

# 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

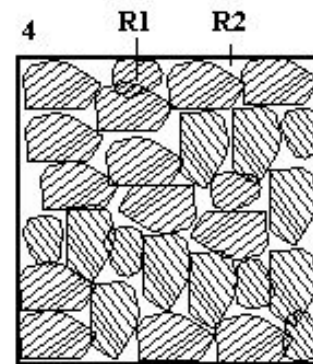


# Материалы с зернистым строением

- ***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.

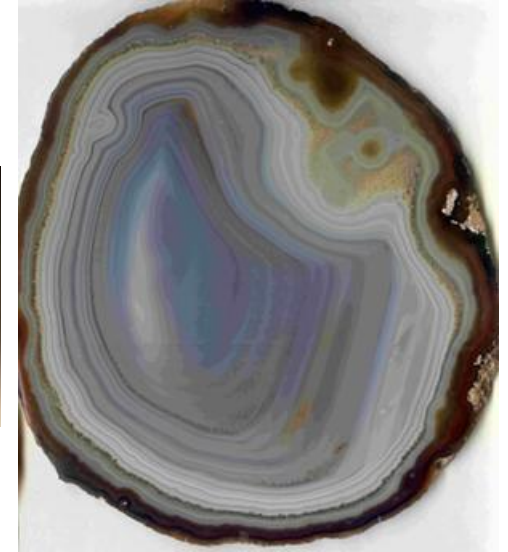
- Единая классификация включает большое разнообразие конгломератных строительных материалов как на основе вяжущих веществ, так и расплавов ("цементов высоких температур") в связи с применением в них различных заполняющих материалов.

- *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.





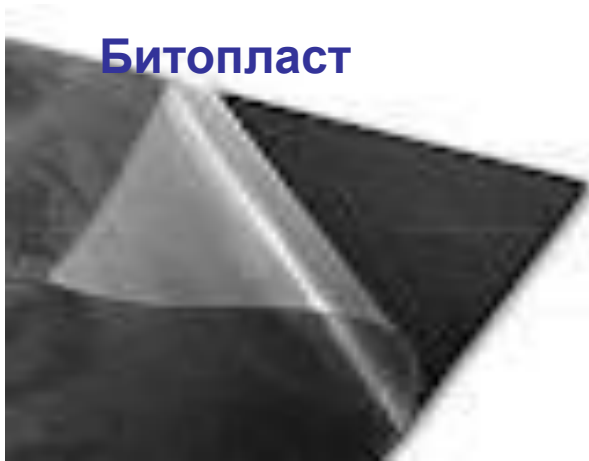
# Искусственные материалы со слоистой структурой

**Фанера**



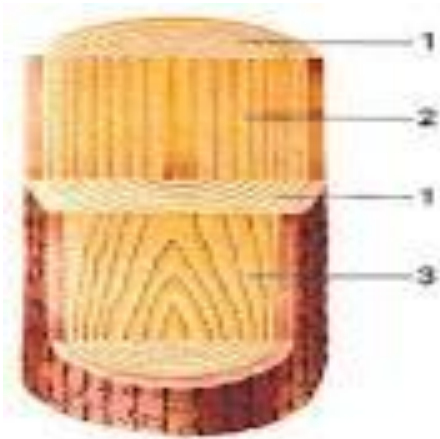
- листовой строительный материал, который обычно состоит из плотно склеенных по толщине нескольких тонких слоев древесины (шпона).

**Битопласт**

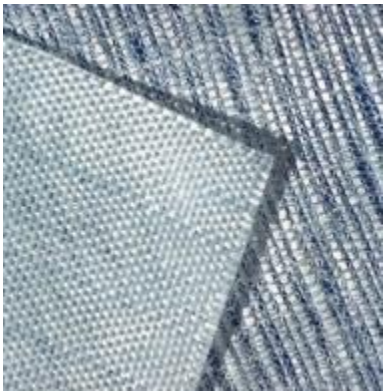


самоклеящийся прокладочный материал толщиной на основе пенополиуретана, с пропиткой черного цвета, с липким слоем, защищенным антиадгезионной прокладкой.

# 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.

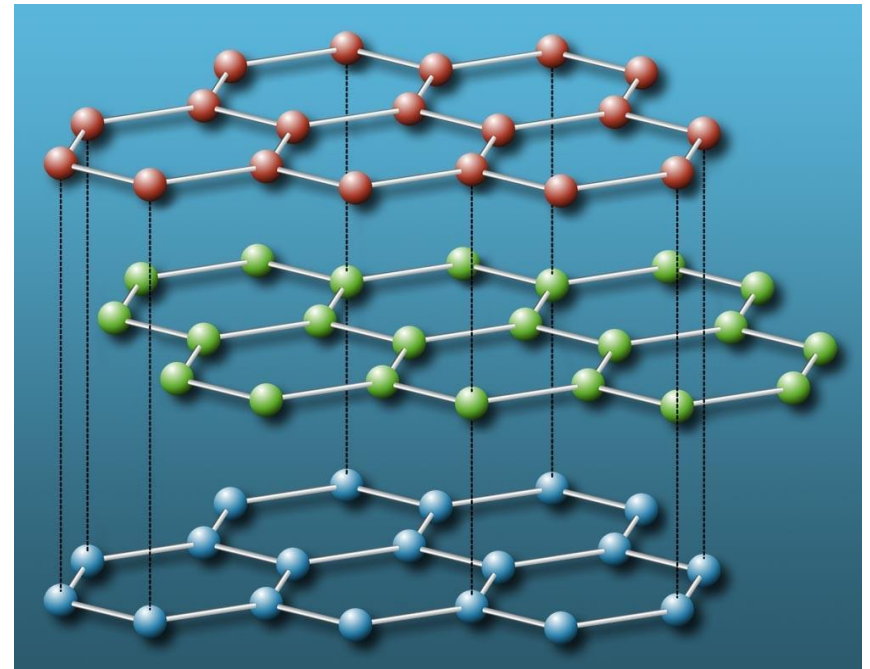
# Связь анизотропии и внутреннего строения

- 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

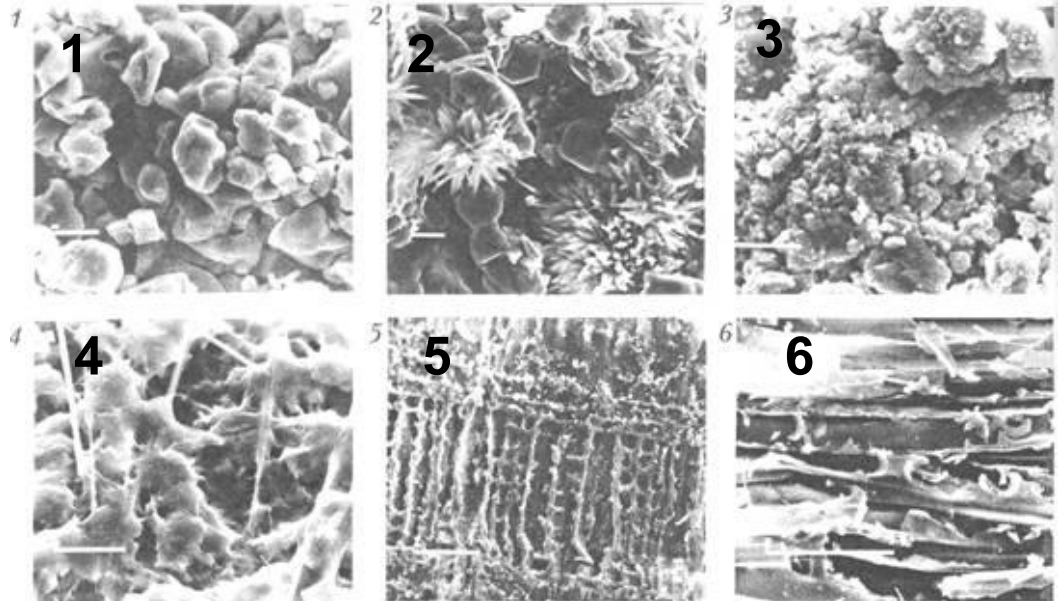
- *Микроструктура* материала возникает как результат объединения отдельных кристаллов и фаз в единое целое.
- Микроструктура показывает взаимное расположение фаз , их форму и размеры.

# 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*).

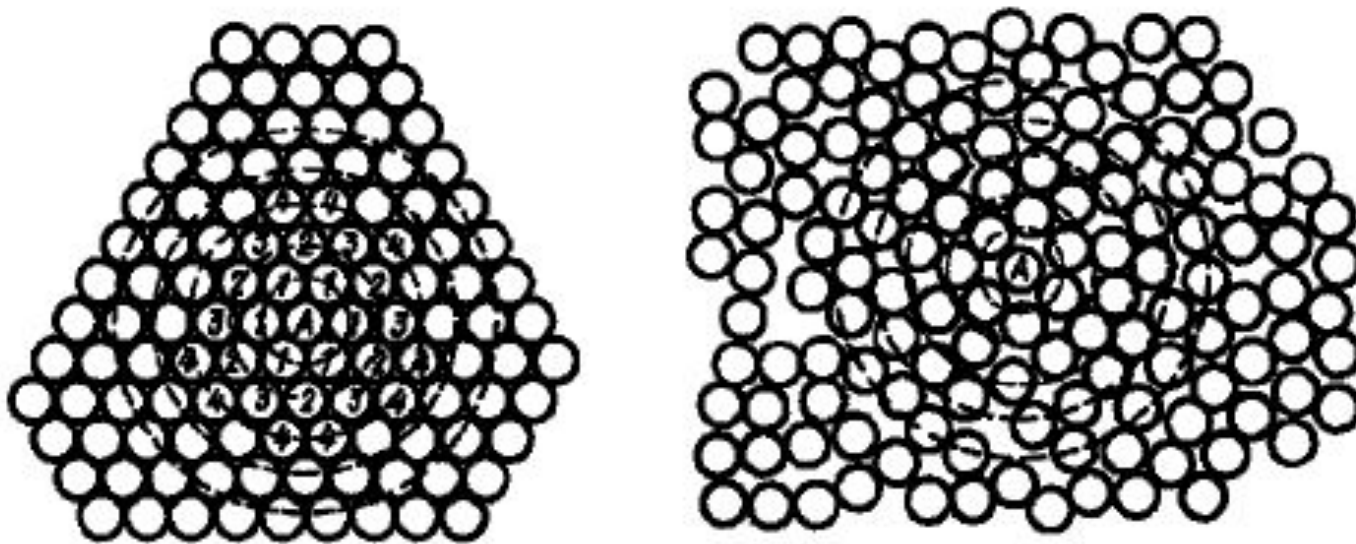


Рис.2. Дальний и ближний порядок расположения атомов

# Аморфные и кристаллические тела

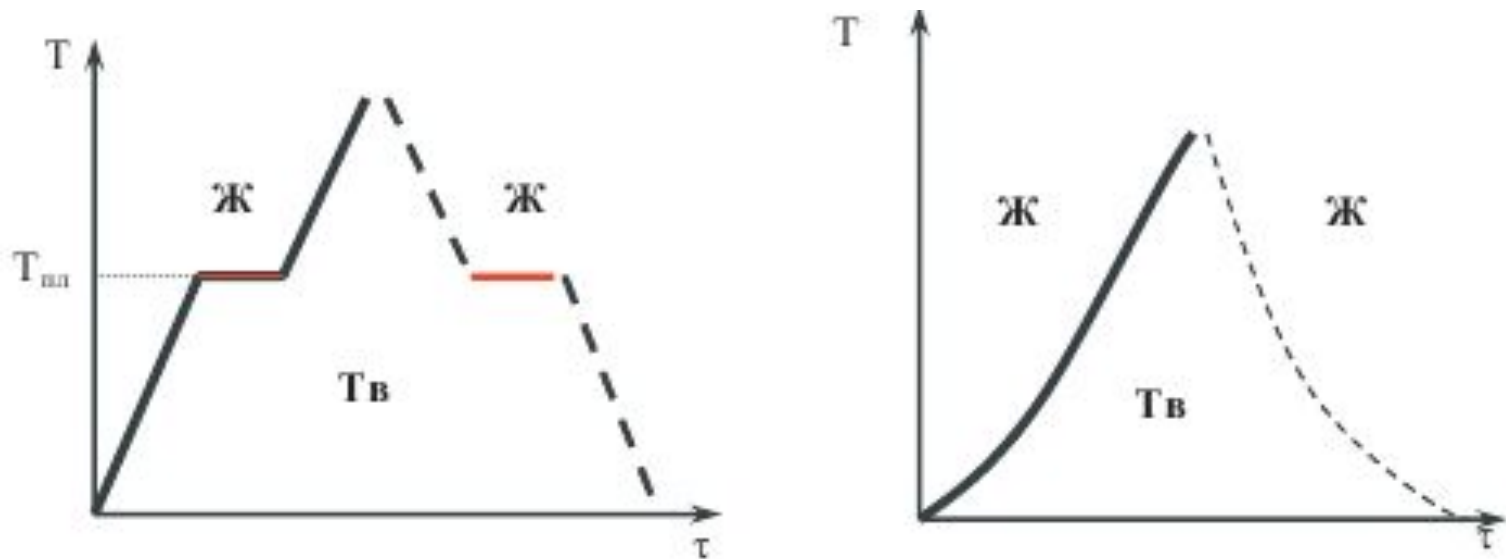


Рис. 1. Температурные кривые кристаллического и аморфного вещества

**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.

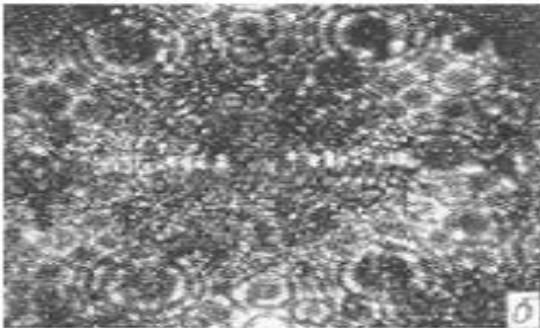
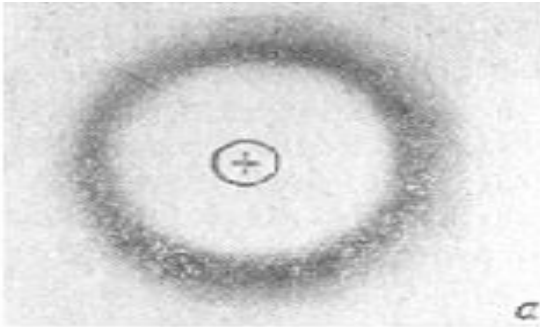
# Отличия аморфных и кристаллических тел

- **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



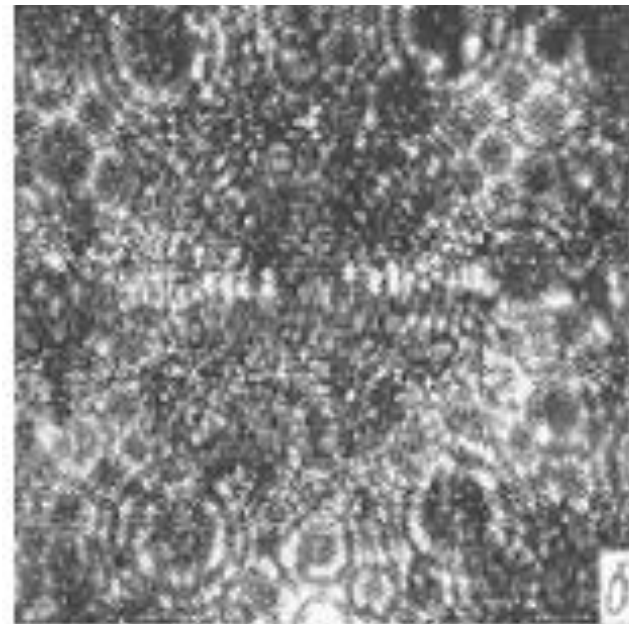
- а — **атомный уровень**. Атом водорода имеет протон, вокруг которого непрерывно движется электрон, преимущественно занимающий орбиту радиусом около  $0,5 \text{ \AA}$  (затенено). Другие элементы также содержат определенное число электронов и протонов;
- б — **кристаллический уровень** ( $\times 1\,300\,000$ ). 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)

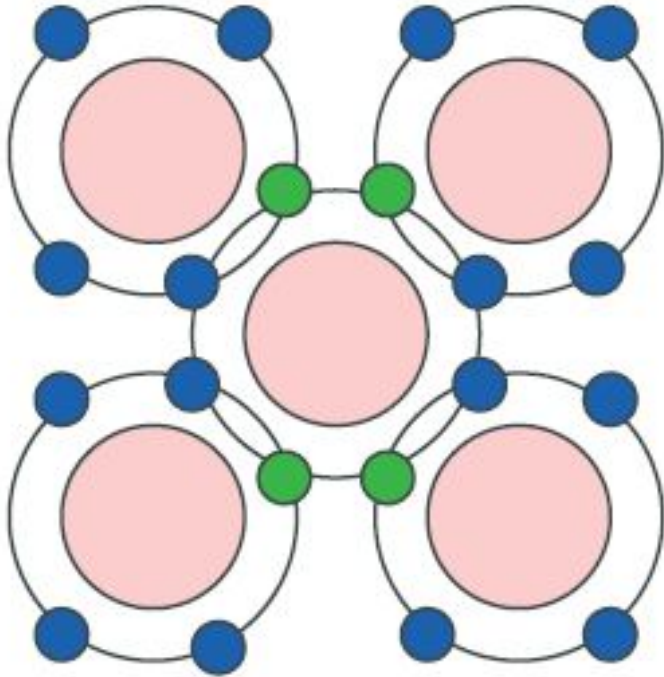
- это пространственное расположение структурных элементов (атомы, ионы, молекулы), находящихся в устойчивых взаимных связях.
- Обычно (но далеко не всегда) это взаимное расположение оказывается достаточно правильным (симметричным) для образования кристаллов.



**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.***

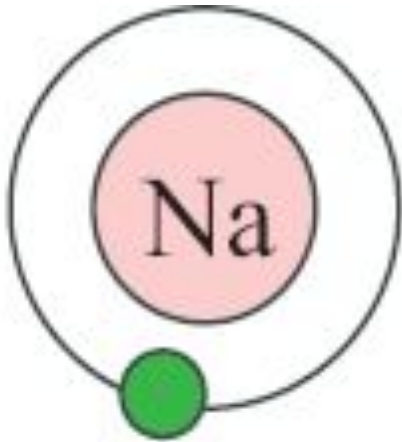
**НАСЫЩАЕМОСТЬ** — характерное свойство ковалентной связи.

- 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.

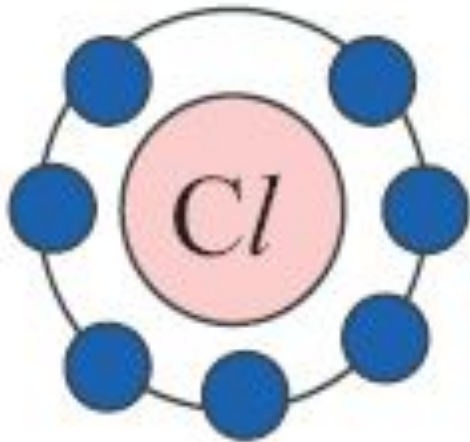
**НАПРАВЛЕННОСТЬ** — свойство ковалентной связи, определяющее геометрическую структуру молекулы.

- 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



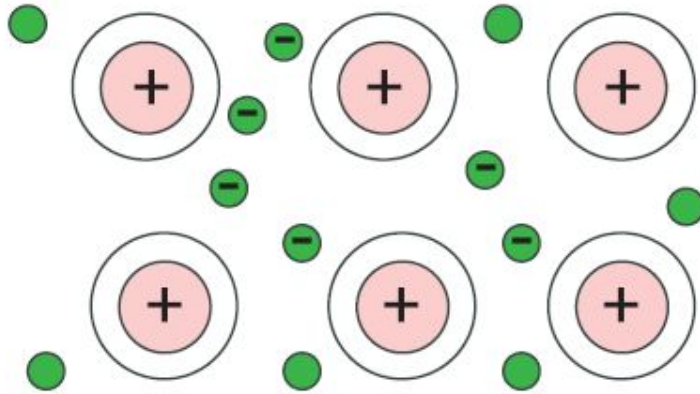
Образование ионной связи происходит путем передачи атомом одного элемента валентного электрона атому другого элемента.



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 (SiO<sub>2</sub>)
- **Молекулярная** – Ван-дер-Ваальсова - самая слабая.

# Типы связи между частицами в кристалле

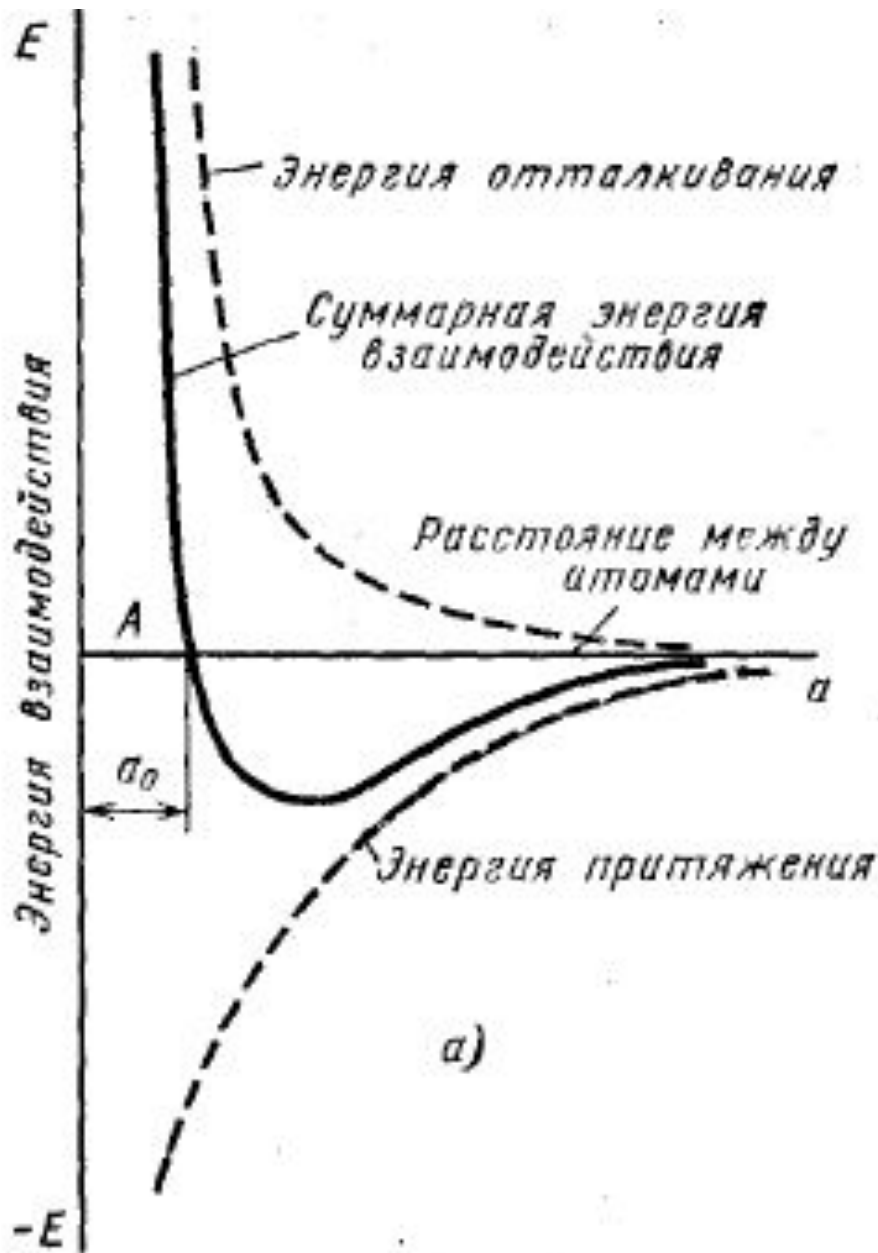
- Основной формой правильного расположения микрочастиц в пространстве является кристаллическая решетка.
- Между частицами в кристалле могут существовать различные *типы связи*.
- Энергия связи определяет физические свойства материалов.
- Все кристаллы по характеру связи условно подразделяют на: *молекулярные, 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.



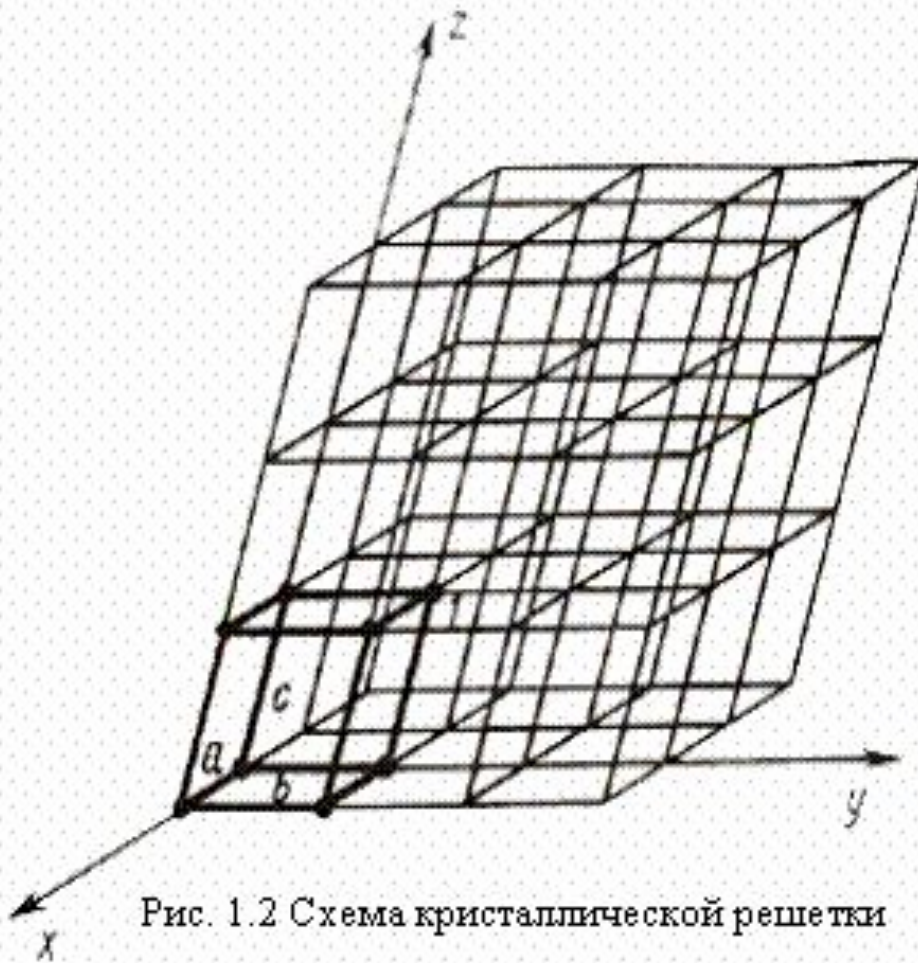


Рис. 1.2 Схема кристаллической решетки

**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.

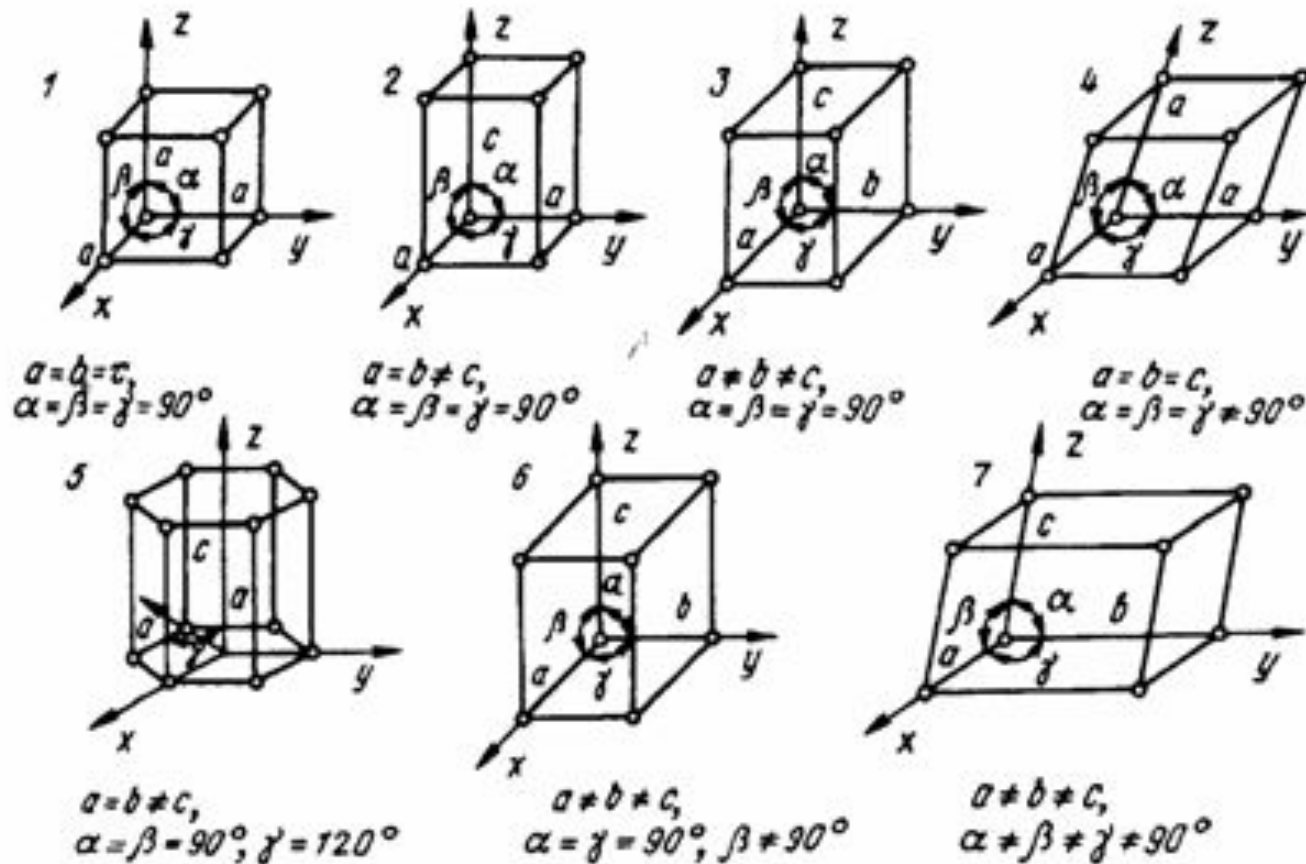
## Элементарная ячейка характеризует особенности строения кристалла.

*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 ( **$\alpha, \beta, \gamma$** ).
  - **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  $\eta$**  - отношение объема, занимаемого атомами, к объёму ячейки.

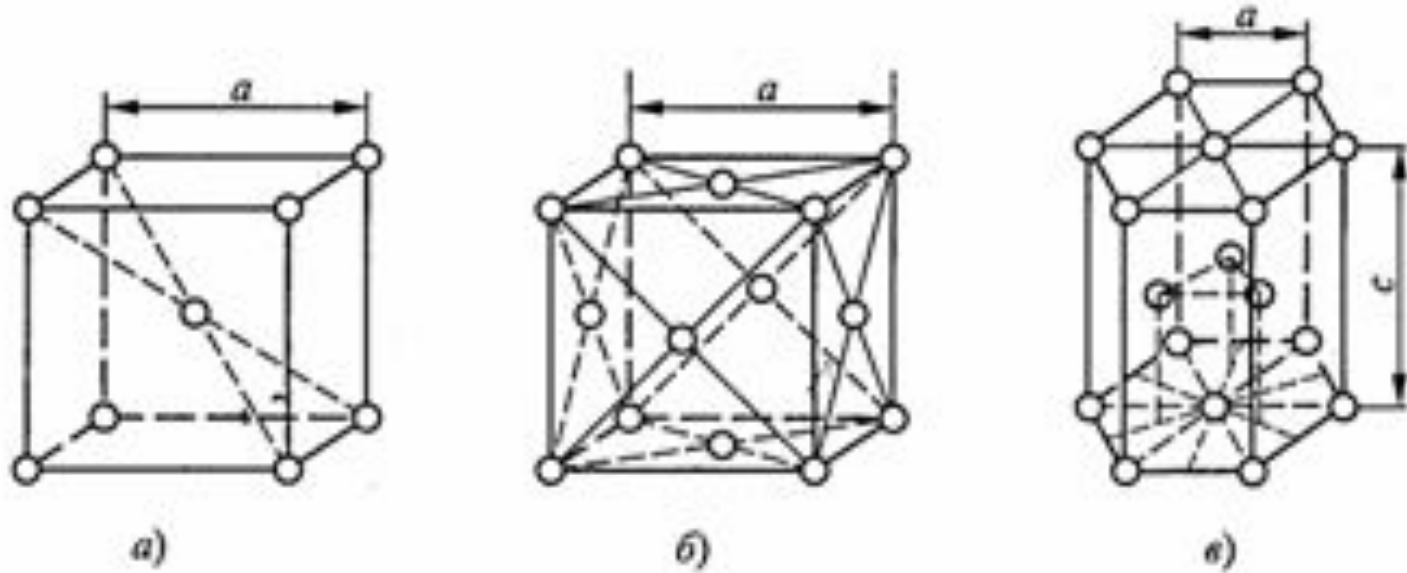
- *Атомный радиус* - половина межатомного расстояния между центрами ближайших атомов в кристаллической решетке элемента при нормальной температуре и атмосферном давлении.
- *Атомный радиус* не является неизменной величиной, а изменяется в зависимости от ряда факторов, важнейшими из которых являются координационное 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 плотно-упакованная	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***

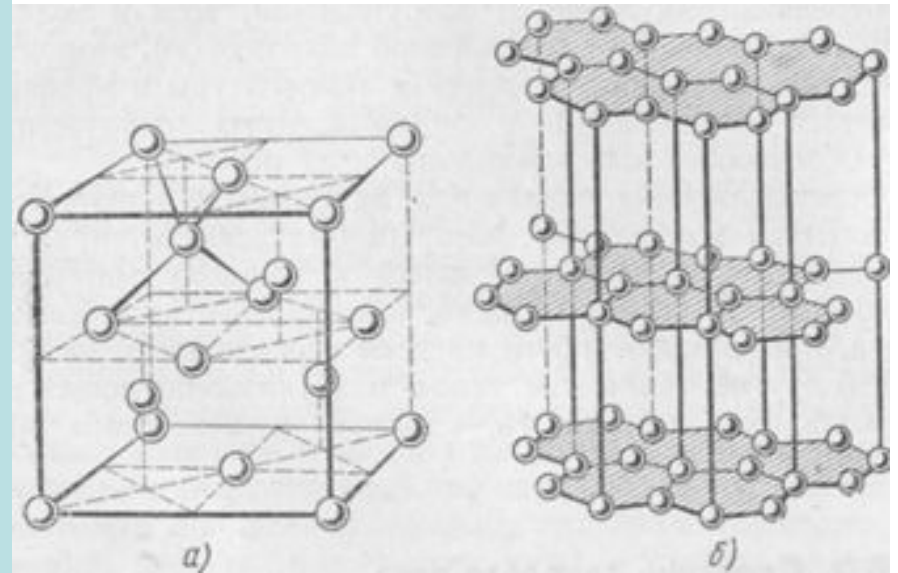
- Способность некоторых металлов существовать в различных кристаллических формах в зависимости от внешних условий (давление, температура) называется ***аллотропией*** или ***полиморфизмом***.



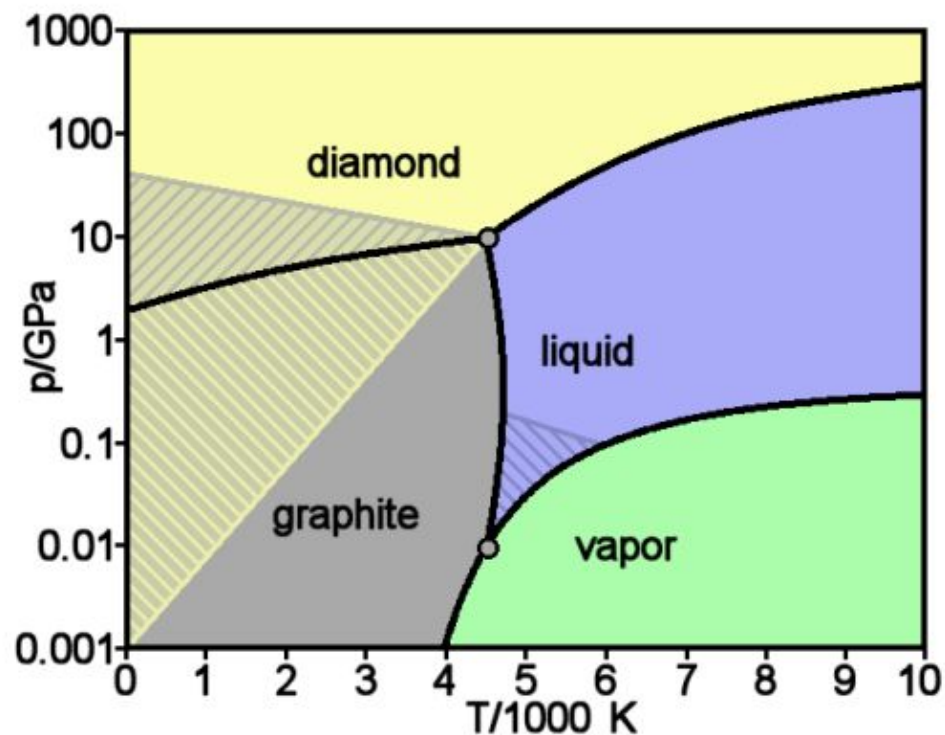
- Примером аллотропического видоизменения в зависимости от температуры является железо (Fe).
  - $t < 911^{\circ}\text{C}$  – ОЦК -  $Fe_{\alpha}$ ;
  - $911 < t < 1392^{\circ}\text{C}$  – ГЦК -  $Fe_{\beta}$ ;
  - $1392 < t < 1539^{\circ}\text{C}$  – ОЦК -  $Fe_{\gamma}$ ;
- *Превращение одной модификации 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.

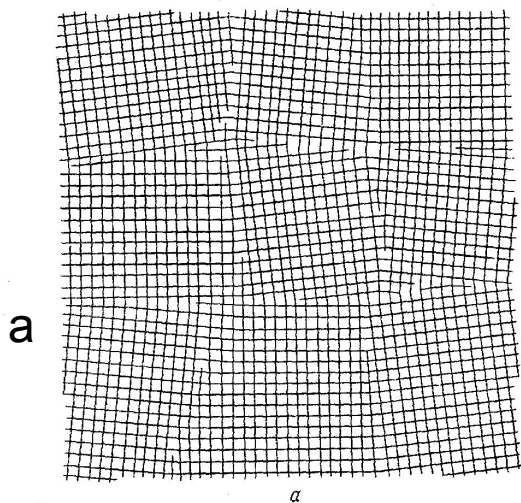


- Углерод является примером аллотропического видоизменения, обусловленного изменением давления
- при низких давлениях образуется графит, а при высоких – алмаз.



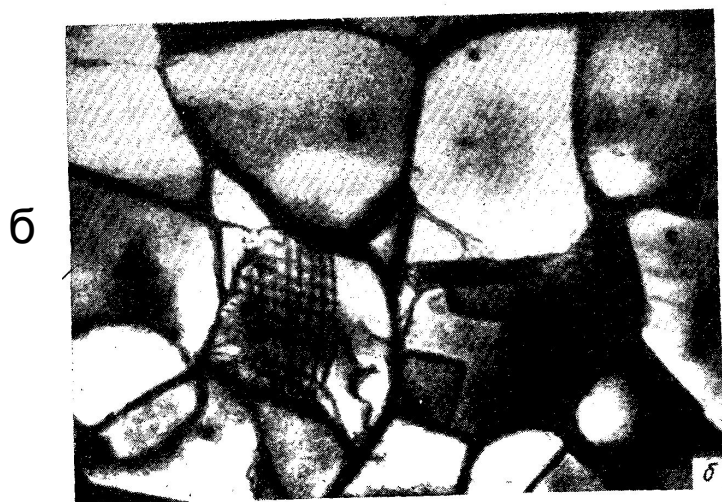
- Одиночные кристаллы называют **монокристаллами**.
- У монокристаллов некоторые свойства **анизотропны**, т. е. зависят от направления (механические, оптические и электрические).
- Твердое тело, состоящее из большого числа маленьких кристаллов, называют **поликристаллическим**.
- Поликристаллические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

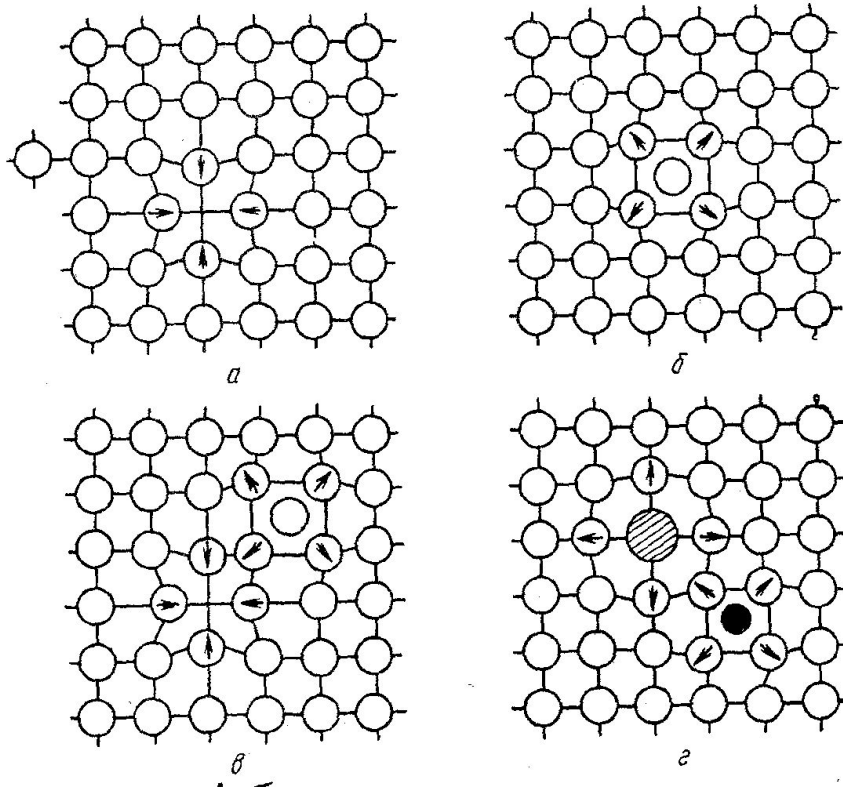
схема (а);

реальная блочная структура в алюминии (б),

наблюдаемая в электронном микроскопе на просвет, (x 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.

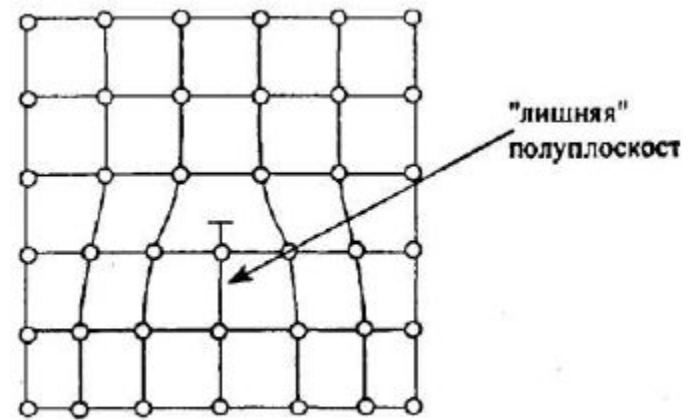
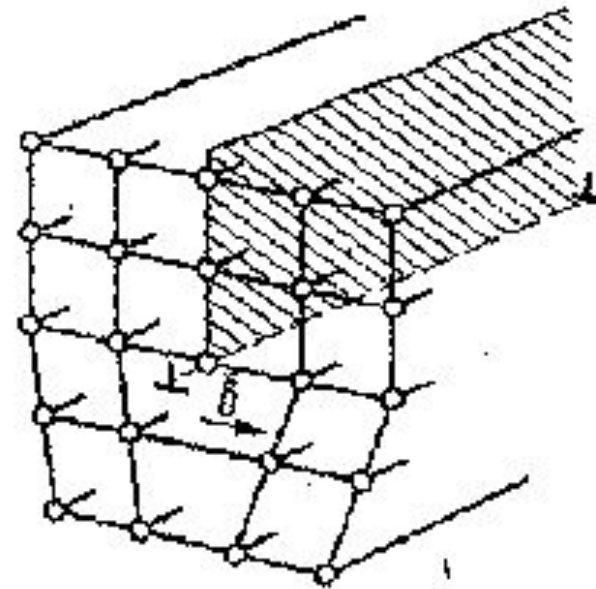
- **Линейные дефекты**

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.

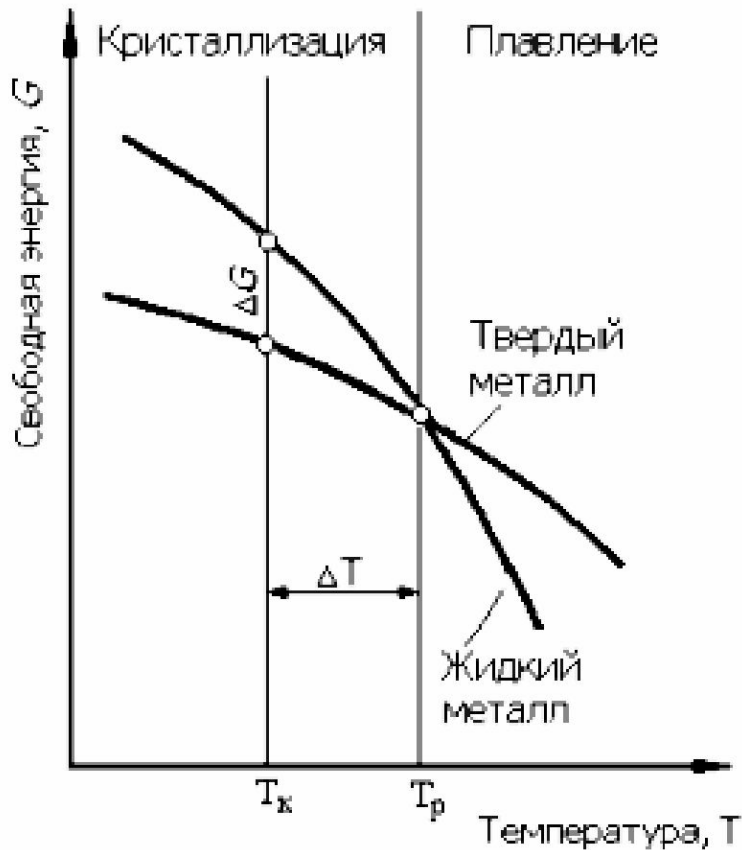
# Механизм процесса кристаллизации из расплава

*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.

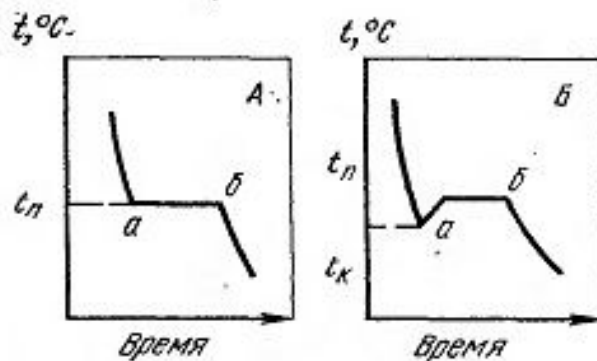
# Изменение свободной энергии при изменении температуры



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 переохладении металла ниже равновесной температуры  $T_p$ , разность между температурами  $T_p$  и  $T_k$ , при которых может протекать процесс кристаллизации, носит название **степени переохладения**.



На рис. показаны кривые охлаждения расплавленного металла.

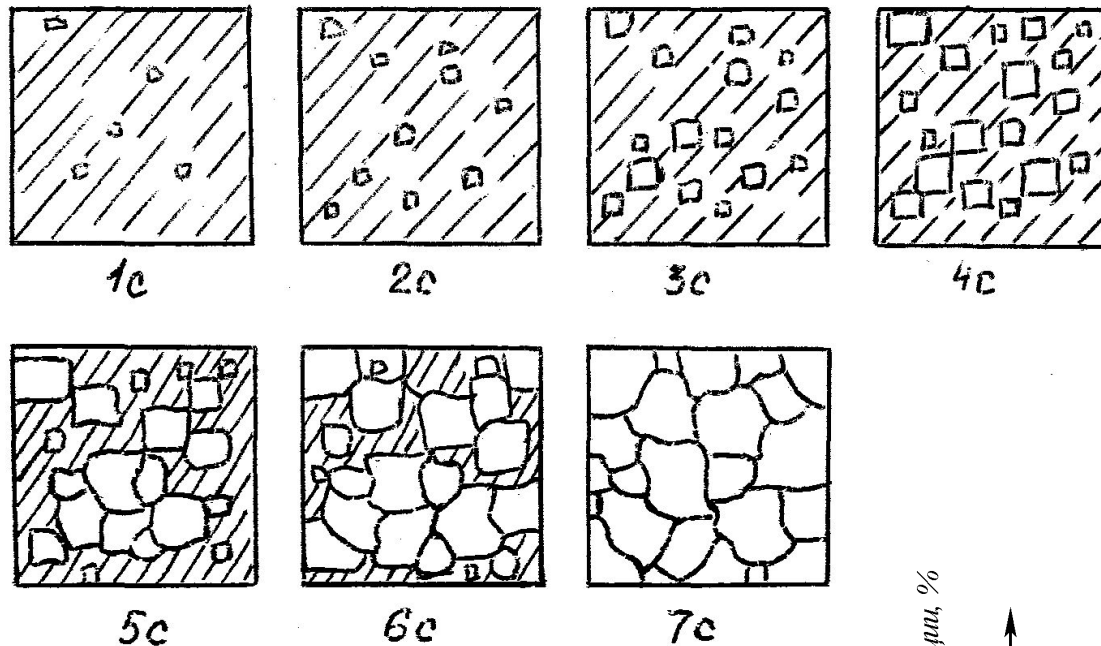
- Вследствие выделения теплоты кристаллизации при температуре плавления (затвердевания) получается горизонтальная площадка.** Дальнейшее понижение температуры будет возможно только после того, как затвердеет весь объем жидкого металла. Наличие горизонтальной площадки на кривой температура — время вызвано 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

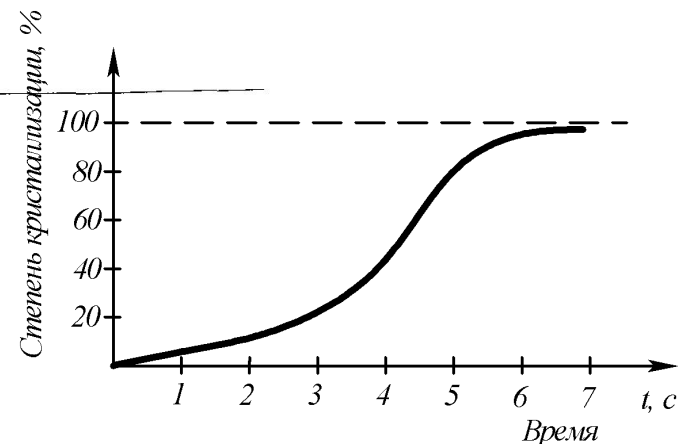
- В объеме жидкости начинают образовываться зародыши новой твердой фазы, которая термодинамически является более устойчивой, чем жидкая.
- Процесс кристаллизации состоит из двух элементарных процессов.
- Первый процесс заключается в зарождении мельчайших частиц кристаллов, которые называются *зародышами*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

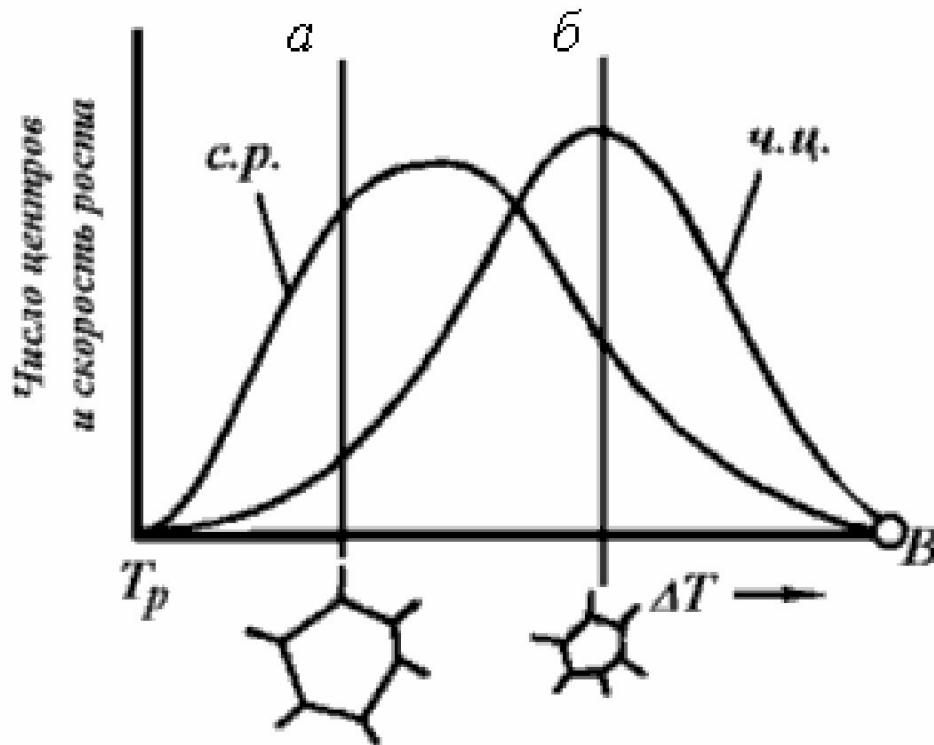
**k** - коэффициент пропорциональности;

**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.

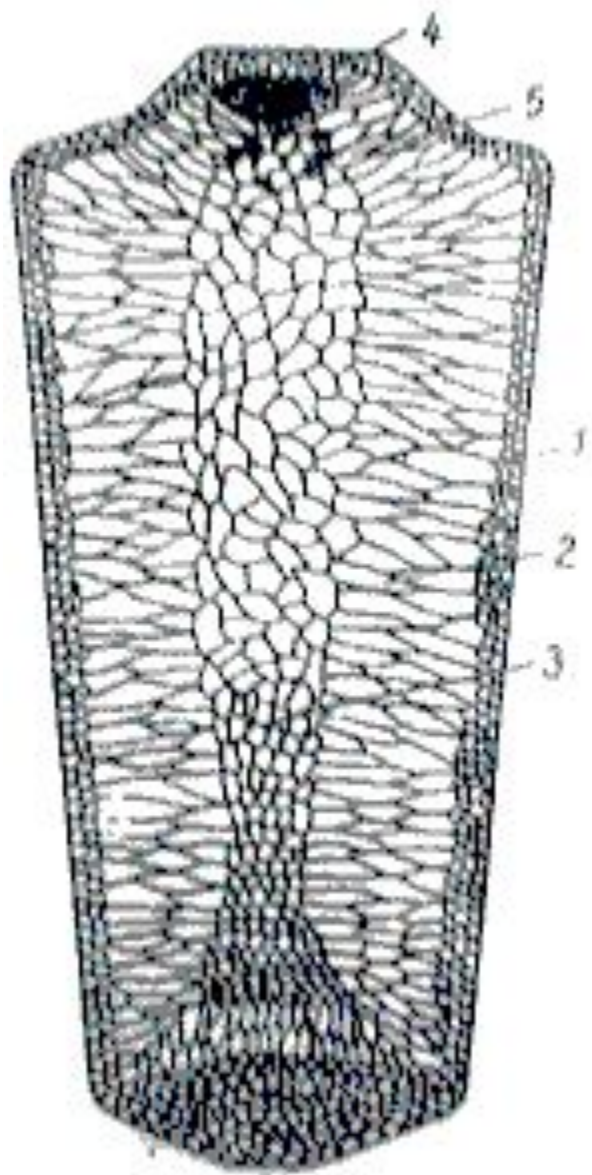


С увеличением степени переохлаждения возрастает скорость образования центров кристаллизации и увеличивается скорость их роста, при определенной степени переохлаждения скорость достигает максимума.

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.