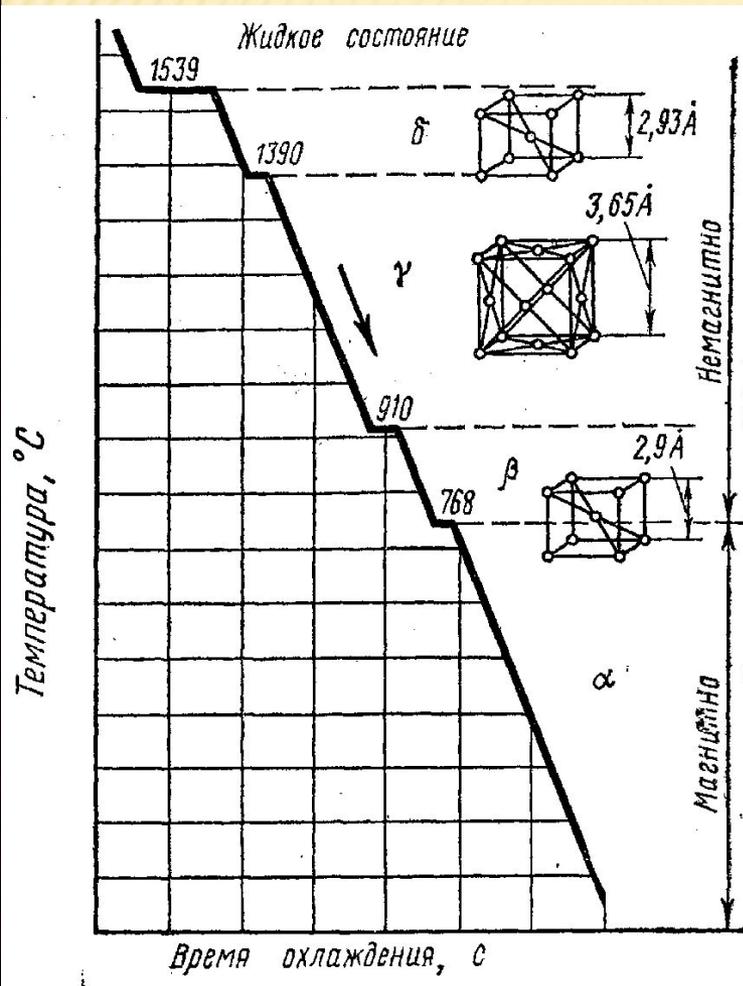


Рис. 30. Кривая охлаждения железа

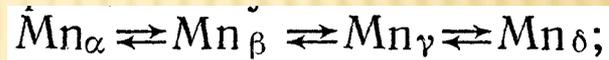


Полиморфные превращения наблюдаются у многих металлов и могут быть обратимыми в зависимости от изменения температуры и давления в пределах твердого состояния. Например, известны полиморфные превращения у

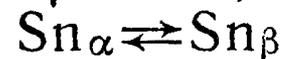
железа



марганца;



олова



и т. д.

Полиморфные превращения сопровождаются изменением в твердом состоянии структуры металлов и сплавов, при этом изменяются их механические, физические и химические свойства. Такое явление широко используется в технике, например при термической обработке металлов и сплавов.

-
- Аморфные материалы изотропны – их свойства в разных направлениях одинаковы.
 - Из-за неодинаковой плотности атомов в разных направлениях кристалла наблюдаются разные свойства – ***анизотропия*** (характерна для одиночных кристаллов).
 - Поликристаллическое тело характерно **квазиизотропностью**.

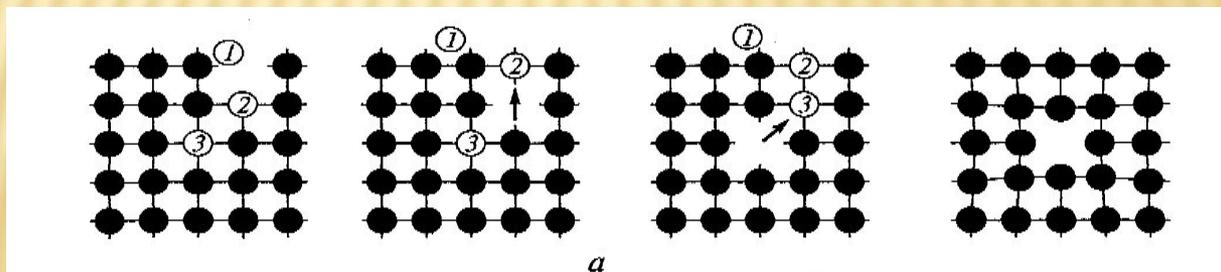
ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

-
- Реальный кристалл отличается от идеального. Он имеет структурные несовершенства (дефекты): точечные, линейные и поверхностные.

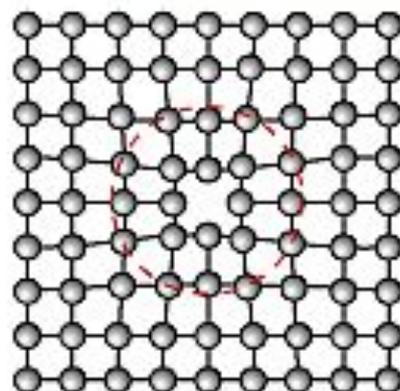
-
- Точечными дефектами являются пустые узлы или вакансии и межузельные атомы; количество этих дефектов возрастает с повышением температуры.

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

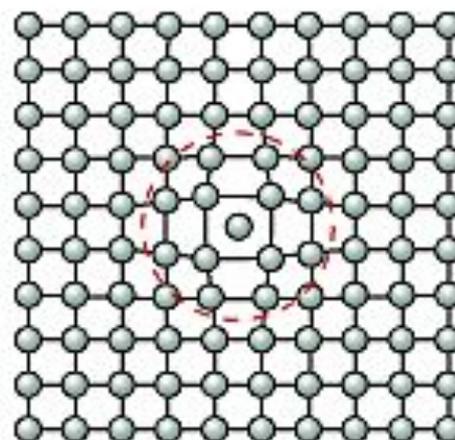
- Вокруг узлов решетки (точек равновесия) атомы совершают колебательные движения. Чем выше температура тела, тем больше энергия атомов и больше амплитуда их колебаний. Отдельные атомы реального тела всегда имеют энергию, а следовательно, и амплитуду колебаний выше средней. Эти атомы могут перемещаться между узлами решетки. Допустим, это атом **1** (рис. 1, **a**). Вышедший из узла атом называется дислоцированным. Место, где находился атом **1** (**вакансия**), не остается свободным, его занимает атом из более глубоких слоев — тела их можно зафиксировать (так называемые закалочные вакансии). Вакансии могут образовываться в результате пластической деформации, рекристаллизации и т.д.



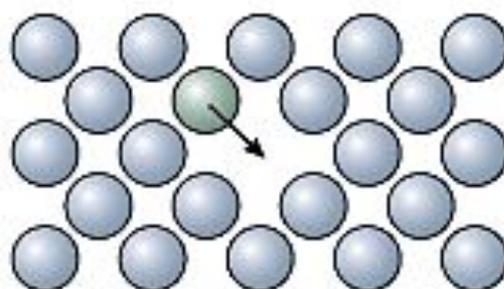
Точечные дефекты кристаллической решетки



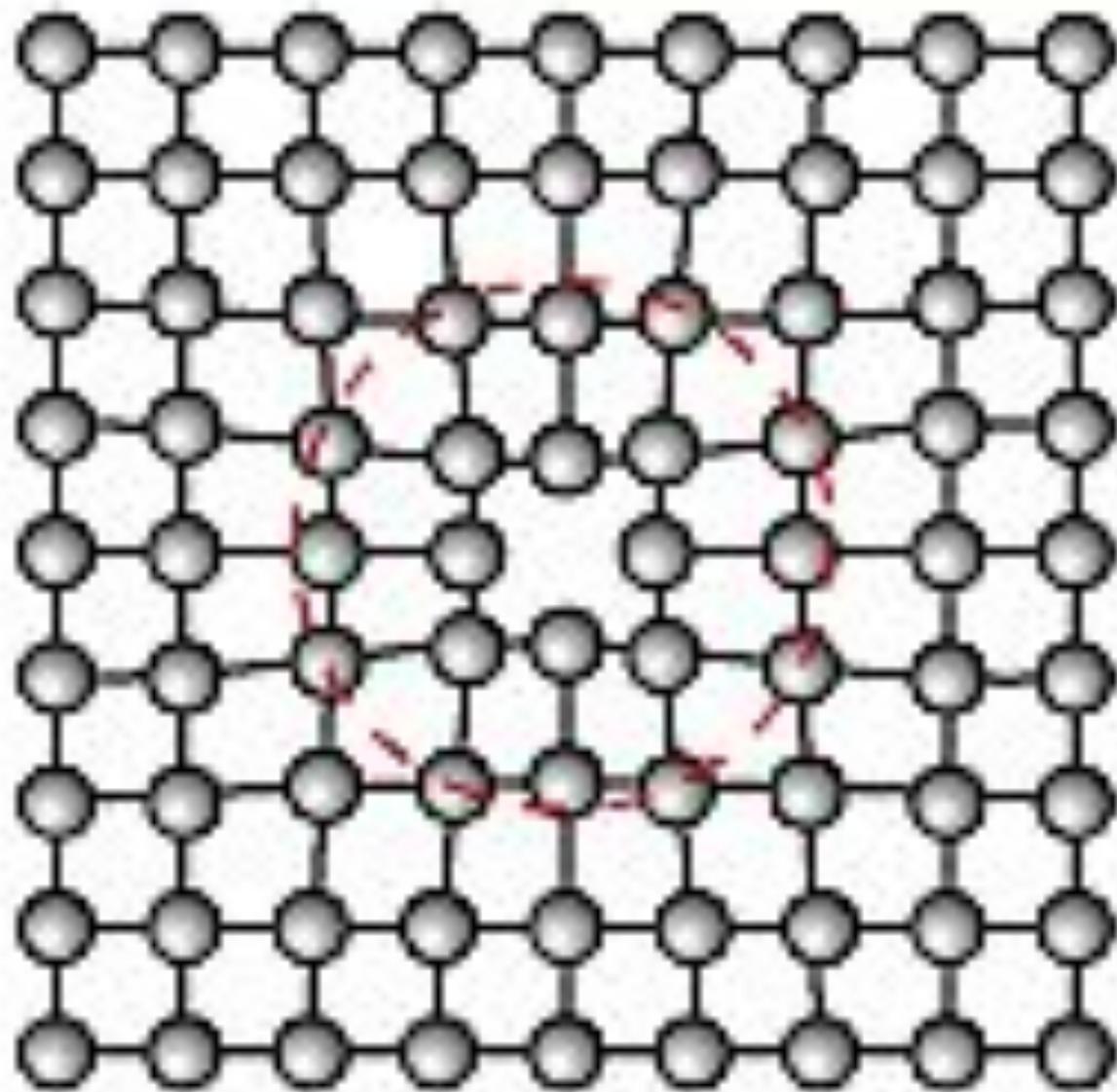
Вакансия - это узел кристаллической решетки, занятый атомом.

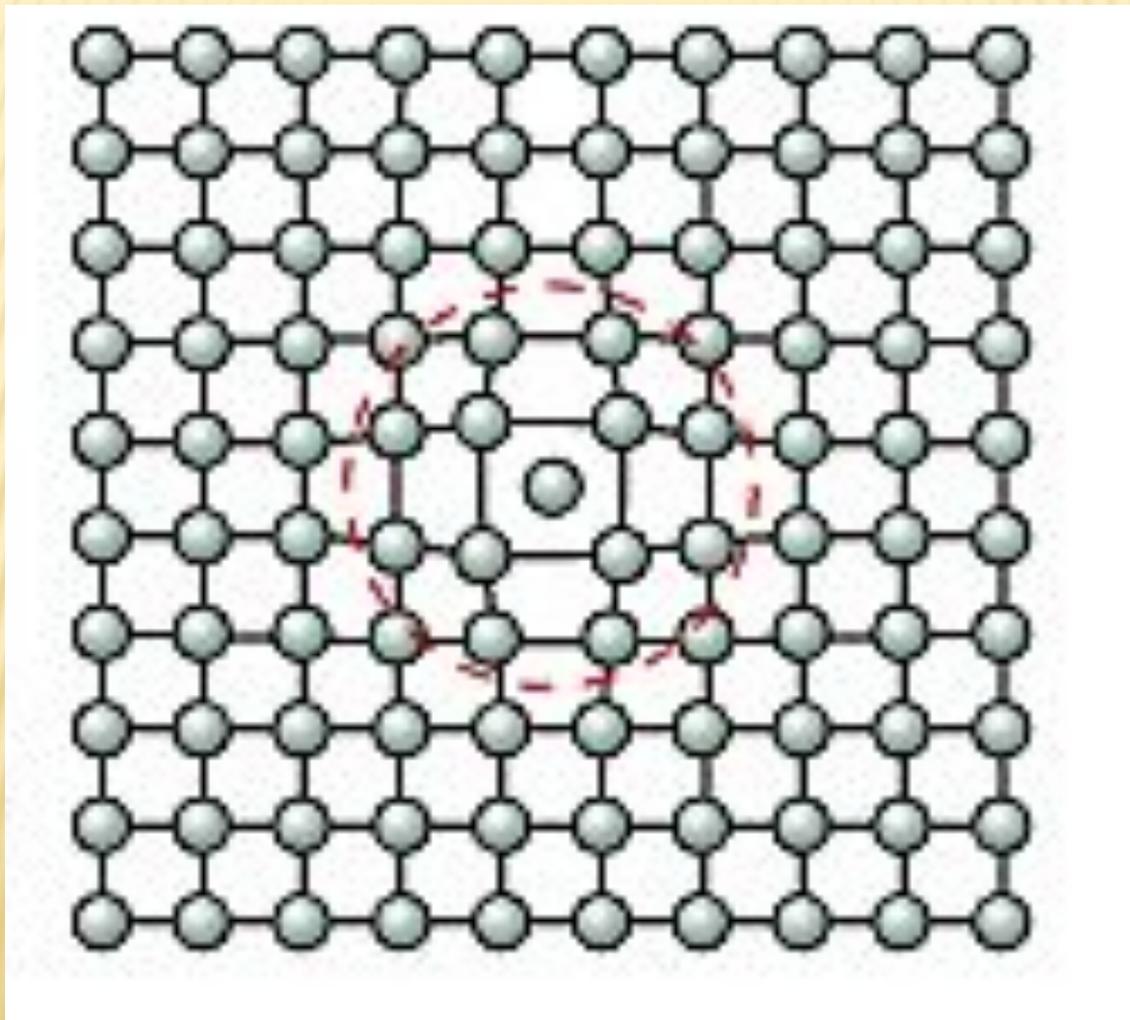


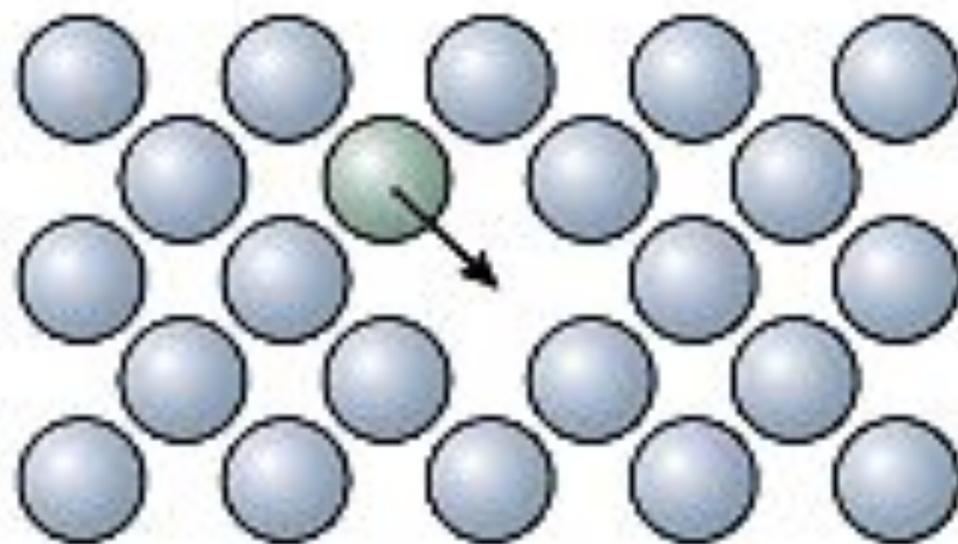
Межузельный атом - это атом, расположенный в межузельном пространстве кристаллической решетки.



В металлах диффузия преимущественно осуществляется вакансионным механизмом, при котором перемещающийся атом в своем движении меняет местами с вакансией



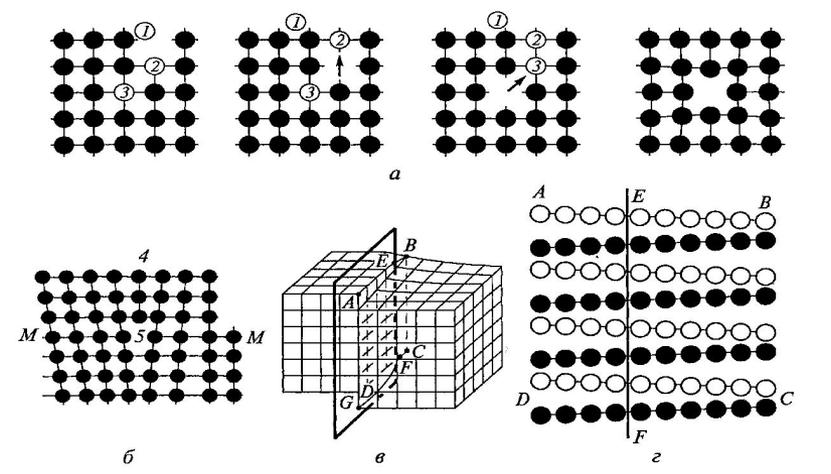




В металлах диффузия преимущественно осуществляется вакансионным механизмом, при котором перемещающийся атом в своем движении меняет места с вакансией

-
- Важнейшими линейными дефектами являются дислокации (краевые и винтовые), представляющие как бы сдвиг части кристаллической решетки.
 - Дислокации характеризуются большой протяженностью в одном направлении и малой в другом.

ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ



- Сдвинем часть идеального кристалла на одно межатомное расстояние, например влево (рис. 1, **б**). В верхних рядах кристалла оказалось на один атом больше, чем в нижних. Появилась лишняя плоскость **4—5** (экстраплоскость) в верхней части кристалла. Линия, перпендикулярная направлению сдвига кристалла, является краем экстраплоскости. Она называется **линейной дислокацией** и может достигать многих тысяч межатомных расстояний.
- Происхождение **винтовой дислокации** сложнее. Разрежем кристалл плоскостью **G** (рис. 1, **в**) и часть его сдвинем вверх на одно межатомное расстояние. Горизонтальные атомные плоскости изогнутся, и край каждой плоскости сомкнётся с краем ближайшей соседней плоскости. Расположение атомов в сдвинутой (**AB**) и в несдвинутой части (**CD**) даст винтовую линию.
- На рис. 1, г белыми кружками обозначены атомы сдвинутой части, черными — несдвинутой. Линия **EF** представляет собой так называемую винтовую дислокацию, при наличии которой кристалл как бы состоит из закрученных по винту кристаллографических плоскостей.
- Дислокации легко подвижны, так как в зоне дислокаций решетка упруго искажена, атомы смещены относительно равновесного положения и стремятся вернуться в него.

Краевая дислокация

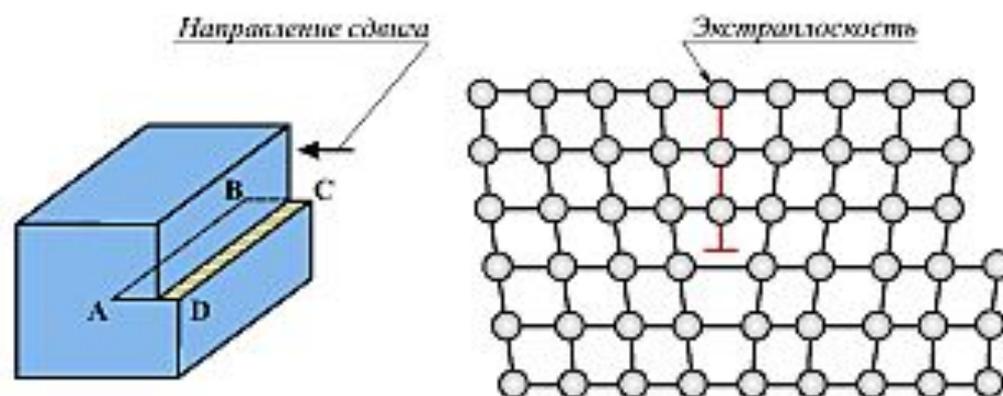
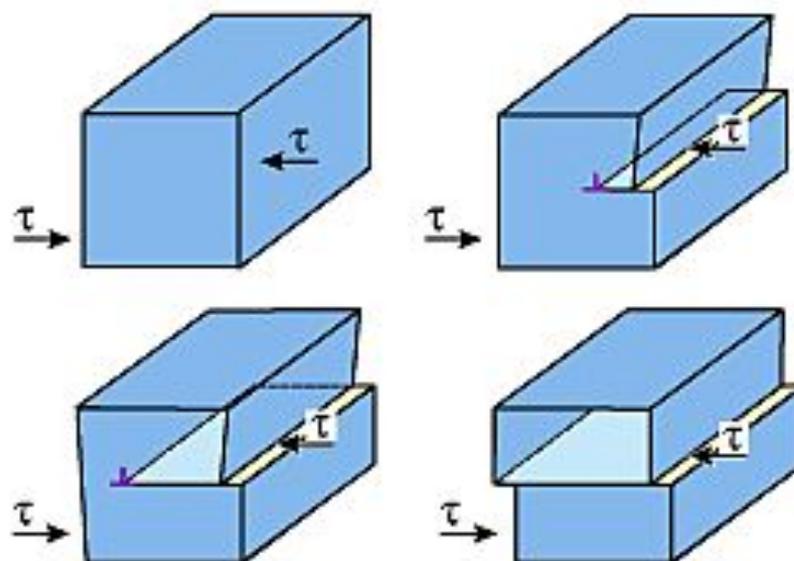


Схема движения краевой дислокации



Винтовая дислокация

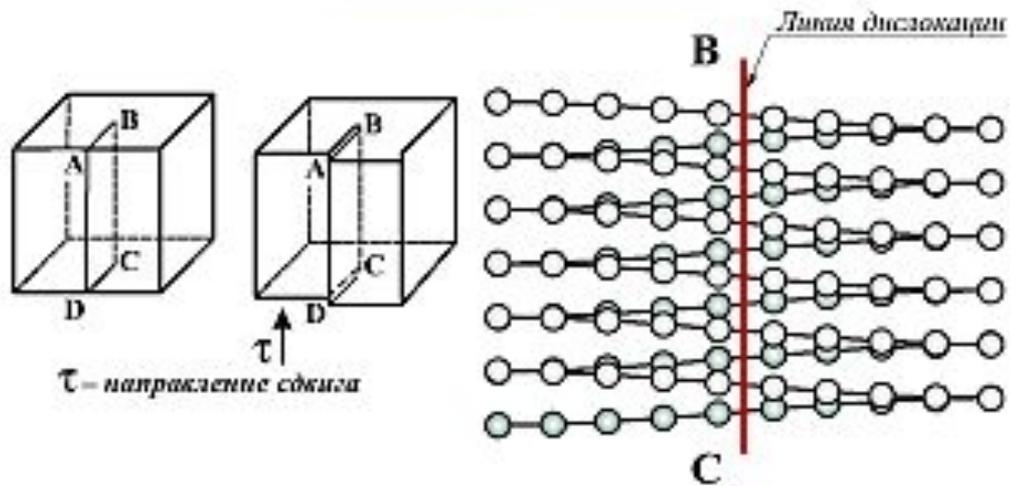
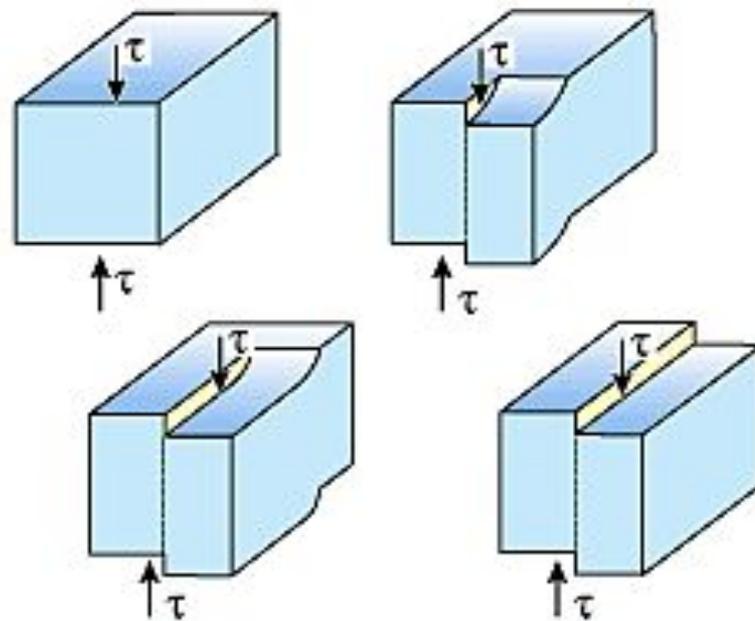


Схема движения винтовой дислокации



ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ

- Реальное тело имеет поликристаллическое строение (состоит из множества кристаллов, соприкасающихся между собой). Отдельные кристаллы получили название «зерно». Поверхностные дефекты образуются на границах зерен (рис. 2, **а**), которые обычно представляют собой переходную область шириной 3 — 4 межатомных расстояний.
- В этой области решетка одного кристалла переходит в решетку другого, имеющего иную кристаллографическую ориентацию. Зерна повернуты друг относительно друга на небольшие углы, и по границам скапливаются дислокации (рис. 2, **б**), примеси и различные посторонние включения. Поэтому на границах зерен атомы расположены несколько иначе, чем в объеме зерна. В результате реальный металл имеет сложную дислокационную структуру, называемую мозаичной, или блочной (рис. 2, **в**), которая определяет его свойства. Под влиянием внешних факторов (например, механические нагрузки, тепловое воздействие) меняется количество и плотность дефектов, меняются и свойства металла.

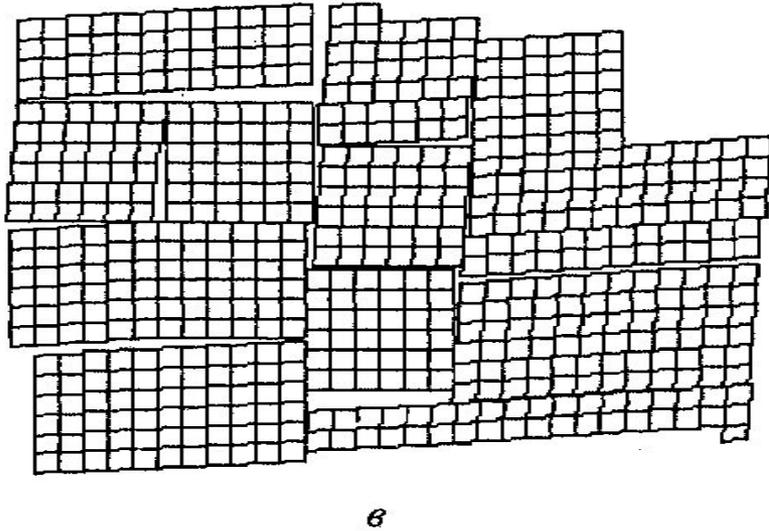
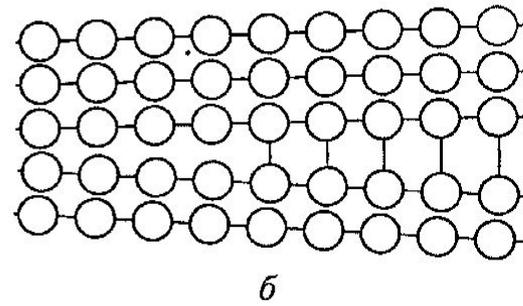
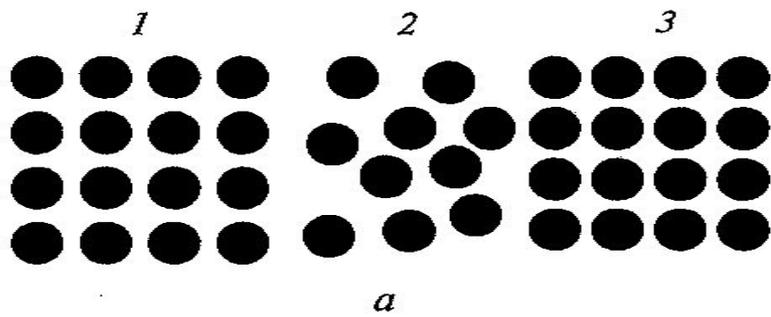
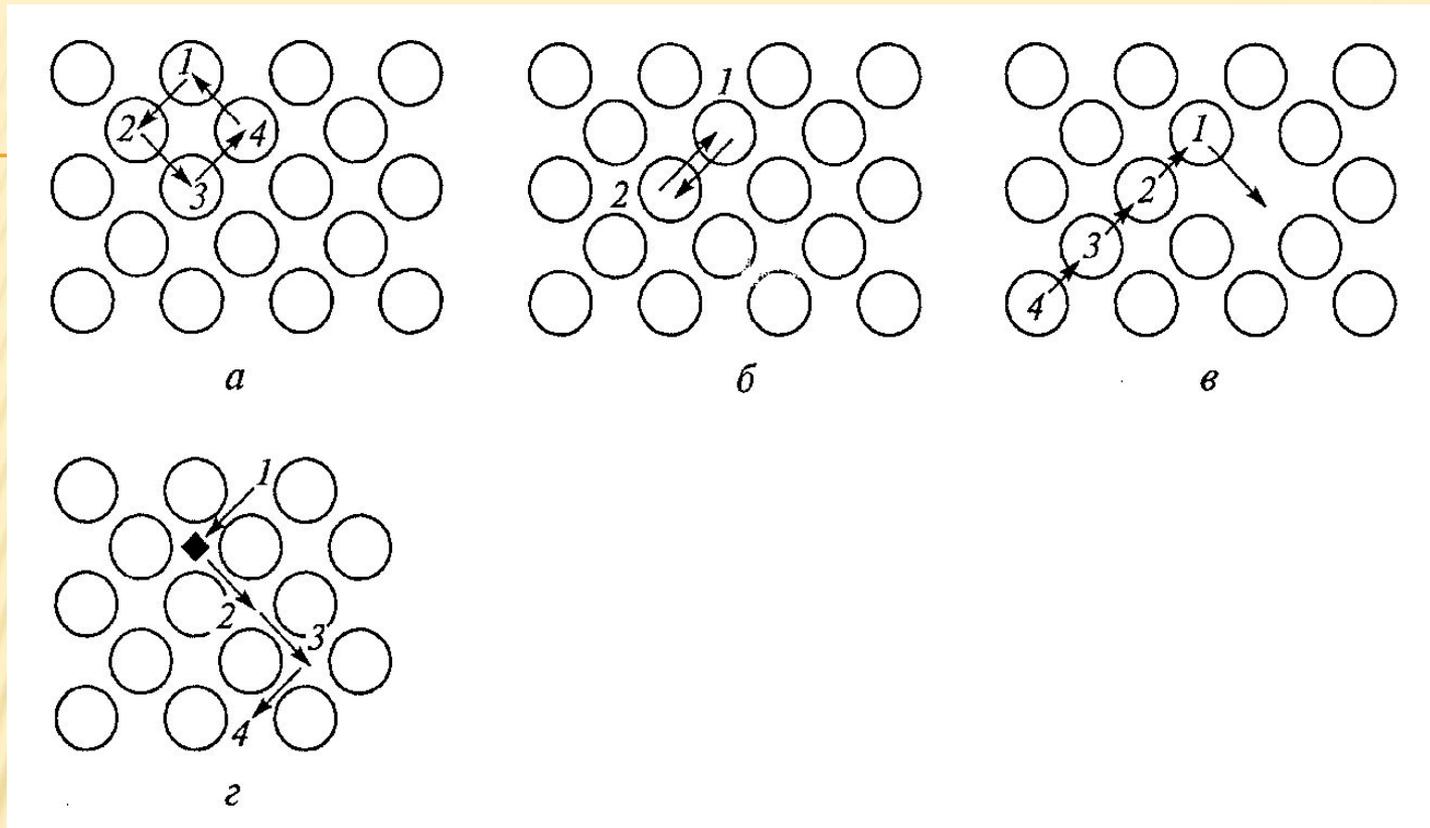


РИС. 1.3. СХЕМЫ СТРОЕНИЯ ГРАНИЦ И БЛОЧНОЙ (МОЗАИЧНОЙ) СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ:
 А — СХЕМА РАЗМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В ОБЛАСТИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН МЕТАЛЛА: 1 — ЗЕРНО 1; 2 — ГРАНИЦА; 3 — ЗЕРНО 2; Б — МАЛОУГЛОВАЯ ГРАНИЦА; В — БЛОЧНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

ДИФФУЗИЯ

- ❑ Наличие вакансий определяет возможность перемещения атомов в кристаллическом теле на расстояния, превышающие межатомные для данного металла (диффузия). Перемещение атомов, не связанных с изменением концентрации в отдельных объемах, называется самодиффузией. Диффузия, связанная с изменением концентрации, называется гетеродиффузией. Она происходит в сплавах с повышенным содержанием примесей.

- При циклической диффузии (рис. 3, *а*) совместно перемещаются группы атомов (атомы 1—4). Такая диффузия не требует больших затрат энергии, но маловероятна. При обменном механизме диффузии (рис. 3, *б*) атомы меняются местами (атомы 1 и 2). При вакансионной диффузии (рис. 3, *в*) происходит замещение вакансий. Этот механизм приводит к перемещению точечных дефектов в глубь поликристалла. При межузельной диффузии (рис. 3, *г*) атомы примесей, имеющие малый атомный радиус (черный квадрат), перемещаются в межузельном пространстве.
- Скорость диффузии зависит от энергии атомов, т. е. от степени нагрева тела. Наиболее легко диффузия протекает по границам и



- Рис. 3. Перемещение атомов в кристаллической решетке металлов:
- а — циклическая диффузия; б — обменный механизм диффузии; в — вакансионная диффузия; г — межузельная диффузия; 1, 2, 3, 4 — перемещающиеся атомы

-
- Дефекты кристаллов оказывают существенное влияние на механические, физические, химические и технологические свойства металлов.

-
- В отдельных кристаллах свойства различны в разных направлениях. Если взять большой кристалл, вырезать из него несколько одинаковых по размеру, но различно ориентированных образцов, и испытать их свойства, то иногда наблюдается значительная разница в свойствах отдельных образцов. Это свойство кристаллов называют анизотропностью. Анизотропность кристаллов объясняется особенностями расположения атомов в пространстве.
 - Аморфные тела изотропны, т. е. все эти свойства одинаковы во всех направлениях. Излом аморфного тела всегда имеет неправильную, искривленную, так называемую раковистую, поверхность.

-
- Металлы, затвердевшие в обычных условиях, состоят не из одного кристалла, а из множества отдельных кристаллитов, различно ориентированных друг к другу, поэтому свойства литого металла приблизительно одинаковы во всех направлениях; это явление называют квазиизотропностью (кажущейся изотропностью).

Границы зерен

Схема поликристаллического тела

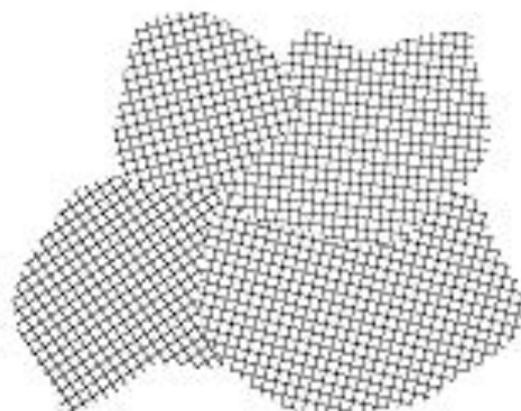
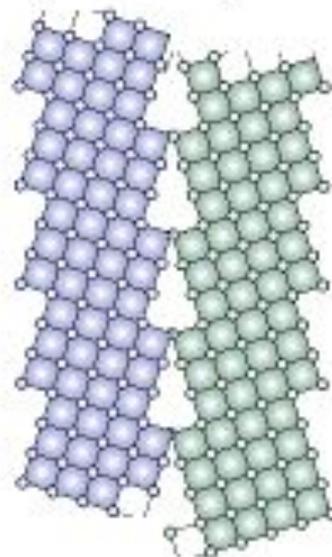


Схема строения границы зерна



Микроструктура железа

Зерно



x 150

Дислокации внутри зерна



x 15000

ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

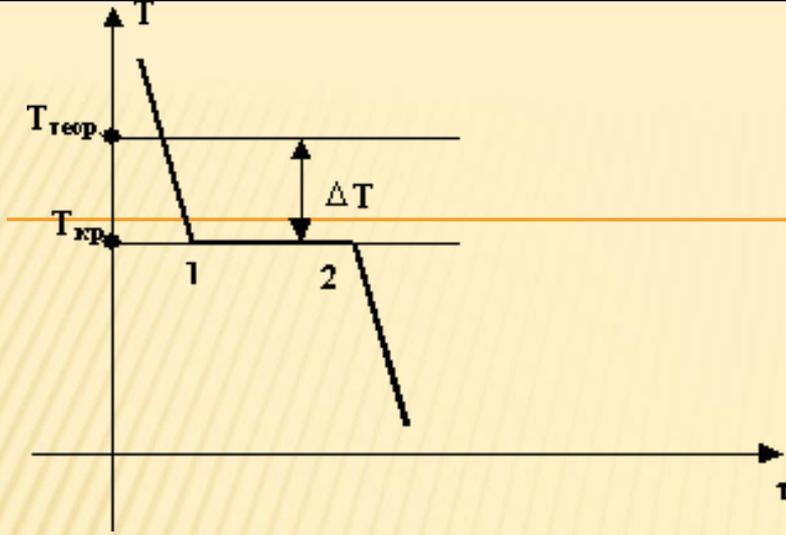
- Любое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном. Возможен переход из одного состояния в другое, если новое состояние в новых условиях является более устойчивым, обладает меньшим запасом энергии.
- Кристаллизацией металлов называется образование кристаллов в металлах (и сплавах) при переходе из жидкого состояния в твердое (**первичная кристаллизация**).
- К **вторичной кристаллизации** относят превращения в затвердевшем металле при его остывании. Сюда относятся перекристаллизация из одной модификации в другую (полиморфные превращения), распад твердых растворов, распад (а также образование) химических соединений.

-
- Температура, соответствующая какому-либо превращению в металле, называется критической точкой.
 - Переход из жидкого состояния в твердое при охлаждении сопровождается образованием кристаллической решетки, т. е. *кристаллизацией*. Чтобы вызвать кристаллизацию, жидкий металл нужно переохладить несколько **ниже** температуры плавления.

- Охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации называется *переохлаждением*, которое характеризуется *степенью переохлаждения* (ΔT):

$$\Delta T = T_{\text{теор}} - T_{\text{фр}}.$$

- *Степень переохлаждения зависит от природы металла, от степени его загрязненности (чем чище металл, тем больше степень переохлаждения), от скорости охлаждения (чем выше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения).*
- При нагреве всех кристаллических тел наблюдается четкая граница перехода из твердого состояния в жидкое. Такая же граница существует при переходе из жидкого состояния в твердое.



Кривая охлаждения чистого металла

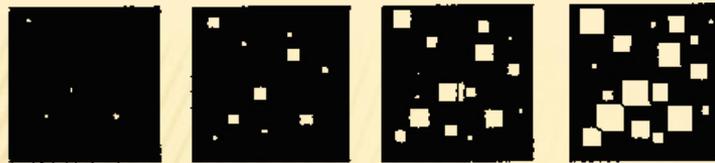
$T_{теор}$ – теоретическая температура кристаллизации;

$T_{кр}$ – фактическая температура кристаллизации.

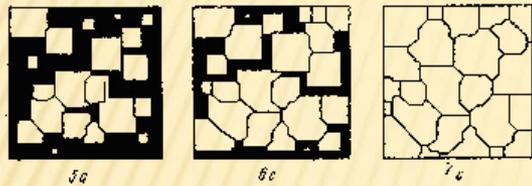
$$\Delta T = T_{теор} - T_{кр}.$$

Процесс кристаллизации чистого металла:

- До точки 1 охлаждается металл в жидком состоянии, процесс сопровождается плавным понижением температуры. На участке 1 – 2 идет процесс кристаллизации, сопровождающийся выделением тепла, которое называется скрытой теплотой кристаллизации. Оно компенсирует рассеивание теплоты в пространство, и поэтому температура остается постоянной. После окончания кристаллизации в точке 2 температура снова начинает снижаться, металл охлаждается в твердом состоянии.



□ Модель процесса кристаллизации



- При затвердевании и при аллотропическом превращении и металле вначале возникают зародыши кристалла (центры кристаллизации), вокруг которых группируются атомы, образуя соответствующую кристаллическую решетку. Центрами кристаллизации могут служить неметаллические включения.
- Таким образом, процесс кристаллизации складывается из двух этапов: **образования центров кристаллизации и роста кристаллов.**
- У каждого из возникающих кристаллов кристаллографические плоскости ориентированы случайно, кроме того, при первичной кристаллизации кристаллы могут поворачиваться, так как они окружены жидкостью. Смежные кристаллы растут навстречу друг другу и точки их соприкосновения определяют границы зерен.
- Центры кристаллизации образуются в исходной фазе независимо друг от друга в случайных местах. Сначала кристаллы имеют правильную форму, но по мере столкновения и срастания с другими кристаллами форма нарушается. Рост продолжается в направлениях, где есть свободный доступ питающей среды. После окончания кристаллизации имеем поликристаллическое тело.

Кристаллизация металлов

Кривые охлаждения при кристаллизации

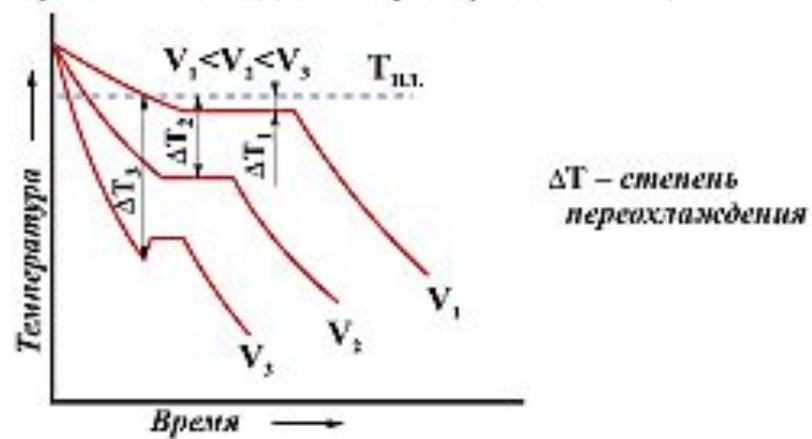
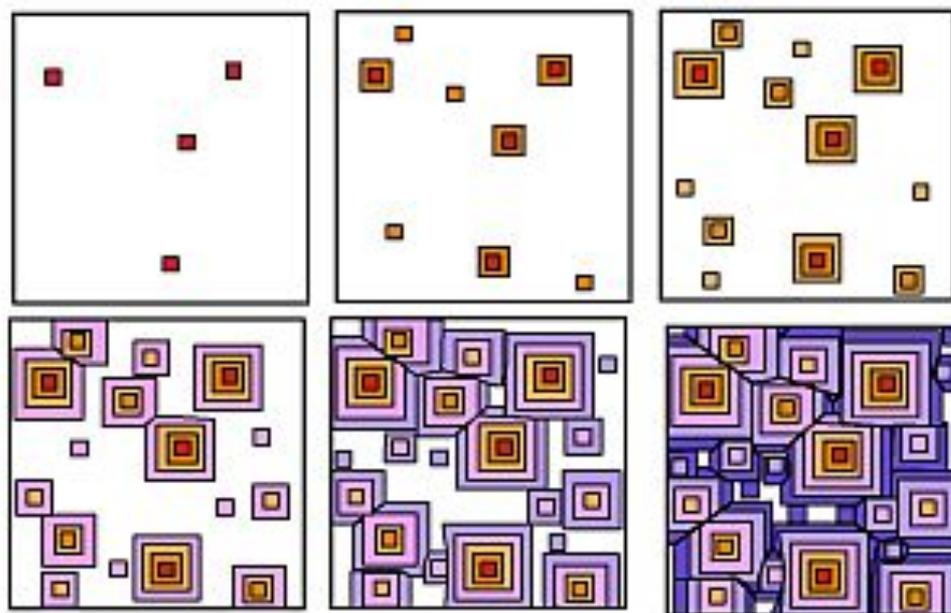


Схема процесса кристаллизации



УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ

МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ.

- Размеры образовавшихся кристаллов зависят от соотношения числа образовавшихся центров кристаллизации и скорости роста кристаллов при температуре кристаллизации.
- 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 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.

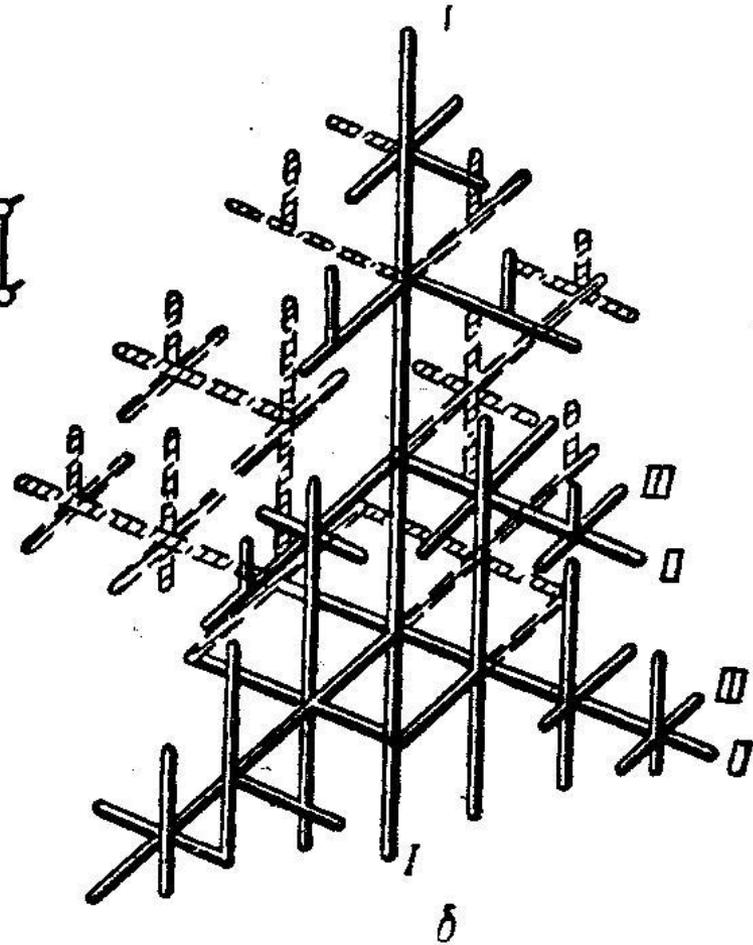
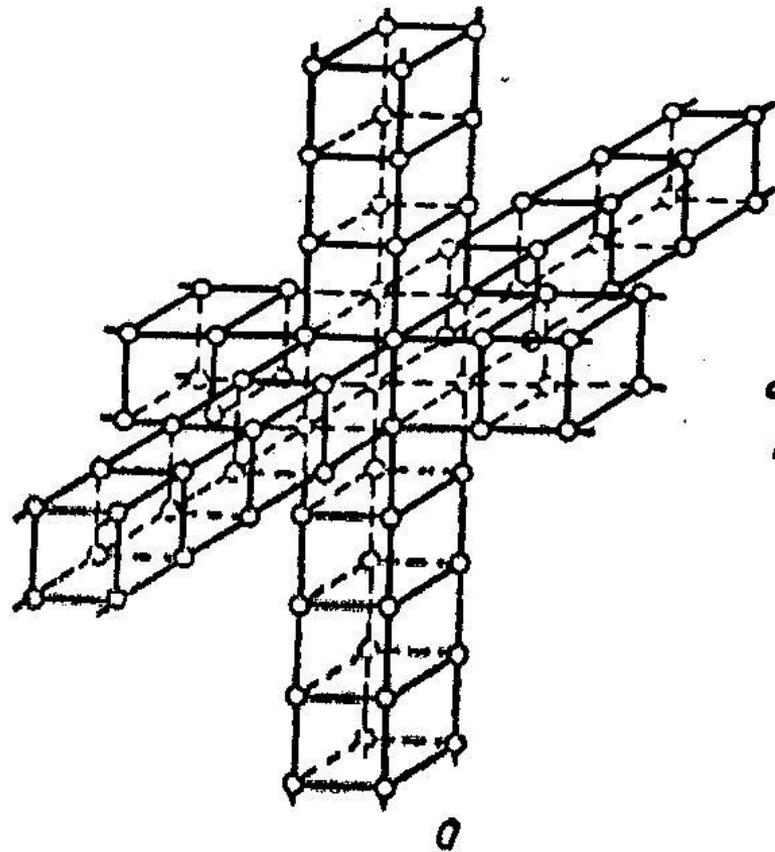
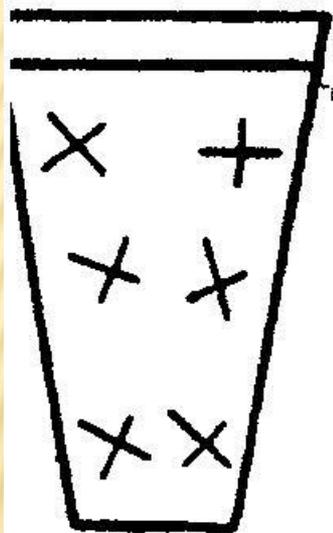
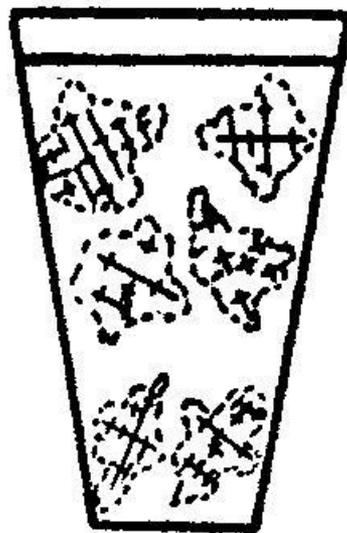


Рис. 4. Схема роста кристаллов: а — образование первых осей элементарных ячеек; б — направление развития осей кристалла

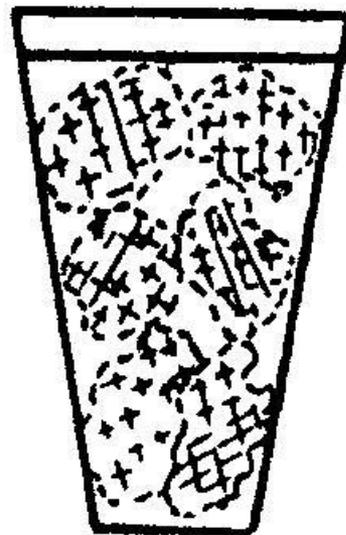
СХЕМА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕНДРИТНОЙ СТРУКТУРЫ



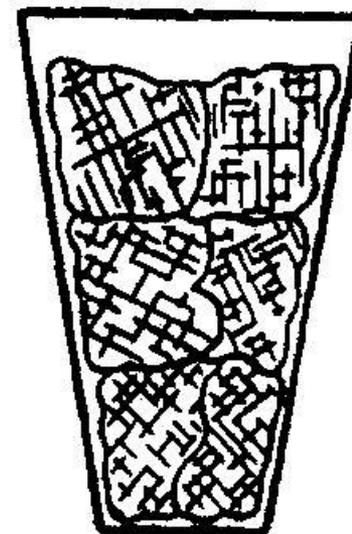
0



1

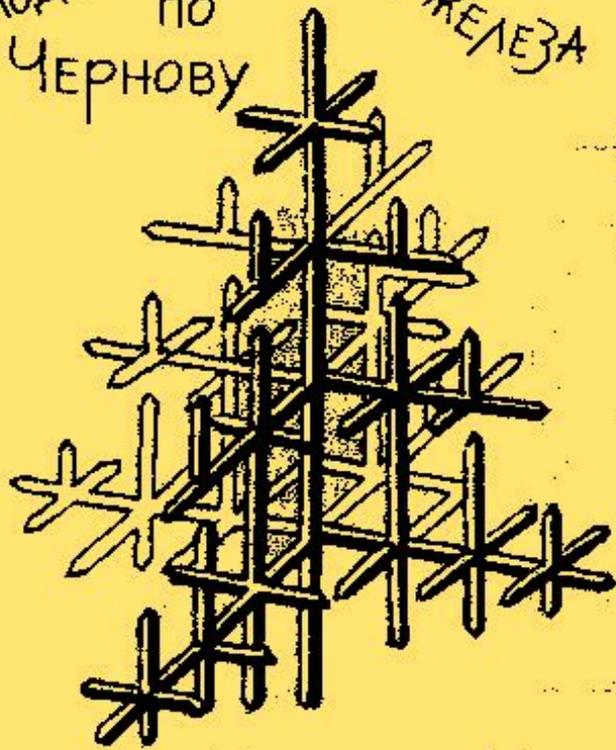


2



3

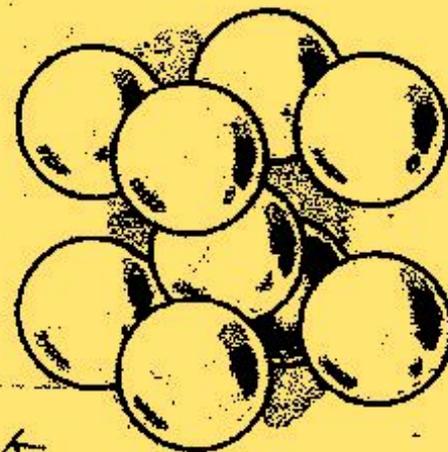
МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛА
ПО
ЧЕРНОВУ



КРИСТАЛЛ ЧЕРНОВА



Fe



КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
РЕШЕТКА
ЖЕЛЕЗА

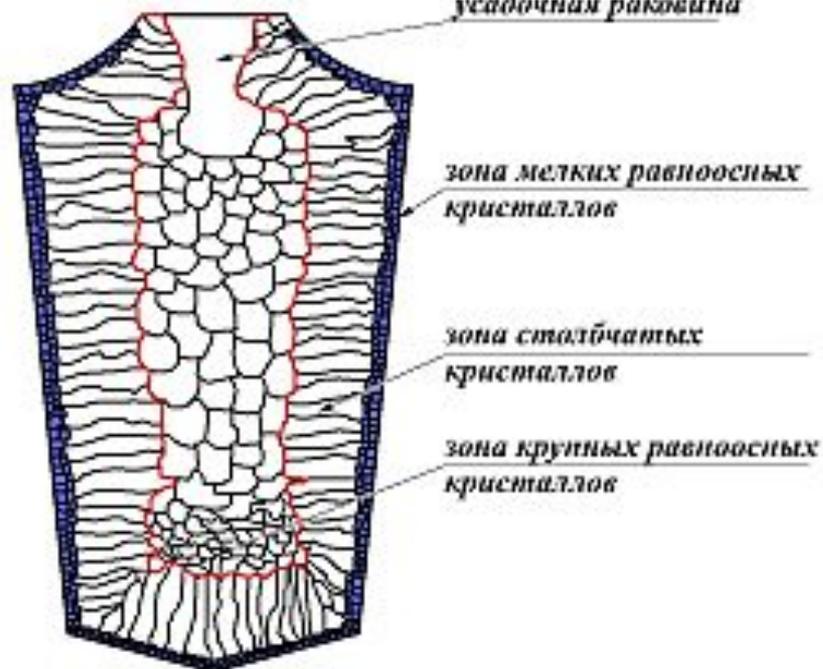
Строение литого металла

Схема дендритных кристаллов



Дендриты в литой алюминиевой
бронзе x 320

Схема макроструктуры слитка *усадочная раковина*



КОНТРОЛЬНЫЙ ТЕСТ

- 1. Какие свойства не являются характерными для металлов?
 - 1) высокая пластичность
 - 2) высокая теплопроводность
 - 3) высокая электропроводность
 - 4) отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления
 - 5) хорошая отражательная способность

2. В какой кристаллической ячейке 14 атомов?

- 1) Кубической объемноцентрированной,
- 2) Кубической гранецентрированной,
- 3) Гексагональной.

3. Свойство металлов перестраивать решетку при определенных температурах в процессе нагревания или охлаждения называется

- 1) Аллотропия
- 2) полиморфизм

4. Полиморфные превращения сопровождаются изменением в твердом состоянии структуры металлов и сплавов, какие их свойства при этом изменяются

- 1) механические
- 2) физические
- 3) химические свойства.

5. Пустые узлы или вакансии и межузельные атомы являются

- 1) линейными дефектами
- 2) поверхностными дефектами
- 3) точечными дефектами

6. Перемещение атомов, не связанных с изменением концентрации в отдельных объемах, называется

- 1) гетеродиффузией
- 2) самодиффузией
- 3) диффузией.

7. Аморфные тела

- 1) анизотропны
- 2) изотропны