

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ»



ТВЭЛ
РОСАТОМ

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В восьми томах

*Под общей редакцией Б.А. Калина
Издание третье, переработанное*

Том 1 Физика твердого тела

*Рекомендовано ИМЕТ РАН в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению
«Ядерные физика и технологии».
Регистрационный номер рецензии 011
от 17 декабря 2007 г. МГУП*

Москва 2021

УДК 620.22(075)

ББК 30.3я7

К 17

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: *Учебник для вузов: В 8 т. /*
Под общей ред. Б.А. Калина. Изд. 3-е, перераб. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021.

ISBN 978-5-7262-2724-5

Том 1. ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА / Г.Н. Елманов, А.Г. Залужный, В.И. Скрытный, Е.А.Смирнов, Ю.А. Перлович, В.Н. Яльцев. Изд. 3-е, перераб. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. – 764 с.

Учебник «Физическое материаловедение» представляет собой 8-томное издание учебного материала по основным учебным дисциплинам базовой материаловедческой подготовки специалистов по кафедре «Физические проблемы материаловедения» Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Том 1 содержит учебный материал по разделам физики конденсированного состояния, изложенный в главах «Физическая кристаллография», «Дефекты кристаллической решетки», «Физика твердого тела» и «Физика прочности материалов».

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по направлениям «Ядерная физика и технологии» и «Материаловедение и технологии материалов», и аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированных сред и материаловедения, и может быть полезен молодым специалистам в области физики металлов, твердого тела и материаловедения.

ISBN 978-5-7262-2724-5

ISBN 978-5-7262-2725-2 (т. 1)

© *Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», 2021*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения и сокращения	9
Предисловие.....	15
Предисловие к тому 1	17
Глава 1. ФИЗИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
1.1. Кристаллическое состояние	19
1.1.1. Основные законы кристаллографии	19
1.1.2. Макроскопические и микроскопические характеристики кристаллов.....	20
1.1.3. Решетка и структура кристаллов	22
1.2. Основы кристаллографии	24
1.2.1. Кристаллографические проекции	24
1.2.2. Пространственная решетка	40
1.2.3. Кристаллографические символы	42
1.2.4. Обратная решетка	48
1.2.5. Матрица ортогонального преобразования	53
1.2.6. Преобразование индексов направлений и плоскостей при изменении системы координат.....	57
1.2.7. Основные формулы структурной кристаллографии.....	58
1.2.8. Области Вороного, ячейки Вигнера–Зейтца	60
1.3. Симметрия кристаллов	61
1.3.1. Поворотные оси симметрии	62
1.3.2. Инверсионные оси	65
1.3.3. Зеркально-поворотные оси	67
1.3.4. Элементы теории групп.....	67
1.3.5. Точечные группы симметрии	70
1.3.6. Пространственные группы	77
1.3.7. Предельные группы симметрии	83
1.4. Структура кристаллов	86
1.4.1. Плотнейшие упаковки в структурах	87
1.4.2. Структурные типы кристаллов химических элементов	89
1.4.3. Структурные типы соединений типа АВ.....	95
1.4.4. Структурные типы соединений типа АВ ₂	97
1.4.5. Структурные типы соединений типа А _п В _п С _к	98
1.4.6. Сверхструктуры в твердых растворах замещения	98
1.4.7. Структура фуллеренов, фуллеритов и квазикристаллов	101

1.4.8. Структура поверхности	104
1.5. Физические свойства кристаллов	106
1.5.1. Принцип симметрии в кристаллофизике	107
1.5.2. Тензорное описание физических свойств кристаллов	109
1.5.3. Влияние симметрии кристалла на его свойства, заданные тензорами второго ранга.....	111
1.5.4. Упругие свойства кристаллов	114
1.5.5. Матричное представление группы	119
1.6. Кристаллография пластической деформации	122
1.6.1. Геометрия пластической деформации в монокристаллах	123
1.6.2. Кристаллографическая текстура.....	128
1.7. Кристаллография границ зерен	131
1.7.1. Малоугловые границы	132
1.7.2. Высокоугловые границы	133
1.8. Кристаллография мартенситных превращений	136
1.8.1. Морфология мартенситных превращений.....	137
1.8.2. Кристаллография мартенситных превращений	139
Контрольные вопросы, задачи и упражнения	142
Список использованной литературы	143

Глава 2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

2.1. Точечные дефекты	146
2.1.1. Вакансии и межузельные атомы.....	147
2.1.2. Энергия образования точечных дефектов	147
2.1.3. Комплексы точечных дефектов	165
2.1.4. Образование и отжиг точечных дефектов	170
2.1.5. Получение высокой концентрации точечных дефектов.....	181
2.1.6. Экспериментальные методы наблюдения и исследования точечных дефектов	190
2.2. Дислокации	194
2.2.1. Основные типы дислокаций.....	194
2.2.2. Движение дислокаций	202
2.2.3. Упругие свойства дислокаций	221
2.2.4. Образование дислокаций.....	245
2.2.5. Дислокационные структуры.....	254
2.2.6. Дислокации в типичных кристаллических структурах	268

2.2.7. Дислокационные реакции	284
Контрольные вопросы.....	292
Список использованной литературы	294

Глава 3. ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

3.1. Строение атомов и межатомные взаимодействия	295
3.1.1. Классификация конденсированных систем	295
3.1.2. Электронное строение атомов и периодическая система	296
3.1.3. Общая характеристика сил межатомного взаимодействия	318
3.1.4. Энергия связи кристаллов	318
3.1.5. Типы связи в твердых телах	319
3.2. Основы электронной теории кристаллов.....	357
3.2.1. Квантовая теория свободных электронов	358
3.2.2. Зонная теория металлов.....	367
3.3. Теория фаз в сплавах	388
3.3.1. Классификация фаз в сплавах	388
3.3.2. Твердые растворы	389
3.3.3. Промежуточные фазы	401
3.4. Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах	408
3.4.1. Линейные феноменологические законы	408
3.4.2. Макроскопическое описание явления диффузии	416
3.4.3. Атомная теория диффузии в металлах	426
3.4.4. Анализ Даркена в термодинамической теории диффузии	451
3.4.5. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах	460
3.5. Электрические свойства твердых тел	473
3.5.1. Основы электронной теории электропроводности	473
3.5.2. Зависимость электропроводности металлов от температуры	486
3.5.3. Эффект Холла.....	495
3.5.4. Связь электросопротивления со строением сплавов	498
3.5.5. Влияние холодной деформации на электросопротивление	501
3.5.6. Изменение электрических свойств при фазовых превращениях	502

3.5.7. Сверхпроводимость	505
3.6. Магнитные свойства твердых тел	513
3.6.1. Основные определения. Классификация веществ по магнитным свойствам	513
3.6.2. Магнитные свойства свободных атомов	515
3.6.3. Физическая природа диамагнетизма	520
3.6.4. Физическая природа парамагнетизма	523
3.6.5. Магнитная восприимчивость слабых магнетиков	530
3.6.6. Основы теории магнитного упорядочения	532
3.6.7. Доменная структура ферромагнетиков	537
3.6.8. Магнитные свойства ферромагнетиков	543
3.6.9. Антиферромагнетики и ферримагнетики	549
3.7. Тепловые свойства твердых тел	551
3.7.1. Понятия о нормальных колебаниях кристаллической решетки и фононах	551
3.7.2. Теплоемкость кристаллических твердых тел	557
3.7.3. Теплопроводность твердых тел	577
3.7.4. Термическое расширение твердых тел	590
3.8. Упругие свойства твердых тел	597
3.8.1. Основные характеристики упругости	597
3.8.2. Упругость чистых металлов и сплавов	602
3.8.3. Ферромагнитная аномалия упругости	604
3.8.4. Общие сведения о релаксационных явлениях и их механизмах	605
3.8.5. Внутреннее трение	609
Контрольные вопросы	614
Список использованной литературы	616

Глава 4. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЧНОСТИ

4.1. Описание и характеристики процесса деформации	618
4.1.1. Основные понятия	618
4.1.2. Напряжения и деформация	620
4.1.3. Диаграмма растяжения: характерные точки	624
4.1.4. Масштабные уровни описания процессов деформации	629
4.2. Упругость	631
4.2.1. Закон Гука для случая одноосной деформации	631
4.2.2. Закон Гука как результат взаимодействия соседних атомов	632

4.2.3. Закон Гука в обобщенном виде.....	635
4.2.4. Модули и коэффициенты упругости	637
4.2.5. Зависимость модулей упругости от различных факторов	640
4.3. Процессы пластической деформации	642
4.3.1. Кристаллографическое скольжение	642
4.3.2. Фактор Шмида.....	646
4.3.3. Необходимость введения дислокационных представлений	648
4.3.4. Начало пластической деформации	650
4.3.5. Повороты кристаллической решетки в результате пластической деформации скольжением.....	651
4.3.6. Взаимосвязь величин сдвиговой деформации и поворота решетки	656
4.3.7. Стадии деформационного упрочнения и этапы переориентации.....	657
4.3.8. Теории дислокационного упрочнения	659
4.3.9. Текстуры деформации и текстурное упрочнение	664
4.3.10. Двойникование как механизм деформации	670
4.3.11. Анизотропное поведение листовых образцов при растяжении	675
4.3.12. Влияние границ зерен на деформацию поликристаллов	676
4.3.13. Особенности расчета кривых течения для поликристаллов	681
4.3.14. Возможные подходы к моделированию деформации поликристаллов	682
4.3.15. Возникновение зуба текучести	684
4.3.16. Влияние температуры на деформацию поликристаллов	687
4.4. Ползучесть.....	690
4.4.1. Неупругая обратимая ползучесть	691
4.4.2. Логарифмическая ползучесть	694
4.4.3. Высокотемпературная ползучесть.....	696
4.4.4. Диффузионная ползучесть	700
4.4.5. Характеристики ползучести.....	704
4.5. Разрушение.....	706
4.5.1. Основные виды разрушения	707
4.5.2. Зарождение трещины.....	708

4.5.3. Критерий Гриффитса для роста хрупкой трещины	709
4.5.4. Критерий Гриффитса при учете пластической деформации вблизи вершины трещины	711
4.5.5. Связь характера разрушения со структурой материала.....	714
4.5.6. Температура хрупко-вязкого перехода и пути ее снижения.....	716
4.5.7. Схема Иоффе перехода из хрупкого в пластичное состояние	720
4.5.8. Особенности охрупчивания ОЦК металлов	722
4.5.9. Некоторые возможности методов физического металловедения при изучении процессов разрушения	723
4.6. Усталость металлических материалов.....	725
4.6.1. Общие характеристики явления	
4.6.2. Особенности протекания пластической деформации при циклическом нагружении	728
4.6.3. Зарождение и распространение усталостных трещин	733
4.6.4. Влияние различных факторов на усталость.....	735
Контрольные вопросы.....	740
Список использованной литературы	741
Предметный указатель	743

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a — радиус боровской орбиты, параметр решетки
 a_T — коэффициент температуропроводности
 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — векторы трансляций
 α_i — флуктуации параметров состояния системы
 a_{ij} — элемент матрицы
 A — обменный интеграл
 $A(h)$ — амплитуда рассеянного рентгеновского излучения
 $\mathbf{b}$ — вектор Бюргерса, параметр решетки
 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — векторы обратной решетки
 B — магнитная индукция, энергия связи вакансии или межузельного атома в комплексе
 B_k — критическая магнитная индукция
 B_{iv} — энергия связи атома замещения и вакансии
 $B_j(\beta)$ — обобщенная функция Ланжевена, функция Бриллюэна
 $\mathbf{B}$ — вектор Бюргерса супердислокации
 c — жесткость, параметр решетки
 c_{ij} — коэффициенты упругой жесткости, модули упругости

C — концентрация примесных атомов, теплоемкость
 C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 — поворотные оси симметрии
 C_i — концентрация i -го компонента, концентрация инородных атомов
 C_v — концентрация вакансий, изохорическая теплоемкость
 C_V — теплоемкость
 C_{v2} — концентрация дивакансий
 C_p — изобарическая теплоемкость
 C_{ij} — упругие константы
 d — размер зерна
 d_0 — ширина дефекта упаковки
 d_{hkl} — межплоскостное расстояние
 $\mathbf{d}$ — вектор движения дислокации
 D — коэффициент самодиффузии, модуль всестороннего сжатия, расстояние между дислокациями в стенке, энергия диссоциации молекул
 D_{gr} — коэффициент зернограничной диффузии
 D_{cd} — коэффициент самодиффузии
 $D_{эфф}$ — эффективный коэффициент диффузии
 $\tilde{D}$ — коэффициент взаимной диффузии

D_i — коэффициент диффузии i -го компонента
 D_i^* — коэффициент самодиффузии
 D_l — коэффициент диффузии
 D_s — коэффициент поверхностной диффузии
 D_v — коэффициент диффузии вакансий
 e — термический коэффициент модуля нормальной упругости
 e_{ij} — деформация, удлинение
 ϵ — тензор деформации
 E — изотопный эффект, напряженность электрического поля, модуль нормальной упругости, полная энергия электрона, энергия дислокации
 $E(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия атомов решетки
 E_a — энергия активации диффузии
 $E_{вз}$ — энергия взаимодействия
 $E_{в.и}$ — энергия взаимодействия ионов
 E_d — энергия активации на единицу длины дислокации
 $E_{ск}$ — энергия скопления дислокаций
 $E_{гр}$ — энергия малоугловой границы
 $E_{п}$ — энергия образования порога
 E_n — модуль нормальной упругости
 $E_{о.и}$ — энергия образования ионов
 $E_{пп}$ — энергия образования перегиба
 E_p — релаксированный модуль упругости
 E_c — энергия связи на атом, энергия сублимации
 $E_{сд}$ — энергия активации самодиффузии

$E_{срод}$ — сродство к электрону
 $E_{ст}$ — энергия стенки дислокаций
 $E_{упр}$ — упругая энергия дислокации
 $E_{яд}$ — энергия ядра дислокации
 $E_{\Lambda\Lambda}$ — энергия парной связи
 E^F — энергия образования точечного дефекта
 E_F — энергия Ферми
 E_d — пороговая энергия смещения
 E_n — энергия n одиночных дислокаций, энергия осциллятора
 $E_{н.к}$ — энергия нормального колебания
 E^m — энергия активации перемещения точечного дефекта
 E_i^m — энергия активации перескока атома замещения на место вакансии
 E_v^m — энергия активации миграции вакансии
 E_v^F — энергия образования вакансии
 E_{2v}^F — энергия образования дивакансии
 E_{iv} — энергия связи атома замещения и вакансии
 ΔE — ширина энергетической щели
 f — корреляционный коэффициент диффузии, функция распределения статистики Ферми–Дирака, химическая сила, удельная сила
 f_i — коэффициент активности
 $\mathbf{f}$ — сила на единицу длины дислокации
 F — сила
 F_n — линейное натяжение

F_S – сила нормальная к плоскости скольжения
 $\mathbf{G}$ – метрическая матрица
 G – модуль сдвига, параметр Ирвина, свободная энергия атомов тела
 G_{1c} – вязкость разрушения
 $g(\nu)$ – частотный спектр
 g_i – элемент группы
 h – постоянная Планка
 (hkl) – индексы плоскости
 $\{hkl\}$ – кристаллографические плоскости
 H – теплота сублимации, энтальпия системы
 H_f – энтальпия образования дефекта
 $\mathbf{H}_{hkl}$ – вектор обратной решетки
 H_m – энтальпия миграции дефекта
 H_k – критическое магнитное поле
 $H_{\text{коэр}}$ – коэрцитивная сила
 $\Delta H_{\text{субл}}$ – энергия сублимации
 i – инверсионная ось симметрии, межузельный атом
 I – намагниченность, потенциал ионизации
 $I_{[mnp]}$ – период идентичности
 $I_{\text{нас}}$ – намагниченность насыщения
 $I_{\text{ост}}$ – остаточная намагниченность
 j – плотность электрического тока
 j_k – критическая плотность тока
 J – диффузионный поток вещества, потенциал ионизации
 $\mathbf{J}$ – полный момент количества движения
 J_i – поток компонента системы
 J_n – n -й потенциал ионизации

k – волновое число
 k – постоянная Больцмана
 K – коэффициент всестороннего сжатия (сжимаемости), коэффициент интенсивности напряжений, коэффициент компактности, модуль объемной деформации
 K_1, K_2 – плоскости двойникования
 K_{1c} – вязкость разрушения
 l – линейный размер дислокации, средняя длина свободного пробега
 l_ϕ – длина свободного пробега фононов
 l_F – длина свободного пробега электронов с энергией Ферми
 L – длина дислокации, механический орбитальный момент, средняя длина скольжения, число Лоренца
 L_{ik} – феноменологические коэффициенты Онзагера
 m – масса
 m – плоскость зеркального отражения
 $m_{\text{эфф}}$ – эффективная масса электрона
 m_l – магнитное квантовое число
 $[mnp]$ – индексы направлений
 $\langle mnp \rangle$ – кристаллографические направления определенного типа
 M – магнитный момент, ориентационный фактор, статический модуль упругости
 $M_{\text{ат}}$ – магнитный момент атома
 M_B – магнетон Бора
 M_p – релаксированный модуль

$M_{\text{спин}}$ — спиновый магнитный момент
 M_l — орбитальный момент количества движения
 n — концентрация, состояние электрона, число порогов, число элементов в группе
 $\mathbf{n}$ — единичный вектор нормали
 n, l, m_l — главные, орбитальные и магнитные квантовые числа
 $n_{\text{ф}}$ — концентрация фононов
 n_S — число узлов в кристаллической решетке
 n_v — число вакансий
 $n(E)$ — плотность состояний электронов
 N_A — число Авогадро
 $N_{\text{пр}}$ — концентрация примесей
 N_0 — число узлов
 $N(E)$ — плотность электронных состояний
 $N(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми
 p — давление, гидростатическое давление, множитель повторяемости, импульс, состояние электрона
 $p_{\text{ф}}$ — импульс фонона
 $p_{\text{эл}}$ — импульс электрона
 P_n — распределение Гиббса
 $\overline{P}_{\text{пер}}$ — вероятность перескока
 q — коэффициент концентрации напряжений
 $Q_{\text{субл}}$ — теплота сублимации
 Q^* — энергия активации атомарной диффузии
 Q^{-1} — внутреннее трение
 r_0 — радиус ядра дислокации
 R — электросопротивление

R_m — линейная форма узла обратной решетки
 R_X — постоянная Холла
 $R(\mathbf{u}, \varphi)$ — матрица поворота на угол φ вокруг оси $\mathbf{u}$
 s — состояние электрона
 s_{ij} — коэффициентами упругости, коэффициенты упругой податливости
 S — податливость, сдвиг, спиновый момент, энтропия
 $S_{\text{от}}$ — сопротивление отрыву
 $\mathbf{S}$ — тензор напряжений
 S_c — энтропия окружающей среды
 S_f — энтропия образования дефекта
 S_m — энтропия миграции дефекта
 t — время, касательное напряжение
 $t_{\text{ср}}$ — сопротивление срезу
 t_T — предел текучести, сопротивление начальной пластической деформации
 $\mathbf{t}$ — единичный вектор
 T_3 — температура закалки
 T_K — критическая температура сверхпроводника, температура Курнакова
 T_n — температура насыщения
 $T_{\text{пл}}$ — температура плавления
 T_x — температура хрупко-вязкого перехода
 u_{ij} — элемент матрицы поворота
 u_i — смещение
 U — внутренняя энергия кристалла, потенциальная энергия электрона
 $U_{\text{кул}}$ — электростатическая энергия
 $U_{\text{от}}$ — потенциал отталкивания
 $U_{\text{пр}}$ — потенциал притяжения
 $U_{\text{реш}}$ — внутренняя энергия кристалла

$U_{\Lambda\Lambda}$ – энергии парной связи
 $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ – поле смещения
 U_{ik} – парные потенциалы меж-
 атомного взаимодействия
 v – скорость
 v_d – скорость дрейфа электронов
 $v_{зв}$ – скорость звука
 $v_{п.уст}$ – скорость установившейся
 ползучести
 v_F – скорость Ферми
 v_l – скорость продольных колеба-
 ний
 v_m – скорость переползания
 дислокаций
 v_τ – скорость крутильных колебаний
 V – объем, скорость закалки
 V_a – атомный (молярный) объем
 W – суммарная энергия релакса-
 ции, число способов выбора
 $W_{обм}$ – энергия обменного взаи-
 модействия
 X_i – термодинамическая сила
 z – координационное число, пол-
 ное число состояний
 Z – валентность, число электро-
 нов в атоме, число атомов в
 элементарной ячейке
 α – коэффициент линейного рас-
 ширения, коэффициент мяг-
 кости, растворимость B в A ,
 температурный коэффициент
 электросопротивления
 β – коэффициент объемного тер-
 мического расширения
 γ – коэффициент электронной
 теплоемкости, постоянная
 Грюнайзена, сдвиговая де-
 формация, энергия дефекта
 упаковки

Γ – частота скачков вакансий
 ε – деформация, условная отно-
 сительная деформация
 $\dot{\varepsilon}_п$ – скорость пластической де-
 формации
 ε_ϕ – энергия фонона
 ε_{ll} – дилатация кристаллической
 решетки
 ε_{ij} – компоненты тензора дефор-
 маций
 ξ – длина когерентности
 η – вязкость
 θ_D – температура Дебая
 θ_K – температура Кюри
 θ_N – температура Нееля
 λ – глубина проникновения маг-
 нитного поля в сверхпровод-
 ник, длина волны, теплопро-
 водность
 $\lambda_{реш}$ – решеточная теплопроводность
 $\lambda_{эл}$ – электронная теплопровод-
 ность
 μ – относительная магнитная
 проницаемость, химический
 потенциал, подвижность, ко-
 эффициент поглощения
 μ_0 – магнитная проницаемость
 вакуума
 ν – частота колебаний, коэффи-
 циент Пуассона
 ν_0 – частота колебаний атома
 $\bar{\nu}$ – среднее число смещенных
 атомов
 ρ – плотность, плотность дисло-
 каций, удельное электросо-
 противление
 ρ_v – плотность дислокаций на
 верхнем пределе текучести

ρ_n – плотность дислокаций на нижнем пределе текучести
 ρ_n – плотность подвижных дислокаций
 $\rho_{\text{фон}}$ – электросопротивление, обусловленное рассеянием на фононах
 $\rho(r)$ – электронная плотность
 σ – напряжение, поверхностная энергия, поверхностное натяжение, скорость изменения энтропии, удельная электропроводность
 $\sigma_{\text{в}}$ – временное сопротивление разрушению, предел прочности
 $\sigma_{\text{кр}}$ – критическое напряжение сдвига
 $\sigma_{\text{р}}$ – разрушающее напряжение
 $\sigma_{\text{т}}$ – предел текучести
 $\sigma_{\text{ф}}$ – сечение фонон-фононного рассеяния
 $\sigma_{\text{фон}}$ – электропроводность, обусловленная рассеянием на фононах
 $\sigma_{0,05}$ – условный предел упругости
 $\sigma_{\text{т}}^{\text{в}}$ – верхний предел текучести
 $\sigma_{\text{т}}^{\text{н}}$ – нижний предел текучести
 $\sigma_{\text{м}}$ – среднее напряжение цикла
 σ_{max} – ограниченный предел выносливости
 σ_R – предел выносливости
 τ – время, время релаксации, касательное напряжение
 $\tau_{\text{П}}$ – критическое напряжение сдвига, напряжение Пайерлса
 $\tau_{\text{р}}$ – время до разрушения
 φ – текучесть
 φ, ψ, θ – углы Эйлера
 θ – постоянная Вейсса

χ – объемная магнитная восприимчивость, электроотрицательность
 $\chi_{\text{а}}$ – атомная магнитная восприимчивость
 $\chi_{\text{г}}$ – удельная магнитная восприимчивость
 $\chi_{\text{пара}}$ – парамагнитная восприимчивость
 $\chi_{\text{эл}}^{\text{диа}}$ – диамагнетизм свободных электронов
 $\chi_{\text{эл}}^{\text{пара}}$ – парамагнетизм Паули
 ψ – волновая функция
 ω – круговая частота, ширина границы зерна
 ω_{ij} – тензор поворота
 ω – вектор ротации, вектор Франка
 Ω – активационный объем, объем одного атома
 $\Psi(r)$ – решеточная функция Дирака
 ГПУ – гексагональная плотноупакованная структура
 ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка (структура)
 к.ч. – координатное число
 ОПФ – обратная полюсная фигура
 ОЦК – объемно-центрированная кубическая решетка (структура)
 ПВА – первично выбитый атом
 ППФ – прямая полюсная фигура
 ПРН – полная решетка наложения
 PCY – решетка совпадающих узлов
 Φ_0 – квант магнитного потока
 ФРО – функция распределения ориентаций

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Физическое материаловедение» представляет собой обобщенное 8-томное издание учебного материала по всем учебным дисциплинам базовой материаловедческой подготовки, проводимой по кафедре Физических проблем материаловедения Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». Содержание учебника полностью соответствует Государственному образовательному стандарту по материаловедческим специальностям, в рамках которого студенты осваивают курсы высшей математики, общей и теоретической физики, включая теоретическую физику твердого тела. Название глав учебника практически совпадают с названием учебных дисциплин, входящих в базовую материаловедческую подготовку бакалавров, магистров и инженеров-физиков, и даны в порядке их изучения студентами в МИФИ.

В основу учебника положены учебные пособия, изданные авторами учебника в последние годы, перечень которых указан в предисловии к каждому из семи томов. Цель данного многотомного учебника состоит в том, чтобы систематически и последовательно изложить основы физического материаловедения, восполнить дефицит специальной литературы по материаловедению и физике твердого тела. Особенность учебника состоит в том, что значительное внимание уделено вопросам радиационной физики твердого тела, моделированию физических и физико-химических процессов в твердом теле, рассмотрению конструкционных и ядерных материалов ядерно-энергетических установок.

Том 1 содержит учебный материал по избранным разделам физики твердого тела, изложенный в главах «Физическая кристаллография» (авторы доцент В.Н. Яльцев и ст. преподаватель В.И. Скрытный), «Дефекты кристаллической решетки» (автор профессор А.Г.Залужный), «Физика твердого тела» (авторы доценты Е.А. Смирнов и Г.Н. Елманов) и «Физика прочности и механические свойства» (автор профессор Ю.А. Перлович).

Том 2 посвящен описанию учебного материала по основам материаловедения и включает главы: «Термодинамика в материаловедении» (авторы профессор В.В. Нечаев и доцент Е.А. Смирнов), «Диаграммы фазового равновесия» (автор доцент С.А. Кохтев), «Закономерности формирования структуры сплавов из расплава» (авторы профессор Б.А. Калинин и ст. преподаватель А.А. Полянский) и «Совместимость и коррозия материалов» (автор доцент В.И. Стаценко).

Том 3 содержит описание основных методов исследования структурно-фазового состояния материалов и включает главы: «Дифракционные методы исследования» (авторы доцент В.Н. Яльцев и ст. преподаватель В.И. Скрытный), «Физические методы исследования материалов» (автор

доцент Н.В. Волков), «Ядерно-физические методы исследования материалов» (автор профессор В.П. Филиппов).

Том 4 содержит описание различных вопросов радиационной физики твердого тела и моделирования физических и физико-химических процессов и включает главы: «Взаимодействие излучения с веществом» (автор профессор В.Л. Якушин), «Радиационная физика твердого тела» (авторы профессор Якушин В.Л. и доцент Г.И. Соловьев), «Основы компьютерного моделирования в материаловедении» (авторы доцент Е.Г. Григорьев и старший научный сотрудник М.Г. Ганченкова), «Физические основы компьютерного проектирования материалов» (автор профессор А.Л. Удовский).

Том 5 посвящен описанию физико-химических принципов разработки новых материалов и их обработки. Сюда включены главы: «Физико-химические основы выбора и разработки материалов» (автор профессор Б.А. Калинин, профессор Штромбах Я.И. и старший преподаватель А.А. Полянский), «Высокочистые вещества и материалы» (авторы профессора Б.А. Калинин, В.В. Нечаев и доцент Г.Н. Елманов), «Методы получения и обработки материалов» (авторы профессор Б.А. Калинин и доцент А.В. Шульга), «Стабилизация структурно-фазового состояния материалов» (авторы профессор Б.А. Калинин и старший преподаватель А.А. Полянский), «Аморфные металлические сплавы» (автор профессор Б.А. Калинин и старший преподаватель А.Н. Сучков), «Наноструктурные материалы» (автор профессор М.И. Алымов) и «Функциональные материалы» (автор профессор И.И. Чернов, доцент А.Н. Калашников и ассистент М.А. Бурлакова).

Том 6 посвящен описанию перспективных конструкционных материалов ядерно-энергетических установок и включает главы: «Сплавы легких металлов» (авторы профессора Б.А. Калинин, И.И. Чернов и Ю.В. Тузов), «Сплавы на основе циркония» (авторы профессора П.А. Платонов и И.И. Чернов), «Конструкционные стали» (авторы профессора Б.А. Калинин, П.А. Платонов, Я.И. Штромбах и И.И. Чернов), «Жаропрочные никелевые сплавы» (авторы профессора Б.А. Калинин и И.И. Чернов), «Сплавы тугоплавких металлов» (авторы профессора Б.А. Калинин и И.И. Чернов), «Реакторный графит» (авторы профессора П.А. Платонов и И.И. Чернов).

Том 7 посвящен описанию перспективных ядерных топливных материалов ядерно-энергетических установок (авторы профессора Ю.Г. Годин, В.Г. Баранов и В.В. Новиков и доценты А.В. Тенишев и А.В. Хлунов) и включает главы: «Ядерные топливные материалы», «Металлическое ядерное топливо», «оксидное ядерное топливо», «Карбидное ядерное топливо», «нитридное ядерное топливо», «дисперсное ядерное топливо» и «Дисперсное ядерное топливо на основе микротвзлов».

Том 8 содержит описание сверхпроводящих материалов (авторов Дергунова Е.А., Исаенкова М.Г., Потанина Л.В.) и включает главы с описанием теоретических основ сверхпроводимости, низкотемпературных сверхпроводящих материалов, методов их получения, исследования и контроля структурно-фазового состояния и свойств, высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), композиционных сверхпроводников на основе диборида магния и бинарные соединения металлов с атомами пятой группы (пниктиды), перспективы их применения.

Учебник содержит достаточное количество фактического материала и может быть использован не только студентами, но и аспирантами, инженерами и научными сотрудниками. В подготовке учебника принимали участие ведущие преподаватели кафедры физических проблем материаловедения НИЯУ МИФИ при общем редактировании профессора Б.А. Калина. Практически все авторы имеют многолетний опыт преподавания в МИФИ.

Учебный материал представлен с учетом уровня физико-математической подготовки студентов в соответствии с Государственными образовательными стандартами.

Каждая глава содержит контрольные вопросы и список литературы, использованной авторами и рекомендуемый студентам для более детального изучения материала. Каждый том снабжен предметным указателем и списком условных обозначений и сокращений в тексте.

Авторы будут весьма признательны за предложения и замечания по содержанию учебника, которые учтут при его переиздании.

Предисловие к тому 1

Том 1 содержит учебный материал по физике конденсированного состояния.

В главе 1 «Физическая кристаллография» (авторы доцент В.Н. Яльцев и старший преподаватель В.И. Скрытный) описаны кристаллическое состояние, основы кристаллографии, симметрия кристаллов и ее представление с позиций теории групп, структура кристаллов и плотнейшие упаковки атомов, физические свойства кристаллов, кристаллография пластической деформации, границ зерен и мартенситного превращения.

В главе 2 «Дефекты кристаллической решетки» (автор профессор А.Г. Залужный) описаны точечные дефекты, включая вакансии, междоузельные атомы и их комплексы, дефекты упаковки, дислокации краевые, винтовые и смешанные, их движение, упругие свойства, взаимодействие с

дислокациями, точечными дефектами и фазами, дислокационные структуры и дислокационные реакции.

В главе 3 «Физика твердого тела» (авторы доценты Е.А. Смирнов и Г.Н. Елманов) представлены классификация конденсированных систем и межатомного взаимодействия, основы электронной теории кристаллов, теория фаз в твердых телах, термодинамика фазовых превращений в металлах и сплавах, диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах, электрические, магнитные, тепловые и упругие свойства твердых тел, релаксационные явления и внутреннее трение.

В главе 4 «Физика прочности материалов» (автор профессор Ю.А. Перлович) рассмотрены физические основы прочности в основном металлических материалов на примере испытаний на одноосное растяжение. Проанализированы основные механические свойства и процессы, протекающие в материалах на последовательных стадиях деформации. При описании деформационного поведения материалов использована устоявшаяся общепринятая трактовка этих процессов, излагаемая в наиболее известных монографиях по рассматриваемой проблематике.

В основу учебника положены учебные пособия, изданные авторами: «Основы рентгенографии металлов» (А.А. Русаков, В.Н. Яльцев, В.И. Скрытный, 1994–1998), «Практикум по физической кристаллографии» (В.Н. Яльцев, В.И. Скрытный, 2011), «Точечные дефекты кристаллического строения металлов и сплавов» (А.Г. Залужный, 1987), «Дислокации в кристаллах, их движение и упругие свойства» (А.Г. Залужный, 1990), «Металлофизика высокопрочных сплавов» (А.Г. Залужный, 1994), «Термодинамика сплавов» (Е.А. Смирнов, 1979, 1985), «Применение термодинамики необратимых процессов к анализу диффузионных явлений в реакторных материалах» (Е.А. Смирнов, 1984), «Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах» (К.П. Гуров, Е.А. Смирнов, А.Н. Шаболин, 1990), «Физические свойства металлов и сплавов», (Е.А. Смирнов, Н.А. Соколов, Е.И. Яковлев, 1992), «Термодинамика фазовых превращений в металлах и сплавах» (Е.А. Смирнов, 1998), «Программирование в материаловедении», (Г.Н. Елманов, 2001), «Термодинамические расчеты металлургических процессов» (В.В. Нечаев, Г.Н. Елманов, 2001), «Физическая химия сплавов» (В.В. Нечаев, Е.А. Смирнов, 2006).

Каждая глава содержит контрольные вопросы и список литературы, использованный авторами и рекомендуемой студентам для более детального изучения материала. Том снабжен предметным указателем и списком условных обозначений и сокращений в тексте.

ГЛАВА 1. ФИЗИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Современная кристаллография в широком смысле этого понятия включает в себя не только теорию симметрии кристаллов, но и методы структурной кристаллографии, изучение реальной структуры, образование и физические свойства кристаллов. Конкретные применения кристаллографических теорий и методов дают выход структурной кристаллографии в физику твердого тела, материаловедение, органическую химию, химию полимеров, молекулярную биологию, в изучение жидкостей и газов.

Курс физической кристаллографии предполагает рассмотрение не только кристаллографии и элементов симметрии в рамках теории твердого тела, но и структуры реальных моно- и поликристаллов. Основная задача курса – научить студентов, занимающихся физическим материаловедением, кристаллографическому подходу при анализе результатов эксперимента.

1.1. Кристаллическое состояние

Кристаллами называют твердые тела, обладающие упорядоченной трехмерно-периодической пространственной атомной структурой. Кристаллическое состояние есть термодинамически равновесное состояние твердого тела. Каждой твердой фазе фиксированного химического состава при данных термодинамических условиях соответствует одна определенная кристаллическая структура. Наличие естественных плоских граней у кристалла (ограничение кристалла) является проявлением внутреннего атомного строения кристаллического вещества.

1.1.1. Основные законы кристаллографии

Основные законы кристаллографии получены при изучении внешней огранки кристаллов, поэтому их иногда называют геометрическими или эмпирическими. Ограничение кристаллов характеризуется, прежде всего, наличием плоских граней. У кристаллов одного и того же вещества внешний облик или *габитус*, т.е. размеры, форма и даже число граней может быть разным, но их можно так

расположить в пространстве, что некоторые грани окажутся параллельными. Такие грани называются *соответственными*.

Первый закон кристаллографии – *закон постоянства углов* сформулирован датским ученым Н. Стеноном на примере двух веществ – кварца и гематита. Он гласит: *углы между соответственными гранями кристаллов данного вещества постоянны и характерны для этого вещества*.

Французский кристаллограф аббат Р.Ж. Гаюи нашел второй закон кристаллографии – *закон рациональных параметров*. Если в качестве трех координатных осей кристалла выбрать некоторые его ребра, то *отрезки, отсекаемые гранями на осях кристалла, относятся как целые числа*. Таким образом, эти отрезки могут быть выражены как кратные некоторых осевых единиц. Наличие таких осевых единиц в трех направлениях приводит к выводу о трехмерной микропериодичности строения кристаллов. Из закона рациональных параметров и представлений об атомизме с необходимостью вытекает утверждение о трехмерно-периодическом атомном строении кристаллов.

Е.С. Федоров и А. Шенфлис теоретически доказали наличие 230 пространственных групп симметрии атомной структуры кристаллов. Однако первым прямым доказательством существования пространственной решетки стало явление дифракции рентгеновских лучей, открытое М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом.

В кристаллографии и физике оказались важными группы, в которых три переменные остаются геометрическими координатами пространства, а четвертая имеет иной физический смысл. Такой переменной является время или такие физические величины, как спин, знак заряда и т. п. Такого рода обобщения симметрии называют *антисимметрией* и *цветной симметрией*, а соответствующие группы – *шубниковскими* и *беловскими*, поскольку операцию антисимметрии предложил в 50-х годах прошлого века А.В. Шубников, а цветные группы – Н.В. Белов.

1.1.2. Макроскопические и микроскопические характеристики кристаллов

Наиболее общими *макроскопическими* свойствами кристаллического вещества являются *однородность, анизотропия и симметрия*.

Понятие *макроскопической однородности* означает, что в любых участках кристаллического вещества все свойства его тождественны. Интересующее нас свойство кристалла F может быть скалярным (например, теплоемкость, плотность), векторным (например, поляризация) или в общем случае тензорным (например, упругость). Понятие кристаллической однородности означает независимость любого свойства F при переходе от измерения в точке $\mathbf{x}$ (x_1, x_2, x_3) к любой другой точке $\mathbf{x} + \mathbf{x}'$ ($x_1 + x'_1, x_2 + x'_2, x_3 + x'_3$):

$$F(\mathbf{x}) = F(\mathbf{x} + \mathbf{x}'). \quad (1.1)$$

Другими словами, *однородность есть инвариантность свойств относительно произвольного переноса начала координат в кристаллическом веществе.*

Понятие макроскопической однородности позволяет рассматривать кристаллическое вещество как *непрерывное*, как однородную непрерывную среду. Такой подход чрезвычайно важен в кристаллографии, так как позволяет давать феноменологическое описание многих физических свойств кристаллов без использования представлений об их дискретном атомном строении.

Не только кристаллы, но и жидкости, аморфные тела и газы обладают свойством макроскопической однородности. Специфичность кристаллического вещества и отличие его от других состояний проявляется при рассмотрении его анизотропии.

Если в соответствии с принципом макроскопической однородности можно отнести свойство F к произвольной точке, то *анизотропию можно описать как ориентационную зависимость свойства F* , т.е. зависимость его от направления $\mathbf{n}$, вдоль которого определяется свойство:

$$F(\mathbf{n}_1) \neq F(\mathbf{n}_2). \quad (1.2)$$

Анизотропия свойственна не только кристаллам, но сохраняется в кристаллических текстурах, присуща жидким кристаллам, природным и синтетическим полимерным веществам. Анизотропия этих веществ, как и кристаллов, в основном определяется их атомным строением и не обязательно требует различия всех свойств во всех направлениях. Наоборот, допустимо закономерное равенство F для некоторых разных направлений. Такое равенство есть не что иное, как проявление симметрии кристаллов.

Симметрию физического свойства F можно представить в виде:

$$F(x) = F(x') = \dots = F(x^{(n)}), \quad (1.3)$$

т.е. симметричная функция F инвариантна относительно определенного закона преобразования аргументов.

С точки зрения симметрии можно сформулировать понятие кристаллической однородности и анизотропии. Однородность – *независимость свойств кристаллического вещества от выбора точки измерения* – с позиций симметрии является инвариантностью по отношению к произвольному, параллельному себе его переносу. Анизотропия же кристаллов – *зависимость свойств от направлений* – проявляется в рамках симметрии: функции, описывающие свойства, являются симметричными.

Таким образом, кристаллическое вещество по своим макроскопическим признакам можно определить как *однородную анизотропную симметричную среду*.

1.1.3. Решетка и структура кристаллов

Рассмотрим более подробно закономерности внутреннего строения кристаллов. *Структурой вещества называют конкретное расположение атомов в кристалле*. Всякое кристаллическое вещество можно разбить на тождественные участки (ячейки), содержащие один или несколько определенным образом расположенных в них атомов. Бесконечно протяженное расположение атомов, состоящее из периодически повторяющихся одинаковых ячеек, называют *кристаллическим пространством*.

Преобразованием симметрии называют операцию, переводящую точки кристаллического пространства в новое положение без изменения расстояний между всеми его точками. Две точки кристаллического пространства O и O' являются *гомологичными* (эквивалентными), если существует такое преобразование симметрии, переводящее O в O' , после которого кристаллическое пространство нельзя отличить от исходного ни в отношении свойств, ни в отношении геометрии расположения его точек.

Математически кристаллическое пространство строят на следующих постулатах:

1) не все точки кристаллического пространства одинаковы (в любом смысле);

2) кристаллическое пространство однородно, т.е. существует шар такого постоянного радиуса R (*шар однородности*), что где бы его ни выбрать, внутри него найдется точка x' , симметрично равная любой наперед заданной точке пространства x ;

3) в пространстве есть такие точки (по крайней мере, одна точка x), что вокруг них в шаре радиуса r (*шар дискретности*) нет ни одной симметрично равной им точки.

Указанные постулаты достаточны для построения всей геометрической кристаллографии и вывода многих геометрических свойств кристаллического вещества.

Выберем любую точку кристаллического пространства, например точку O (рис. 1.1).

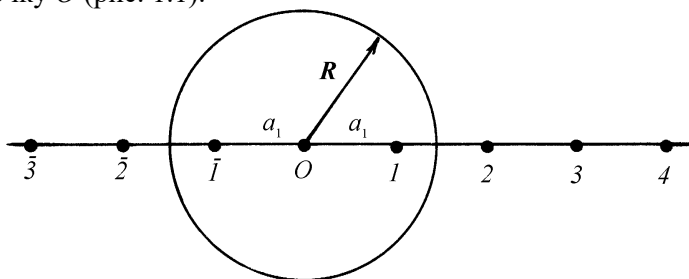


Рис. 1.1. Узловой ряд

Опишем вокруг нее шар однородности с радиусом R с центром в данной точке. Из рентгеновских данных установлено, что значение R не превышает 5 нм. Внутри шара однородности обязательно должна найтись хотя бы одна точка, гомологичная ранее заданной. Если этих точек несколько, то выберем из них ближайшую (точка I), находящуюся от выбранной точки на расстоянии a_1 . Проведем через точки O и I прямую. Точка I гомологична точке O и, следовательно, ничем не отличается ни по геометрическим, ни по физическим свойствам. Так как точка O имеет соседом справа точку I , то точка I должна иметь на том же расстоянии гомологичную точку 2 и т.д. Таким образом, получаем ряд гомологичных точек, простирающихся бесконечно вправо от точки O . Аналогично рассуждая, что точка I имеет слева соседнюю гомологичную точку O , приходим к выводу, точка O должна иметь соседом слева точку $\bar{I}$,

расположенную от нее вдоль прямой на расстоянии a_1 , точка $\bar{1}$ – соседом точку $\bar{2}$. В результате получаем бесконечный ряд гомологичных точек, называемый *узловым рядом*. Узловой ряд характеризуется кратчайшим расстоянием между гомологичными точками (узлами) a_1 , называемым *длиной трансляции*. Таким образом, трансляция является преобразованием симметрии, свойственным бесконечному кристаллическому пространству.

Проведя рассуждения, аналогичные сделанным выше, можно показать, что гомологичные точки кристаллического пространства образуют *пространственную решетку*.

Различие между структурой и пространственной решеткой можно проиллюстрировать на примере одномерной атомной структуры, содержащей атомы трех сортов (рис. 1.2).

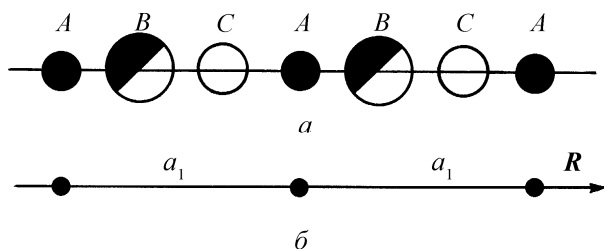


Рис. 1.2. Одномерная атомная структура (а) и отвечающий ей узловой ряд (б)

Поместив любой узел, отвечающий этой структуре, в центр атома сорта A , обнаружим остальные узлы в центрах атомов того же сорта.

Таким образом, *структура кристалла*, будучи физической реальностью, *состоит из атомов*, а *пространственная решетка* как способ представления периодичности повторения в пространстве гомологических точек *состоит из узлов*.

1.2. Основы кристаллографии

1.2.1. Кристаллографические проекции

Внешняя огранка кристалла является характерным признаком данного вещества. На основании анализа углов между гранями можно определить принадлежность кристалла к тому или иному

веществу. Для измерения углов между гранями применяют специальные оптические устройства, называемые *гониометрами*.

Для изображения расположения плоскостей (и ребер) кристалла целесообразно использовать графические методы проектирования на плоскость или сферу.

Часто достаточно знать лишь взаимную ориентацию граней и ребер кристалла. Для этой цели вместо кристалла рассматривают *прямой кристаллографический комплекс*. При переходе от кристалла к кристаллографическому комплексу все параллельные грани кристалла заменяются одной *плоскостью комплекса*, а все параллельные ребра – одной прямой. Точка пересечения указанных геометрических элементов носит название *центра комплекса*.

На рис. 1.3 приведен пример перехода от реального кубического кристалла с усеченными вершинами (так называемый кубооктаэдр) к соответствующему кристаллографическому комплексу, состоящему из трех взаимно перпендикулярных плоскостей и четырех наклонных плоскостей (на рисунке заштрихованы). Ребрам кристалла отвечают три взаимно перпендикулярные прямые.

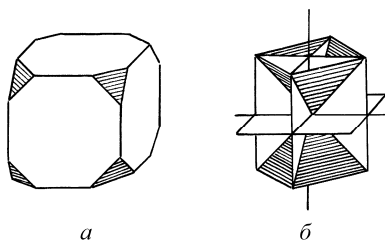


Рис. 1.3. Кристалл (а) и его кристаллографический комплекс (б)

В любом кристаллографическом комплексе имеются плоскости, пересекающиеся по общей прямой. Совокупность таких плоскостей называется *кристаллографической зоной*, а общее направление – *осью зоны*. Таким образом, кристаллографический комплекс состоит из ряда кристаллографических зон.

Во многих случаях используют *обратный (полярный) комплекс*, в котором плоскости прямого (кристаллографического) комплекса заменены нормальными к ним, а прямые – перпендикулярными к ним плоскостями. Для кубического кристалла изображения прямого и обратного комплексов совпадают. Кристаллографическая зона в обратном комплексе изображается плоскостью, отвечающей оси зоны прямого комплекса, и совокупностью пересекающихся в общей точке прямых, являющихся нормальными к плоскостям прямого комплекса.

Для изображения кристаллов применяются следующие виды проекций: линейная, гномоническая, сферическая, гномосферическая, стереографическая и гномостереографическая.

Линейная проекция. Для построения линейной проекции используют прямой кристаллографический комплекс, центр которого C располагают на определенном расстоянии D от плоскости проекции P (рис. 1.4).

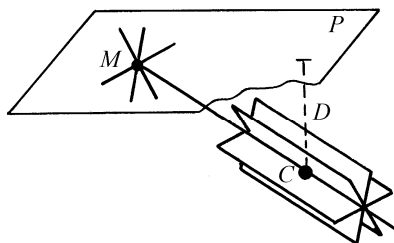


Рис. 1.4. Линейная проекция кристаллографической зоны

Линии и точки пересечения плоскостей и прямых комплекса с плоскостью проекции являются его линейной проекцией. Таким образом, кристаллографическая зона проектируется совокупностью прямых, пересекающихся в общей точке M , являющейся проекцией оси зоны.

Неудобство линейной проекции состоит в том, что для изображения всех прямых и плоскостей кристаллографического комплекса необходима бесконечная плоскость проекции. Кроме того, измерение углов между плоскостями на линейной проекции проводить трудно. Из-за отмеченных недостатков линейная проекция применяется редко.

Гномоническая проекция отличается от линейной тем, что вместо прямого комплекса используется обратный. В этом случае плоскости изображаются на проекции точками, а прямые – линиями. Зона плоскостей проектируется рядом точек, расположенных на прямой, являющейся проекцией оси зоны (рис. 1.5).

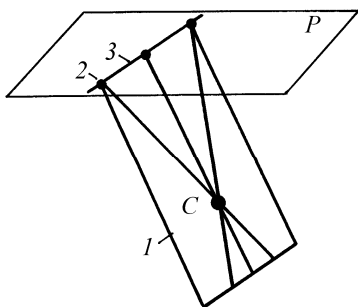


Рис. 1.5. Гномоническая проекция кристаллографической зоны:

- 1 – кристаллографическая зона в обратном комплексе;
- 2 – гномоническая проекция плоскости;
- 3 – гномоническая проекция оси зоны;
- C – центр комплекса;
- P – плоскость проекции

Преимуществом гномонической проекции является возможность определения углов между плоскостями кристаллографического комплекса, поэтому она иногда применяется для построения проекций по лауэграммам ориентированных монокристаллов.

Недостаток гномонической проекции тот же, что и линейной – для полного изображений всех плоскостей и прямых обратного комплекса нужна бесконечная плоскость проекции.

Сферическая проекция получается при проектировании компонентов прямого кристаллографического комплекса, помещенного в центр сферы произвольного радиуса, на сферическую поверхность. Плоскости комплекса изображаются большими кругами, а прямые – точками. Кристаллографическая зона проектируется большими кругами, пересекающимися в двух общих точках (лежащих на одном диаметре) и являющимися проекциями оси зоны.

Гномосферическая проекция получается при проектировании на сферу компонентов обратного комплекса. В этом случае кристаллографическая зона проектируется рядом точек, расположенных на большом круге, являющемся проекцией оси зоны.

Для построения сферических и гномосферических проекций пользуются сферами с градусным делением. Недостаток этих двух типов проекций очевиден – они не являются плоскими.

Стереорафическая проекция. При построении стереографической проекции центр кристаллографического комплекса C совмещается с центром сферы O (рис. 1.6).

В качестве плоскости проекции используют плоскость, проходящую через центр сферы. Сечение сферы плоскостью проекции называют *основным кругом* проекции, а точки пересечения диаметра сферы, перпендикулярного к плоскости проекции, – *полюсами проекции*. Северный полюс (точка N) лежит над плоскостью проекции, а южный полюс (точка S) – под ней. Для получения стереографической проекции прямой соответствующую линию L проводят до пересечения со сферой в точке M_1 и соединяют эту точку проектирующим лучом SM_1 , исходящим из южного полюса S . Пересечение проектирующего луча с плоскостью проекции дает стереографическую проекцию данной прямой в виде точки M_1' . Соответственно проектирование точки пересечения той же прямой L в южном полушарии M_2 проводят проектирующим лучом из полюса N , что дает стереографическую проекцию в виде крестика M_2' .

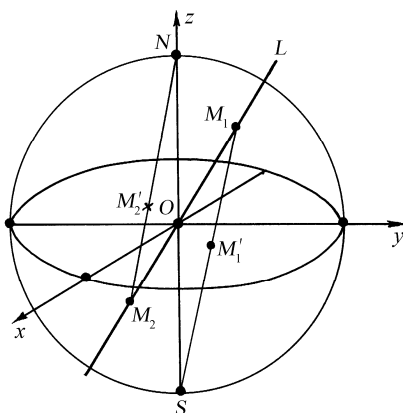


Рис. 1.6. Стереографическая проекция прямой

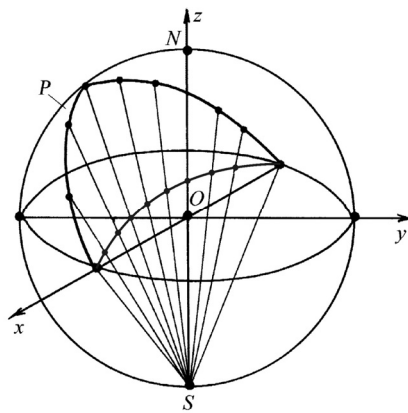


Рис. 1.7. Стереографическая проекция плоскости

Проекции точек северного полушария обозначают точками, а южного – крестиками.

Таким образом, стереографическая проекция прямой кристаллографического комплекса представляет собой две точки (точку и крестик), расположенные на равных расстояниях от центра проекции. Прямая, лежащая в плоскости проекции, изображается двумя точками, находящимися на основном круге проекции. Прямая, перпендикулярная к плоскости проекции, проектируется в ее центр.

Плоскость кристаллографического комплекса P проектируется как дуга большого круга (рис. 1.7), опирающаяся на диаметр основного круга проекции (сплошная при проектировании из северного полушария, пунктирная – из южного).

Плоскость, перпендикулярная к плоскости проекции, имеет вид прямой, проходящей через центр основного круга.

Зона плоскостей проектируется как серия дуг больших кругов, пересекающихся в двух диаметрально противоположных точках, являющихся проекциями оси зоны.

Стереографическая проекция обладает следующими *свойствами*: 1) большие и малые круги на сфере изображаются на стереографической проекции кругами или дугами этих кругов; 2) углы между дугами на сфере равны углам между стереографическими проекциями этих дуг.

С точки зрения теории аналитических функций или теории функций комплексного переменного, стереографическое проектирование с использованием южного полюса устанавливает взаимно однозначное соответствие между всеми точками сферы и точками плоскости проекции (исключая точку S). При этом отображение точек сферы в точки на плоскости является *конформным*, то есть углы между кривыми не изменяются (сохраняются). Таким образом, *стереографическое проектирование есть конформное отображение*, при котором происходит локальное сохранение метрики пространства.

Гномостереографическая проекция (стереографическая проекция обратного комплекса) является более удобной для решения практических задач. На этой проекции плоскости изображаются точками, а прямые – большими кругами. Зона плоскостей проектируется в виде точек, расположенных на большом круге.

Принцип построения гномостереографической проекции плоскости показан на рис. 1.8.

Плоскость P кристаллографического комплекса (центр комплекса совпадает с центром сферы) заменяется нормалью n , проходящей через центр сферы и пересекающей сферу в точке 1 . Соединив точку 1 проектирующим лучом с точкой S , получаем на плоскости проекции точку 2 , являющуюся гномостереографической проекцией плоскости.

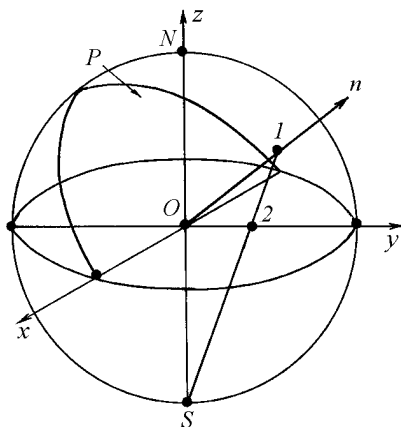


Рис. 1.8. Гномостереографическая проекция плоскости

Координатные сетки Вульфа и Болдырева. Принцип построения *сетки Вульфа* показан на рис. 1.9.

Любой меридиан – стереографическая проекция плоскости, а *меридианы сетки Вульфа – стереографическая проекция кристаллографической зоны, плоскости которой повернуты через каждые 2° вокруг оси x , лежащей в плоскости проекции*. Любая параллель является проекцией конуса с осью x , а *параллели сетки Вульфа соответствуют стереографической проекции се-*

мейства соосных конусов, угол полураствора которых вокруг оси x отличается на 2° .

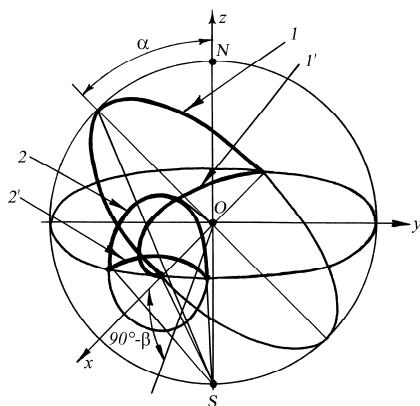


Рис. 1.9. Построение сетки Вульфа: плоскость l проектируется меридианом l' ; конус 2 проектируется параллелью $2'$

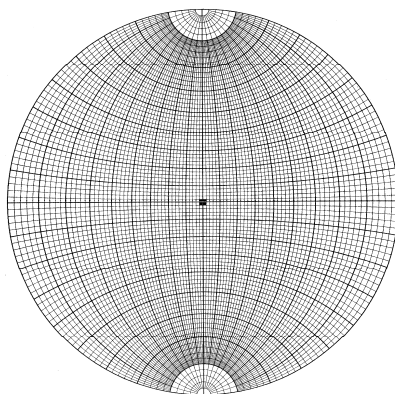


Рис. 1.10. Сетка Вульфа

Особенности сетки Вульфа (рис. 1.10) – равномерная угловая шкала основного круга проекции и неравномерные, но одинаковые шкалы нулевого меридиана и нулевой параллели (экватора). Меридианы и параллели сетки Вульфа в соответствии со свойствами стереографической проекции изображаются дугами окружностей (рис. 1.11). Радиус окружности для меридиана α вычисляют как

$$R_m = (OA_m + OB_m)/2 = (1/2)r[\text{ctg}(\alpha/2) + \text{tg}(\alpha/2)] = r/\sin \alpha, \quad (1.4)$$

а для параллели β

$$R_n = (OA_n - OB_n)/2 = (1/2)r[\text{ctg}(\beta/2) - \text{tg}(\beta/2)] = r \text{ ctg } \beta. \quad (1.5)$$

Положение центра окружности для меридиана α дается отрезком

$$OO_m = (OA_m - OB_m)/2 = r \text{ ctg } \alpha, \quad (1.6)$$

а для параллели β

$$OO_n = (OA_n + OB_n)/2 = r/\sin \beta \quad (1.7)$$

(здесь r – радиус основного круга проекции).

Сетка Болдырева состоит из концентрических окружностей и радиальных прямых (рис. 1.12): первые являются стереографиче-

ской проекцией множества соосных конусов с осью z , а вторые – проекцией зоны плоскостей с той же осью z . С помощью указанных сеток легко определяются углы между плоскостями и прямыми в кристалле, изображенном на стереографической и гномостереографической проекциях.

При практических расчетах на кальке чертят круг того же диаметра, что и у используемой сетки Вульфа или Болдырева. На этот круг наносят проекции плоскостей и направлений, совмещают центр круга с центром выбранной сетки и, вращая кальку вокруг этого центра (следа за тем, чтобы центр круга не смещался), добиваются определенных положений, позволяющих вести численные измерения.

Рассмотрим основные задачи, решаемые с помощью координатных сеток.

Определение угла между двумя направлениями. Поскольку все направления и плоскости кристаллографического комплекса проходят через общую точку – центр комплекса, то любые два направления комплекса всегда лежат в одной плоскости. Угол между двумя рассматриваемыми направлениями находится в этой же плоскости, которая на стереографической проекции изображается меридианом. Поэтому кальку с нанесенными на ней точками, являющимися проекциями рассматриваемых

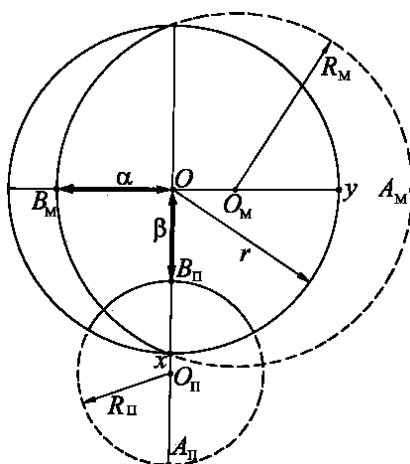


Рис. 1.11. Построение меридианов и параллелей: $R_M, R_П$ – радиусы окружностей для построения меридиана α и параллели β ; $O_M, O_П$ – центры соответствующих окружностей; r – радиус сетки Вульфа

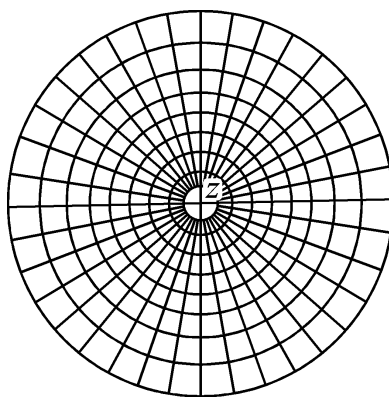


Рис. 1.12. Сетка Болдырева

направлений, поворачивают вокруг центра сетки Вульфа до тех пор, пока эти точки (1–2) не окажутся на одном меридиане сетки (рис. 1.13). Искомый угол α определяют по разности широт, соответствующим параллелям точек 1, 2.

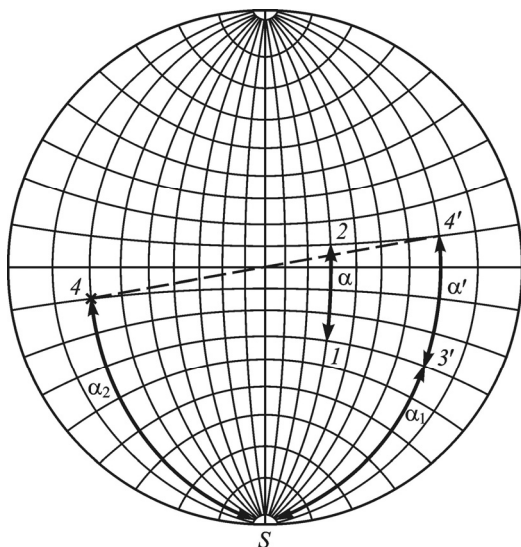


Рис. 1.13. Определение угла между прямыми с помощью сетки Вульфа

Если проекции двух направлений получены проектированием из разных полусфер (на кальке отмечены соответственно точка 3' и крестик 4), то кальку поворачивают таким образом, чтобы оба выхода направлений попали на симметричные меридианы относительно нулевого меридиана. Искомый угол α определяется суммой углов α_1 и α_2 , отсчитываемых по соответствующим меридианам до полюса сетки.

Возможен и другой вариант нахождения угла α . Для этого следует перевести проекцию направления 4 (крестик) в точку 4', что будет отвечать случаю проектирования обоих рассматриваемых направлений из одной (северной) полусферы. Перевод крестика 4 в точку 4' осуществляется просто: крестик 4 соединяют прямой с центром проекции, на продолжении этой прямой откладывают расстояние, равное расстоянию от крестика до центра. Полученную точку 4' располагаем на одном меридиане с точкой 3'. Искомый угол $\alpha' = 180^\circ - \alpha$ отсчитывают вдоль этого меридиана.

Определение направляющих углов для направления. Направляющие углы α , β , γ для произвольного направления можно определить после последовательного измерения углов между стереографической проекцией этого направления R и стереографическими проекциями осей системы координат x , y , z (рис. 1.14).

Если известны направляющие углы α , β , γ для направления, то координаты R_x и R_y стереографической проекции этого направления вычисляют как

$$R_x = r \operatorname{tg}(\gamma/2) \cos \alpha / (\sin \gamma), \quad R_y = r \operatorname{tg}(\gamma/2) \cos \beta / (\sin \gamma), \quad (1.8)$$

где r – радиус основного круга проекции.

Процедура определения сферических углов φ и θ для произвольной прямой показана на рис. 1.15, а координаты R_x и R_y стереографической проекции этой прямой вычисляют так:

$$R_x = r \operatorname{tg}(\theta/2) \cos \varphi, \quad R_y = r \operatorname{tg}(\theta/2) \sin \varphi. \quad (1.9)$$

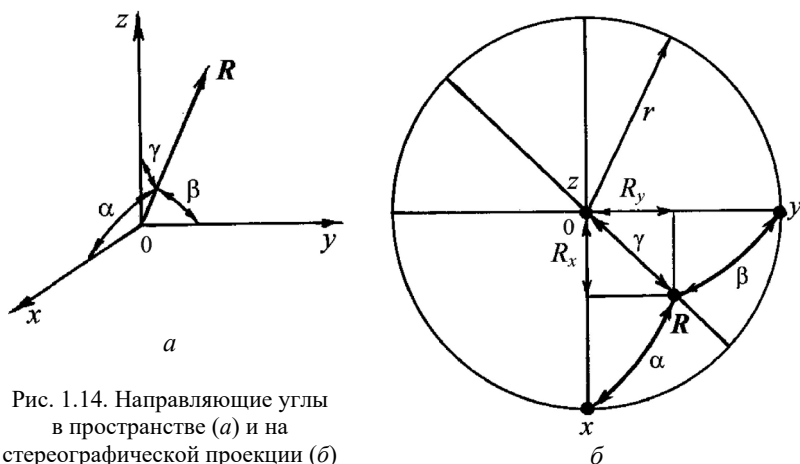


Рис. 1.14. Направляющие углы в пространстве (а) и на стереографической проекции (б)

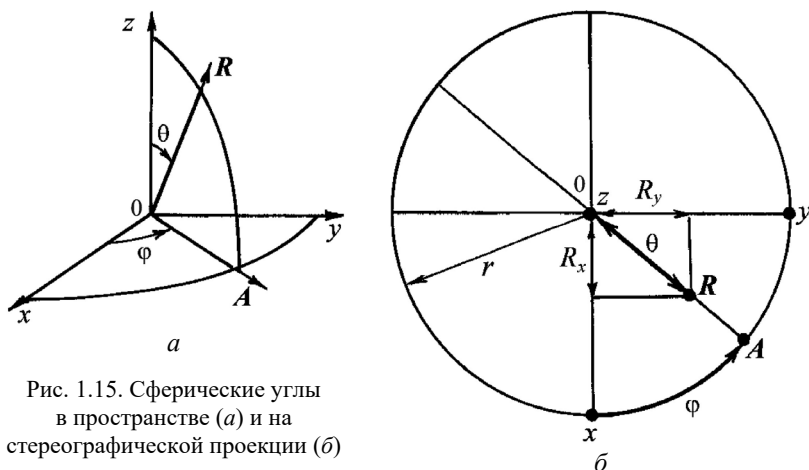


Рис. 1.15. Сферические углы в пространстве (а) и на стереографической проекции (б)

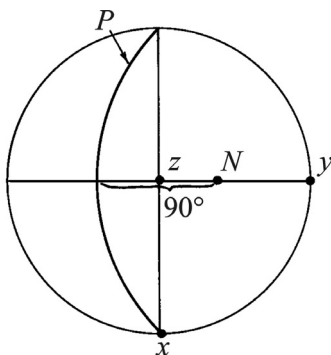


Рис. 1.16. Построение гномостереографической проекции плоскости

Построение гномостереографической проекции плоскости. Плоскость кристаллографического комплекса изображается на стереографической проекции меридианом P . Для построения нормали к плоскости кальку с нанесенной проекцией плоскости P поворачивают вокруг центра сетки Вульфа до совпадения с одним из меридианов сетки (рис. 1.16).

Далее по экватору сетки Вульфа отсчитывают 90° . Полученная точка N является стереографической проекцией нормали к плоскости

или гномостереографической проекцией этой плоскости.

Определение угла между двумя плоскостями. Поскольку угол между плоскостями равен углу между нормальными к этим плоскостям, то достаточно определить угол между гномостереографическими проекциями плоскостей. Сначала найдем нормали N_1 и N_2 к плоскостям P_1 и P_2 (рис. 1.17), затем, поворачивая кальку, добиваемся совмещения точек N_1 и N_2 с одним из меридианов сетки Вульфа. Искомый угол α определяется вдоль этого меридиана.

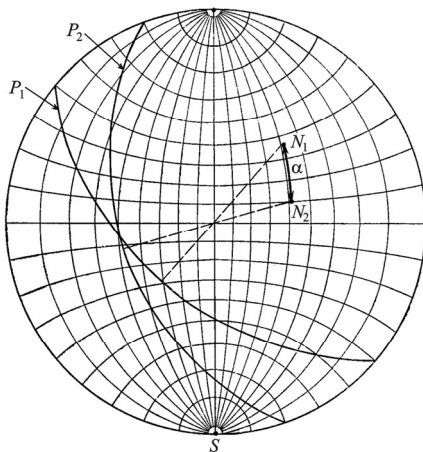


Рис. 1.17. Определение угла между плоскостями

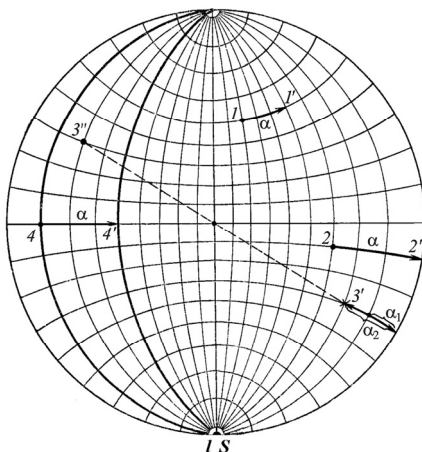


Рис. 1.18. Поворот направления вокруг оси, лежащей в плоскости проекции

Поворот вокруг оси, лежащей в плоскости проекции. Поскольку любое вращение направления связано с нахождением этого направления на конусе, то на стереографической проекции поворот прямой l вокруг оси l , лежащей в плоскости проекции и совпадающей с южным полюсом S , происходит путем перемещения по соответствующей параллели (рис. 1.18).

Сначала совмещают проекцию оси поворота l с полюсом сетки Вульфа, затем точку l смещают по параллели на нужный угол α . Перемещение точек слева направо отвечает повороту вокруг оси l *по часовой стрелке*. Соответственно перемещение точек справа налево отвечает вращению *против часовой стрелки*. Если точка располагается на параллели ближе к основному кругу проекции, чем угол поворота α (например, точка 3), то после поворота на угол $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ эта точка окажется в другой (нижней) полусфере и изображается крестиком ($3'$). Можно эту точку перевести в верхнюю полусферу, соединив прямой точку $3'$ с центром и отложив на ее продолжении отрезок, равный расстоянию от точки $3'$ до центра (точка $3''$ на проекции).

Для осуществления поворота плоскости удобно рассматривать гномостереографическую проекцию плоскости, то есть вместо поворота плоскости P поворачивают нормаль N к этой плоскости, а затем переходят к повернутой плоскости P' (рис. 1.19).

Для плоскости P находят гномостереографическую проекцию N , перемещают по параллели на угол α (точка N'), а затем для N' находят повернутую стереографическую проекцию плоскости P' .

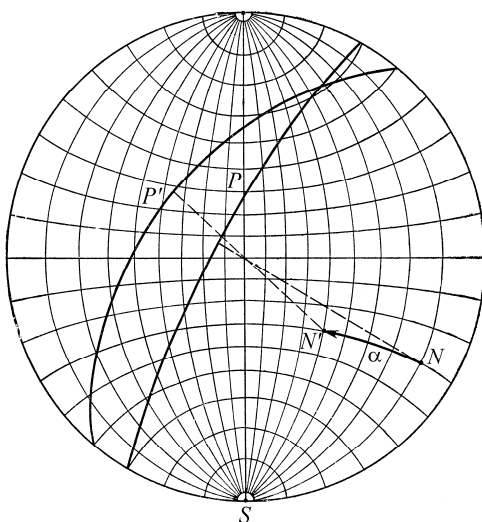


Рис. 1.19. Поворот плоскости вокруг оси, лежащей в плоскости проекции

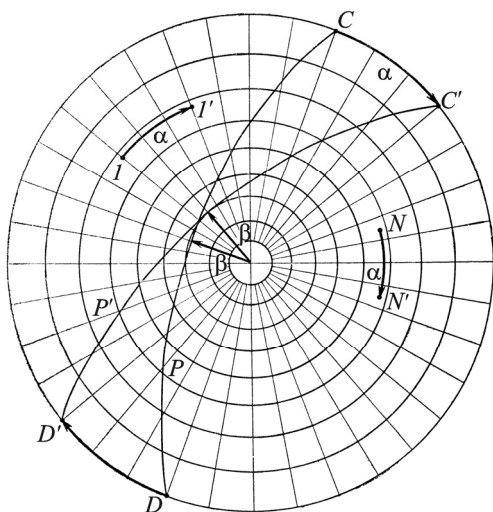


Рис. 1.20. Поворот вокруг оси, перпендикулярной плоскости проекции

Поворот вокруг оси, перпендикулярной к плоскости проекции. Для такого поворота удобно использовать сетку Болдырева (рис. 1.20).

Точки, соответствующие стереографической проекции направления I и гномостереографической проекции плоскости N , перемещаются на угол α по концентрическим окружностям, переходя в точки I' и N' соответственно. Поворот стереографической

проекции плоскости P тоже достаточно прост. Точки пересечения плоскости C и D с основным кругом поворачивают на угол α (точки C' и D'). Затем, поместив точки C' и D' в полюса сетки Вульфа, на кальке проводят меридиан P' , отстоящий от центра сетки на тот же угол β , что и меридиан, соответствующий плоскости P .

Построение малого круга. Малый круг получается при стереографическом проектировании кругового конуса I с углом полураствора меньше 45° (рис. 1.21).

Проектирующий конус 2 является эллиптическим с двумя круговыми сечениями: одно из них – при пересечении со сферой, а второе – на стереографической проекции, причем стереографическая проекция оси кругового конуса не совпадает с центром окружности на стереографической проекции.

Если ось конуса на стереографической проекции изображается точкой O' (рис. 1.22), то малый круг представляет собой геометрическое место точек, образующих с O' угол α (α – угол полураствора конуса).

Для построения малого круга можно провести нулевой меридиан 2 через точку I и, откладывая по нему с помощью сетки Вульфа

в обе стороны от l угол α , получить точки 3 и 4. Поскольку эти точки лежат на диаметре малого круга, то, измерив расстояние между ними и поделив его пополам, найдем центр окружности O' , который не совпадает со стереографической проекцией оси конуса вследствие неравномерности угловой шкалы по нулевому меридиану или экватору сетки Вульфа.

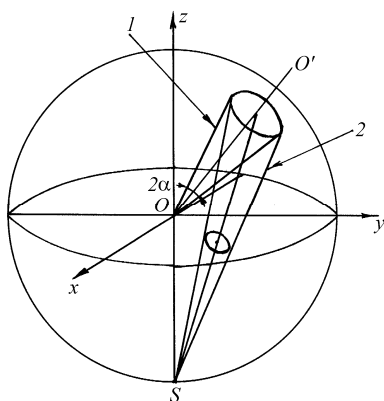


Рис. 1.21. Малый круг на стереографической проекции

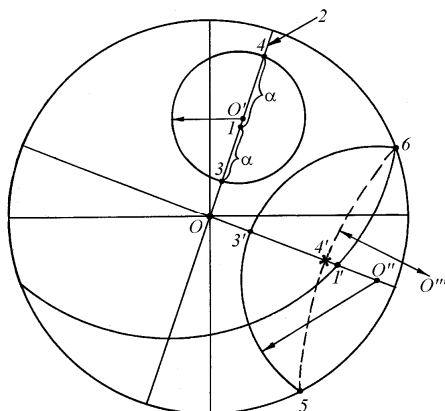


Рис. 1.22. Построение малого круга

Для конуса с достаточно большим углом раствора конуса α диаметрально противоположные точки $3'$ и $4'$ получают проектированием из разных полушарий (точка $3'$ из северного, точка $4'$ из южного и показана крестиком). Теперь для построения малого круга подбирают с помощью сетки Вульфа такие меридианы, для которых расстояния от полюсов (точки 5 и 6) до l' равны α . Малый круг в северном полушарии получают, проведя окружность (с центром в точке O'') через точки $3'$, 5, 6, а в южном полушарии через точки $4'$, 5 и 6 (окружность с центром в O''').

Поворот вокруг произвольной оси. При вращении вокруг произвольной оси l траектория перемещения направления l , образующего угол α с l , изображается соответствующим малым кругом (рис. 1.23).

Из-за неравномерности угловой шкалы по малому кругу угол поворота φ точки l вокруг l нельзя откладывать непосредственно с помощью транспортира.

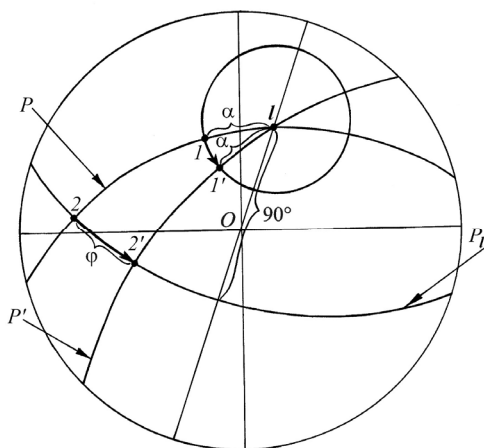


Рис. 1.23. Поворот вокруг произвольной оси

Угол поворота φ является центральным в плоскости P_l , перпендикулярной к оси поворота l . Его можно найти как угол между направлением 2, являющимся пересечением плоскости P , содержащей l и l до поворота, и направлением 2', соответствующим пересечению с плоскостью P' после поворота. Искомое направление l' находится в плоскости P' на угловом расстоянии α от оси поворота l .

Определение эйлеровских углов поворота. Эйлеровские углы используются для описания поворота твердого тела (рис. 1.24,а).

Первый поворот на угол φ происходит вокруг оси z , при этом ось x переходит в x' , а ось y – в y' и система координат $x y z$ переходит в $x' y' z'$. Второй поворот на угол θ – вокруг оси x' , при этом ось y' переходит в y'' , а ось z' – в z'' и система координат $x' y' z'$ переходит в $x' y'' z''$. Третий поворот на угол ψ происходит вокруг оси z'' , при этом ось x' переходит в x'' , ось y'' – в y''' , а система координат $x' y'' z''$ – в $x'' y''' z'''$. Соответствующие повороты на стереографической проекции показаны на рис. 1.24,б.

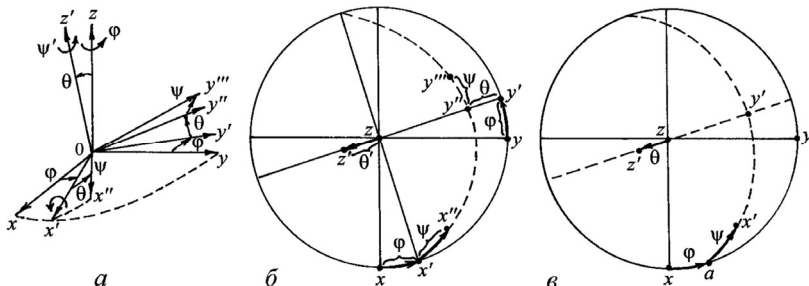


Рис. 1.24. Эйлеровские углы поворота в пространстве (а), на стереографической проекции (б), определение эйлеровских углов на стереографической проекции (в)

Если известно положение осей ортогональной системы координат на стереографической проекции в исходном положении (xyz) и после поворота ($x'y'z'$) (рис. 1.24,б), то, сравнивая с рис. 1.24,а, можно определить эйлеровские углы следующим образом. Если расположить оси x' и y' на меридиане, то его пересечение с основным кругом проекции в точке a позволяет определить угол φ , а угол между точками a и x' соответствует углу ψ . Угол θ определяют как угол между z и z' , расположенными на экваторе.

Определение угла и оси поворота. В кристаллографии для описания поворота твердого тела часто используются такие параметры, как ось поворота l и угол поворота α . Если при повороте направления 1 и 2 переходят в $1'$ и $2'$ соответственно, то, как видно из рис. 1.25,а, ось поворота l находится на пересечении биссекторных плоскостей B_1 и B_2 .

Каждая биссекторная плоскость проходит через соответствующую биссектрису и нормаль к плоскости, содержащей направления до и после поворота. Угол поворота α является центральным углом в отсчетной плоскости P_l с нормалью l .

Если при повороте система координат xyz переходит в $x'y'z'$ (рис. 1.25,б), то ось поворота l можно определить по пересечению меридианов B_1 и B_2 . Каждый из них проходит через гномостереографическую проекцию плоскости $N_{yy'}$ или $N_{zz'}$ и соответствующую биссектрису b_1 или b_2 . Угол поворота α измеряют в плоскости P_l между точками Z_P и Z'_P , являющимися проекциями z и z' на плоскость P_l .

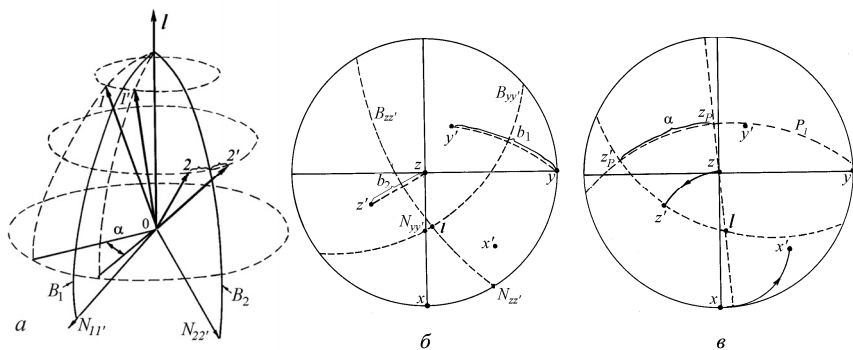


Рис. 1.25. Определение оси и угла поворота в пространстве (а) и на стереографической проекции (б, в)

1.2.2. Пространственная решетка

Любой узел пространственной решетки определяется линейной формой:

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.10)$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – векторы *трансляций*, а m_1, m_2, m_3 – целые числа. Начало координат при этом выбирают в любом узле пространственной решетки

Пространственную решетку получают бесконечным параллельным повторением параллелепипеда, построенного на *векторах кратчайших трансляций* (базисных векторах) $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Такой параллелепипед называют *элементарной ячейкой*. Можно показать, что при сделанном выборе трансляций элементарная ячейка не содержит узлов, находящихся на ее гранях или внутри объема. Такую ячейку называют *примитивной* или *простой*. Всякий узел примитивной ячейки принадлежит одновременно восьми смежным ячейкам, поэтому *примитивная ячейка содержит только один узел решетки*.

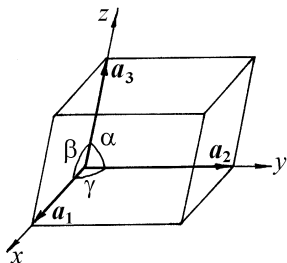


Рис. 1.26. Элементарная ячейка

Длины векторов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ и углы между ними α, β, γ называют *параметрами решетки*, иногда их обозначают как a, b, c и α, β и γ соответственно (рис. 1.26).

Для описания кристаллического вещества используют *кристаллографическую систему координат* с векторами трансляций $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (a, b, c). В общем случае это шесть параметров: косоугольные координаты с неодинаковыми масштабными отрезками по осям:

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ.$$

Пространственные решетки по симметрии расположения узлов разделяются на семь видов, называемых *сингониями* (табл. 1.1).

Важной характеристикой кристаллографической системы является *метрическая матрица* $\mathbf{G} = \{g_{ij}\}$, элементы которой определяются скалярными произведениями базисных векторов:

$$g_{ij} = (\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j). \quad (1.11)$$

Так как скалярное произведение коммутативно, то метрическая матрица всегда *симметрична*: $g_{ij} = g_{ji}$.

Таблица 1.1

Кристаллографические системы координат

Сингонии	Число независимых параметров	Параметры
Триклинная	6	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Моноклинная	4	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ромбическая	3	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбоэдрическая или тригональная	2	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональная	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Кубическая	1	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Из определения метрической матрицы следует, что длина базисных векторов равна

$$a_i = g_{ii}^{1/2}, \quad (1.12)$$

углы α_{ij} между базисными векторами определяются соотношением

$$\cos \alpha_{ij} = g_{ij} / (g_{ii}^{1/2} g_{jj}^{1/2}), \quad (1.13)$$

а определитель метрической матрицы равен квадрату объема элементарной ячейки V , т.е.

$$V = (\det \mathbf{G})^{1/2}. \quad (1.14)$$

Метрические матрицы для некоторых сингоний имеют вид:

$$\mathbf{G}_{\text{куб}} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G}_{\text{тетра}} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{G}_{\text{гекс}} = \begin{pmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G}_{\text{ромбич}} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}.$$

В некоторых случаях для описания пространственной решетки используют *сложные элементарные ячейки*, ребра которых не являются кратчайшими трансляциями, а в центрах граней или в центре объема имеются дополнительные узлы (правила выбора элементарных ячеек рассматриваются в дальнейшем). В этом случае положение узла в решетке задается вектором $\mathbf{R}_{mn} = \mathbf{R}_m + \mathbf{R}_n$, где вектор $\mathbf{R}_n$ определяет положение дополнительных узлов

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.15)$$

n_1, n_2, n_3 – дробные числа, являющиеся координатами трансляционно неидентичных узлов внутри элементарной ячейки, т.е. *базис решетки*. В матричном виде базисы объемноцентрированной (I), гранецентрированной (F) и A -центрированной решеток (A) имеют вид:

$$I - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{vmatrix}, \quad A - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{vmatrix},$$

$$F - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{vmatrix}.$$

1.2.3. Кристаллографические символы

Символы узла. Положение любого узла в пространственной решетке определяется вектором $\mathbf{R}_{mnp}$

$$\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}. \quad (1.16)$$

Три целых числа m, n, p однозначно определяют положение узла и называются *индексами* данного узла. Совокупность чисел m, n, p , записанная в двойных квадратных скобках $[[m_1 \ m_2 \ m_3]]$, называется *символом узла*. Узлы, лежащие на одной прямой, имеют пропорциональные индексы. Числа в символе пишутся подряд, без запятых, читаются порознь. Запятые ставятся лишь в тех (редчайших) случаях, когда индекс двузначен. Знак минус пишется над цифрой. Например, $[[1\bar{2}0]]$ читается «один, минус два, ноль».

В сложных решетках для всех узлов, не лежащих в вершинах элементарных ячеек, числа m_1, m_2, m_3 – дробные. Например, узел, находящийся в центре объема ячейки и ближайший к началу коор-

динат, имеет символы $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$, а узел в центре одной из граней – $[[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$.

Символы узловой прямой. Решетку можно представить как семейство параллельных узловых прямых. Это семейство характеризуется прямой, проходящей через начало координат, которое принимается за первую точку, определяющую данную прямую. Второй определяющей точкой является ближайший узел с целочисленными координатами. Координаты этого узла, взятые в квадратные скобки, принимают за *кристаллографический символ прямой* $[mnp]$. Индексы важнейших направлений в кубическом кристалле приведены на рис. 1.27.

Оси координат имеют символы: $ox - [100]$, $oy - [010]$, $oz - [001]$. Одно из основных преимуществ кристаллографической символики состоит в неизменности символов осей координат для разных сингоний кристаллов.

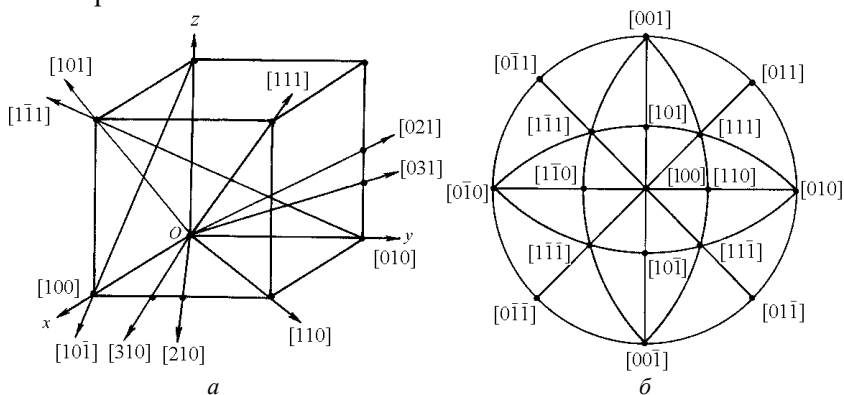


Рис. 1.27. Индексы важнейших направлений в пространстве (а) и на стереографической проекции (б)

Индексы в угловых скобках $\langle mnp \rangle$ используют для обозначения направлений определенного типа, связанных элементами симметрии. Например, для кубической сингонии символ $\langle 100 \rangle$ обозначает направления $[100]$, $[010]$ и $[001]$, а также $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$, т.е. направления, индексы которых отличаются либо перестановкой, либо знаком.

В сложных ячейках можно выделить примитивные ячейки, построенные на кратчайших векторах трансляций. Так, в случае грани-центрированной кубической (ГЦК) решетки примитивная

ячейка построена на векторах $\frac{1}{2} \mathbf{a}[110]$, $\frac{1}{2} \mathbf{a}[011]$, $\frac{1}{2} \mathbf{a}[101]$ (рис. 1.28).

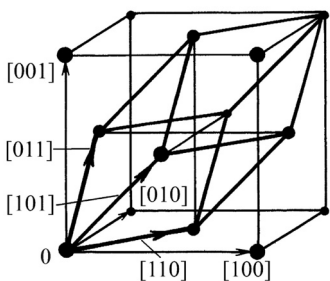


Рис. 1.28. Прimitives ячейка в ГЦК решетке

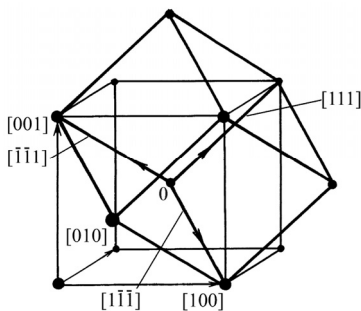


Рис. 1.29. Прimitives ячейка для ОЦК решетки

Прimitives ячейка для объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки построена на векторах $\frac{1}{2} \mathbf{a}[11\bar{1}]$, $\frac{1}{2} \mathbf{a}[\bar{1}11]$, $\frac{1}{2} \mathbf{a}[1\bar{1}1]$ (рис. 1.29).

Базисные векторы primitives ячейки можно представить в матричном виде как

$$\mathbf{A}_{\text{ГЦК}} = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A}_{\text{ОЦК}} = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \\ -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \end{pmatrix}. \quad (1.17)$$

Символы плоскости. Пространственную решетку можно представить семейством параллельных узловых плоскостей. Пусть одна из таких плоскостей семейства отсекает на осях координат отрезки A , B , C . Уравнение такой плоскости в отрезках можно записать в виде

$$(x/A) + (y/B) + (z/C) = 1. \quad (1.18)$$

Переменные x , y , z в этом уравнении являются координатами узлов пространственной решетки, лежащих в данной плоскости, поэтому они равны целому числу m , n , p трансляций по каждой из осей:

$$x = ma; \quad y = nb; \quad z = pc. \quad (1.19)$$

Подставляя значения координат в уравнение (1.18), получаем

$$m(a/A) + n(b/B) + p(c/C) = 1. \quad (1.20)$$

Так как правая часть уравнения (1.20) равна единице, то отношения a/A , b/B , c/C являются рациональными числами. В этом случае отношение между ними всегда равно отношению трех простых (не имеющих общего множителя) целых чисел h , k , l :

$$1/(A/a) : 1/(B/b) : 1/(C/c) = h : k : l. \quad (1.21)$$

Кристаллографическими индексами плоскости (индексами Миллера) называют три целых простых числа h , k , l , которые являются обратным отношением длин отрезков, отсекаемых плоскостью на осях координат, выраженных в соответствующих длинах трансляций. Индексы, заключенные в круглые скобки, называют *кристаллографическим символом плоскости* (hkl). Учитывая пропорциональность индексов

$$h = q(a/A), \quad k = q(b/B), \quad l = q(c/C)$$

и подставляя их в исходное уравнение плоскости, получаем

$$hm + kn + lp = q, \quad (1.22)$$

где q – целое число. Для плоскости, проходящей через начало координат, $q = 0$; для плоскости, ближайшей к началу координат, $q = 1$, причем эта плоскость отсекает на осях координат отрезки

$$A = a/h, \quad B = b/k, \quad C = c/l. \quad (1.23)$$

На рис. 1.30 показано расположение различных кристаллографических плоскостей в кубической элементарной ячейке.

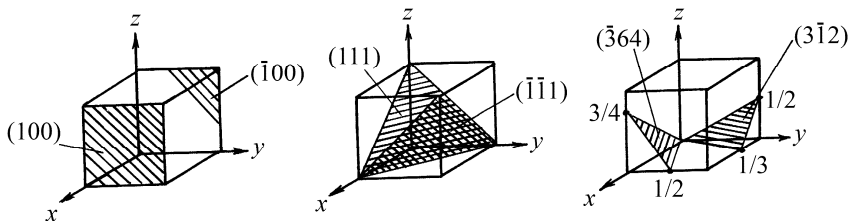


Рис. 1.30. Расположение различных плоскостей в кубической элементарной ячейке

Символ в фигурных скобках $\{hkl\}$ используют для обозначения *симметрично-равнозначных (эквивалентных) плоскостей*, связан-

ных элементами симметрии, и называется *кристаллической формой*. Например, для кубической сингонии символ $\{100\}$ отвечает плоскостям (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$, связанным между собой преобразованиями симметрии. Число плоскостей p в кристаллической форме называют *множителем повторяемости*. Так, в кубической сингонии для $\{100\}$ $p = 6$, для $\{110\}$ $p = 12$, для $\{111\}$ $p = 8$, для $\{123\}$ $p = 48$. Следует отметить, что плоскости, принадлежащие одной кристаллической форме, характеризуются одинаковым межплоскостным расстоянием, т.е. одинаковым расстоянием между двумя соседними параллельными плоскостями.

Четвертый индекс в гексагональной системе. Элементарная ячейка в гексагональной решетке определяется двумя равными

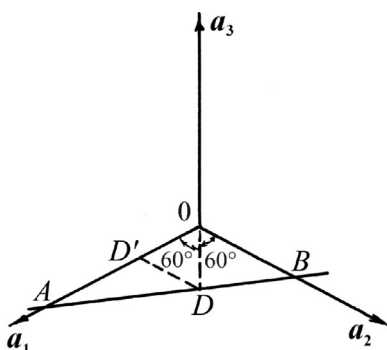


Рис. 1.31. К выводу четвертого индекса в гексагональной системе

векторами a_1 и a_2 , расположенными под углом 120° друг к другу, и осью c , находящейся под прямым углом к плоскости, в которой лежат векторы a_1 и a_2 , называемой *базисной плоскостью*. Узлы решетки, расположенные в базисной плоскости, имеют гексагональную симметрию и характеризуются тремя равноправными осями a_1 , a_2 и a_3 (рис. 1.31).

Поэтому в гексагональной системе принято определять положение плоскости с помощью четырех индексов $(hkil)$, где четвертый индекс i берется по оси a_3 . Так как для определения положения плоскости в пространстве достаточно трех индексов, то четвертый индекс не является независимым, а выражается через остальные.

Проведем в гексагональной системе координат плоскость, следом которой в базисной плоскости является отрезок AB ; эта плоскость отсекает на оси a_1 отрезок $OA = A_1$, на оси a_2 – отрезок $OB = A_2$ и на оси a_3 – отрицательный отрезок $OD = -A_3$ (рис. 1.31). Проведем из точки D прямую, параллельную оси a_2 . Из подобия получившихся треугольников следует, что

$$A_1/A_2 = (A_1 - A_3)/A_3, \quad (1.24)$$

откуда

$$(A_1/A_2) - (A_1/A_3) = -1 \quad \text{или} \quad (1/A_1) + (1/A_2) = 1/A_3. \quad (1.25)$$

Так как индексы являются величинами, обратными отрезкам, отсекаемым плоскостью на осях координат, и по оси a_3 отсекается отрицательный отрезок, то

$$h + k = -i, \quad (1.26)$$

т.е. четвертый индекс равен сумме первых двух, взятой с противоположным знаком.

На рис. 1.32 плоскости гексагональной призмы обозначены с помощью трех и четырех индексов. Символы этих плоскостей в четырехиндексном обозначении отличаются только перестановкой первых трех индексов формы $\{10\bar{1}0\}$. Таким образом, при обозначении с помощью четырех индексов легко обнаруживаются равнозначные плоскости. Однако расчеты в гексагональной системе для упрощения проводят с помощью трех индексов. Четвертый индекс часто опускается и заменяется точкой, т.е. записывается $(hk.l)$.

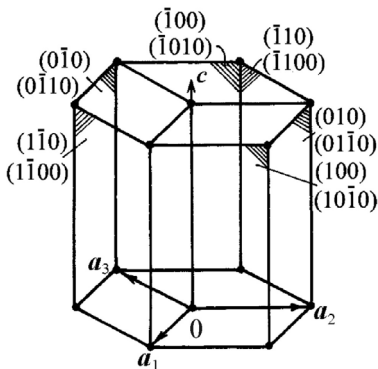


Рис. 1.32. Обозначения плоскостей в гексагональной элементарной ячейке

Символом $\{hkil\}$ обозначают *симметрично-равнозначные* (эквивалентные) плоскости, которые переводятся друг в друга каким-либо элементом симметрии.

Систему обозначений с четырьмя индексами можно использовать и для направлений в гексагональной решетке. Если в системе с тремя индексами направление R записывается в виде

$$R(3) = Ua_1 + Va_2 + Wc, \quad (1.27)$$

то в системе с четырьмя индексами оно имеет вид

$$R(4) = ua_1 + va_2 + ta_3 + wc, \quad (1.28)$$

где индекс t вводится условием

$$u + v + t = 0. \quad (1.29)$$

Так как в гексагональной системе $\mathbf{a}_3 = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$, то, учитывая условие (1.29), выражение (1.28) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(4) &= u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + (u+v)(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + w\mathbf{c} = \\ &= (2u+v)\mathbf{a}_1 + (u+2v)\mathbf{a}_2 + w\mathbf{c}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Сравнивая выражения (1.27) и (1.30), получаем

$$U = 2u + v, \quad V = u + 2v, \quad W = w. \quad (1.31)$$

Решение системы уравнений (1.31) относительно u, v, w имеет вид $u = (2U - V)/3$, $v = (2V - U)/3$, откуда, приводя индексы направлений к общему знаменателю, получим:

$$\begin{aligned} u &= 2U - V, \quad v = 2V - U, \\ w &= 3W, \\ t &= -(u + v). \end{aligned} \quad (1.32)$$

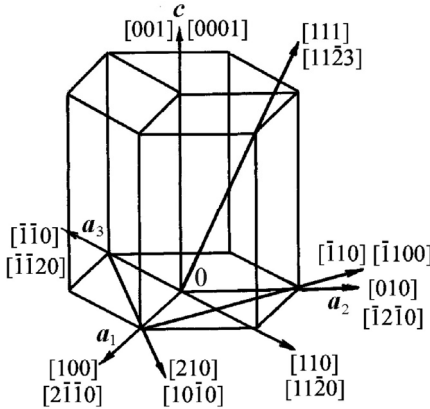


Рис. 1.33. Индексы направлений в гексагональной системе

Примеры перехода от системы обозначений с тремя индексами к обозначениям, в которых используются четыре индекса, даны на рис. 1.33.

Обозначения в четырех индексах позволяют найти *симметрично-равнозначные* (эквивалентные) направления $\langle u \ v \ t \ w \rangle$.

1.2.4. Обратная решетка

Базисные векторы обратной решетки $\mathbf{b}_j$ задаются соотношением

$$(\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j) = \delta_{ij}, \quad (1.33)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера; $\delta_{ii} = 1$; $\delta_{ij} = 0$ ($i, j = 1, 2, 3$).

Из соотношения (1.33) следует, что вектор $\mathbf{b}_1$ перпендикулярен к векторам $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$, поэтому его направление определяется векторным произведением

$$\mathbf{b}_1 = \gamma [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]. \quad (1.34)$$

Умножая выражение (1.34) скалярно на $\mathbf{a}_1$ и учитывая соотношение (1.33), получаем $\gamma = 1/V$, где $V = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]$ отвечает объему

ячейки, построенной на базисных векторах прямой решетки. Таким образом,

$$\mathbf{b}_1 = [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] / V. \quad (1.35)$$

Базисные векторы $\mathbf{b}_2$ и $\mathbf{b}_3$ получают циклической перестановкой соотношения (1.35).

Как видно из соотношения (1.33), прямая и обратная решетки являются взаимно обратными, и, если известны векторы обратной решетки $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ и $\mathbf{b}_3$, вектор прямой решетки находят как

$$\mathbf{a}_1 = [\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3] / V^*, \quad (1.36)$$

где V^* – объем ячейки обратной решетки, причем

$$V V^* = 1. \quad (1.37)$$

Векторы $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ образуют *базис* прямой решетки, а $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ – *базис* обратной решетки. Базисные векторы обратной решетки иногда обозначают как $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$.

В физике твердого тела обратная решетка задается выражением, отличным от соотношения (1.33):

$$(\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j) = 2\pi \delta_{ij}. \quad (1.38)$$

В матричном виде условие (1.33) имеет вид

$$\mathbf{a}\tilde{\mathbf{b}} = \mathbf{b}\tilde{\mathbf{a}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{I}, \quad (1.39)$$

где $\mathbf{I}$ – единичная матрица, $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ – матрицы-столбцы, $\tilde{\mathbf{a}}$, $\tilde{\mathbf{b}}$ – матрицы-строки:

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}; \quad \tilde{\mathbf{a}} = (a_1 \ a_2 \ a_3); \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}; \quad \tilde{\mathbf{b}} = (b_1 \ b_2 \ b_3).$$

Теперь метрическая матрица $\mathbf{G}$ для прямой решетки имеет вид

$$\mathbf{G} = \mathbf{a}\tilde{\mathbf{a}}. \quad (1.40)$$

Элементы метрической матрицы $\mathbf{G}^{-1}$ для обратной решетки определяются как

$$g^{ij} = (\mathbf{b}_i \mathbf{b}_j), \quad (1.41)$$

где $i, j = 1, 2, 3$, т.е.

$$\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{b}\tilde{\mathbf{b}}. \quad (1.42)$$

Длины базисных векторов обратной решетки равны $b_i = (g^{ii})^{1/2}$, а углы между базисными векторами β_{ij} определяются из соотношения

$$\cos \beta_{ij} = g^{ij} / [(g^{ii})^{1/2} (g^{jj})^{1/2}]. \quad (1.43)$$

Найдем соотношение, связывающее метрические матрицы прямого $\mathbf{G}$ и обратного $\mathbf{G}^{-1}$ базисов. Матричное выражение для произвольного вектора $\mathbf{x}$ в прямом и обратном базисе имеет вид

$$\tilde{\mathbf{x}}\mathbf{a} = \tilde{\mathbf{x}}'\mathbf{b}, \quad (1.44)$$

где $\tilde{\mathbf{x}} = (x_1 \ x_2 \ x_3)$, x_1, x_2, x_3 – координаты вектора в прямом пространстве, а $\tilde{\mathbf{x}}' = (x'_1 x'_2 x'_3)$, x'_1, x'_2, x'_3 – координаты этого же вектора в обратном пространстве. Умножая матрицы (1.44) справа на $\tilde{\mathbf{b}}$, получим:

$$\tilde{\mathbf{x}}\mathbf{a}\tilde{\mathbf{b}} = \tilde{\mathbf{x}}'\mathbf{b}\tilde{\mathbf{b}} = \tilde{\mathbf{x}}' \mathbf{G}^{-1}. \quad (1.45)$$

Так как $\mathbf{a}\tilde{\mathbf{b}} = \mathbf{I}$, то

$$\tilde{\mathbf{x}} = \tilde{\mathbf{x}}' \mathbf{G}^{-1}. \quad (1.46)$$

Подставив выражение (1.46) в (1.44), имеем $\tilde{\mathbf{x}}' \mathbf{G}^{-1} \mathbf{a} = \tilde{\mathbf{x}}' \mathbf{b}$, откуда

$$\mathbf{b} = \mathbf{G}^{-1} \mathbf{a}. \quad (1.47)$$

Аналогично, умножая обе части уравнения (1.45) справа на $\tilde{\mathbf{a}}$, получаем $\mathbf{a} = \mathbf{G}\mathbf{b}$ и с учетом соотношения (1.47)

$$\mathbf{G}\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{I}, \quad (1.48)$$

т.е. матрицы $\mathbf{G}$ и $\mathbf{G}^{-1}$ являются взаимно обратными.

Обратные метрические матрицы для некоторых сингоний имеют вид:

$$\mathbf{G}^{-1}_{\text{куб}} = \begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/a^2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G}^{-1}_{\text{ромбич}} = \begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{G}^{-1}_{\text{гекс}} = \begin{pmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G}^{-1}_{\text{тетраг}} = \begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{pmatrix}. \quad (1.49)$$

Базисные векторы прямой и обратной решеток можно представить в виде матриц $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$, причем, если базисные векторы $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ прямой решетки в $\mathbf{A}$ представлены строками, а базисные векторы $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ обратной решетки – столбцами в $\mathbf{B}$, то соотношение (1.33) можно записать как $\mathbf{AB} = \mathbf{I}$, или

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{21} & b_{31} \\ b_{12} & b_{22} & b_{32} \\ b_{13} & b_{23} & b_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.50)$$

Если матрица $\mathbf{A}$ состоит из базисных векторов ГЦК решетки в прямом пространстве, то $\mathbf{A}^{-1}$ – соответствует базисным векторам ОЦК решетки в обратном пространстве:

$$\begin{pmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & -\frac{1}{a} & \frac{1}{a} \\ \frac{1}{a} & \frac{1}{a} & -\frac{1}{a} \\ -\frac{1}{a} & \frac{1}{a} & \frac{1}{a} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.51)$$

Причем если ГЦК решетка в прямом пространстве построена на векторах длиной a и объемом a^3 , то в обратном пространстве ей соответствует ОЦК решетка, построенная на векторах длиной $2/a$ и объемом $8/a^3$.

Вектор обратной решетки. Произвольный узел обратной решетки определяется вектором *обратной решетки* $\mathbf{H}_{HKL}$

$$\mathbf{H}_{HKL} = H\mathbf{b}_1 + K\mathbf{b}_2 + L\mathbf{b}_3,$$

где H, K, L – целые числа с общим множителем q , т.е. $H = qh, K = qk, L = ql$.

Свойства вектора обратной решетки. Пусть вектор

$$\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

находится в плоскости (hkl) , проходящей через узел $[[000]]$ (для такой плоскости $q = 0$), и уравнение плоскости имеет вид

$$hm + kn + lp = 0. \quad (1.52)$$

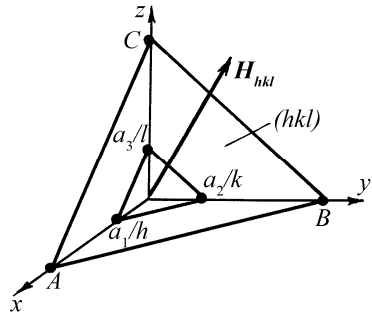


Рис. 1.34. Вектор обратной решетки

Поскольку это соотношение выполняется для любого вектора $\mathbf{R}_{mnp}$, лежащего в плоскости (hkl) , то вектор $\mathbf{H}_{hkl}$ перпендикулярен плоскости (hkl) (рис. 1.34).

Соотношение (1.52) можно рассматривать как *условие зональности (соотношение Вейсса)*, т.е. принадлежности плоскости (hkl) зоне плоскостей с осью $[mnp]$, заданной направлением $\mathbf{R}_{mnp}$.

Плоскость (hkl) , ближайшая к нулевому узлу, отсекает на оси OX отрезок a_1/h , поэтому проекция a_1/h на единичный вектор

$\frac{\mathbf{H}_{hkl}}{|\mathbf{H}_{hkl}|}$ равна *межплоскостному расстоянию* d_{hkl} , т.е. расстоянию между соседними плоскостями семейства (hkl) ,

$$d_{hkl} = \frac{a_1}{h} \frac{\mathbf{H}_{hkl}}{|\mathbf{H}_{hkl}|} = \frac{a_1}{h} \frac{hb_1 + kb_2 + lb_3}{|\mathbf{H}_{hkl}|} = \frac{1}{|\mathbf{H}_{hkl}|}. \quad (1.53)$$

Таким образом, вектор обратной решетки $\mathbf{H}_{hkl}$ по направлению совпадает с нормалью к плоскости (hkl) , а по модулю равен обратному значению межплоскостного расстояния d_{hkl} .

В дифракционных методах исследования, в частности в методе Лауэ, гномостереографические проекции плоскостей называют *точками первого рода*, а стереографические проекции направлений – *точками второго рода*. В кубических кристаллах все точки первого и второго рода совпадают, в тетрагональных кристаллах точки первого рода $\{hk0\}$ и $\{001\}$ совпадают с точками второго рода $\langle hk0 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ соответственно. В гексагональных кристаллах точки первого рода в четырехиндексном обозначении $\{hki0\}$ и $\{0001\}$ совпадают с точками второго рода $\langle hki0 \rangle$ и $\langle 0001 \rangle$, а в трехиндексном обозначении $\{hk0\}$ и $\langle hk0 \rangle$ не совпадают, тогда как $\{001\}$ и $\langle 001 \rangle$ совпадают.

В физической кристаллографии рассматривают вектор обратной решетки не только для идеального монокристалла, но и для мозаичного монокристалла. В этом случае узел обратной решетки выглядит не точкой, где заканчивается вектор обратной решетки, а в виде некоторой области, размытой по поверхности сферы радиуса $H_{hkl} = |\mathbf{H}_{hkl}|$ (рис. 1.35,а), т.е. вектор обратной решетки размывает- ся в *тангенциальных направлениях* $\boldsymbol{\tau}_1$ и $\boldsymbol{\tau}_2$.

При рассмотрении идеального поликристалла, состоящего из случайно разориентированных монокристаллов, узел обратной решетки изображается *сферой радиуса* $R = |\mathbf{H}_{hkl}|$ (рис. 1.35,б).

Если монокристалл находится в поле неоднородных упругих деформаций, то межплоскостное расстояние d_{hkl} изменяется, и узел обратной решетки размывается в *радиальном направлении* $\mathbf{r}$ (рис. 1.35,в). Множество узлов прямой или обратной решеток можно задать *решеточной функцией* (*функцией Дирака*), в каждом узле которой находится δ -функция:

$$\mathcal{I}(\mathbf{r}) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{mnp}), \quad (1.54)$$

$$\mathcal{I}(\mathbf{h}) = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{h} - \mathbf{H}_{hkl}), \quad (1.55)$$

где $\mathbf{r}$ и $\mathbf{h}$ – текущие векторы в прямом и обратном пространствах соответственно.

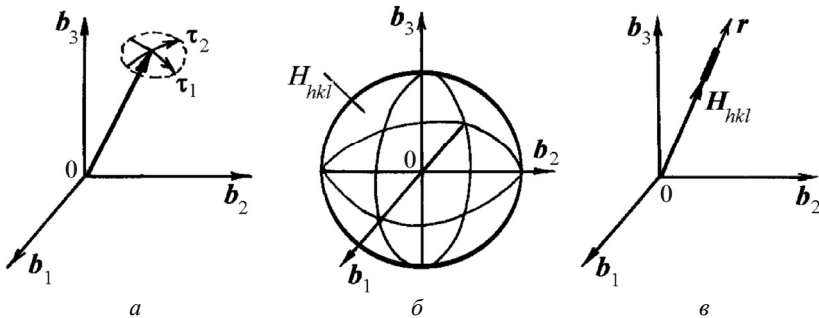


Рис. 1.35. Узлы обратной решетки мозаичного монокристалла (а), поликристалла (б), монокристалла в поле неоднородных упругих деформаций (в)

Функции $\mathcal{I}(\mathbf{r})$ и $\mathcal{I}(\mathbf{h})$ связаны взаимным преобразованием Фурье, поэтому обратное пространство называют *фурье-пространством*. Так, при рассмотрении дифракции рентгеновских лучей на кристаллах в прямом пространстве задается электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, а в обратном – амплитуда рассеянного рентгеновского излучения $A(\mathbf{h})$. По этой причине обратное пространство называют *дифракционным пространством*.

1.2.5. Матрица ортогонального преобразования

Для описания поворотных элементов симметрии используются матрицы *ортогонального* преобразования, которые сохраняют длины векторов и углы между ними. Для матрицы ортогонального преобразования A выполняется соотношение

$$\sum_{i=1}^3 a_{ik} a_{il} = \delta_{kl} \quad (k, l = 1, 2, 3), \quad (1.56)$$

где a_{ij} – элементы матрицы A , а $\delta_{kl} = 1$ при $k = l$ и $\delta_{kl} = 0$ при $k \neq l$. Если A – матрица ортогонального преобразования, то $\det A = \pm 1$ и $A^{-1} = \tilde{A}$. Матрица A с $\det A = +1$ соответствует *собственному* повороту, а с $\det A = -1$ – *несобственному* повороту.

В случае вещественной ортогональной матрицы собственные значения встречаются комплексно-сопряженными парами, по модулю равными единице, а в матрицах нечетной размерности, по крайней мере, одно собственное значение вещественно.

Таким образом, собственные значения матрицы A должны иметь вид: 1 , $\exp(-i\alpha)$, $\exp(+i\alpha)$. При этом фаза α комплексного собственного значения называется *углом поворота*, а *собственный* вектор u с собственным значением $\lambda = 1$ называется *осью поворота*.

Угол поворота α находят из линейного инварианта матрицы поворота A , т.е. из ее следа (обозначают $\text{tr} A$ от английского слова «trace» или $\text{Sp} A$ – от немецкого «Spur»)

$$\text{tr} A = a_{11} + a_{22} + a_{33} = 1 + \exp(-i\alpha) + \exp(+i\alpha) = 1 + 2\cos\alpha. \quad (1.57)$$

Компоненты оси поворота определяются из элементов матрицы поворота A как

$$u_1 : u_2 : u_3 = (a_{32} - a_{23}) : (a_{13} - a_{31}) : (a_{21} - a_{12}). \quad (1.58)$$

Направляющие косинусы оси вращения u определяются как

$$\begin{aligned} l_1 &= u_1 \left(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 \right)^{-\frac{1}{2}}; \\ l_2 &= u_2 \left(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 \right)^{-\frac{1}{2}}; \\ l_3 &= u_3 \left(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 \right)^{-\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (1.59)$$

В общем случае матрица поворота на угол φ вокруг оси $\mathbf{u}$ с направляющими косинусами l_1, l_2, l_3 имеет вид

$$\mathbf{R}(\mathbf{u}, \varphi) = \begin{pmatrix} l_1^2(1 - \cos \varphi) + \cos \varphi & l_1 l_2(1 - \cos \varphi) - l_3 \sin \varphi & l_1 l_3(1 - \cos \varphi) + l_2 \sin \varphi \\ l_1 l_2(1 - \cos \varphi) + l_3 \sin \varphi & l_2^2(1 - \cos \varphi) + \cos \varphi & l_2 l_3(1 - \cos \varphi) - l_1 \sin \varphi \\ l_1 l_3(1 - \cos \varphi) - l_2 \sin \varphi & l_2 l_3(1 - \cos \varphi) + l_1 \sin \varphi & l_3^2(1 - \cos \varphi) + \cos \varphi \end{pmatrix}. \quad (1.60)$$

Если поворот задан *эйлеровскими* углами φ, θ, ψ , то каждая из матриц поворота имеет простой вид в соответствующей *повернутой* системе координат (рис. 1.24). Так матрицы первого поворота на угол φ вокруг оси $z - \mathbf{R}_z(\varphi)$, второго поворота на угол θ вокруг оси $x' - \mathbf{R}_{x'}(\theta)$ и третьего поворота на угол ψ вокруг оси $z' - \mathbf{R}_{z'}(\psi)$ имеют вид:

$$\mathbf{R}_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_{x'}(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{R}_{z'}(\psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матрица поворота $\mathbf{R}(\varphi, \theta, \psi)$ обычно записывается в неподвижной системе координат x, y, z , причем если ее выражать через матрицы $\mathbf{R}_z(\varphi)$, $\mathbf{R}_{x'}(\theta)$ и $\mathbf{R}_{z'}(\psi)$, то порядок их перемножения обратен порядку выполняемых поворотов, т.е. $\mathbf{R}(\varphi, \theta, \psi) = \mathbf{R}_z(\varphi) \mathbf{R}_{x'}(\theta) \mathbf{R}_{z'}(\psi)$, так что

$$\mathbf{R}(\varphi, \theta, \psi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \psi - \cos \theta \sin \varphi \sin \psi & -\cos \varphi \sin \psi - \cos \theta \sin \varphi \cos \psi & \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \varphi \cos \psi + \cos \theta \cos \varphi \sin \psi & -\sin \varphi \sin \psi + \cos \theta \cos \varphi \cos \psi & -\sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \psi & \sin \theta \cos \psi & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (1.61)$$

Углы φ и ψ изменяются от 0 до 2π , а угол θ — от 0 до π .

Эйлеровские углы поворота часто используются в физике твердого тела, в кристаллографии интересуются кристаллографическими индексами оси поворота и значением угла поворота.

В результате поворота, определяемого матрицей $\mathbf{A}$, произвольный вектор $\mathbf{r}$ переходит в $\mathbf{r}'$, что в матричном виде записывается как

$$\mathbf{r}' = \mathbf{A} \mathbf{r}, \quad (1.62)$$

$$\text{т.е.} \quad \begin{pmatrix} r'_1 \\ r'_2 \\ r'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix}, \quad (1.63)$$

где a_{ij} – элементы матрицы A , (r_1, r_2, r_3) – компоненты вектора r , (r'_1, r'_2, r'_3) – компоненты вектора r' .

Вообще говоря, матрица A , как и любая матрица ортогонального преобразования, допускает двойную интерпретацию: «активную» и «пассивную». В первом случае матрица A поворачивает вектор r на угол α вокруг оси u , переводя его в r' , причем оба вектора задаются в одной системе координат. Во втором случае – при пассивной интерпретации – можно считать, что матрица A поворачивает систему координат вокруг оси u на угол α в противоположном направлении, причем компоненты вектора r не изменяются (рис. 1.36).

Компоненты матрицы A легко определить, исходя из соотношения (1.63). Действительно, направление $[100]$ с координатами (r_1, r_2, r_3) после поворота имеет координаты (r'_1, r'_2, r'_3) . Таким образом, матрицу A можно представить состоящей из матриц-столбцов a_{*1} , a_{*2} , a_{*3} , компонентами которых являются координаты векторов $[100]$, $[010]$, $[001]$ после поворота.

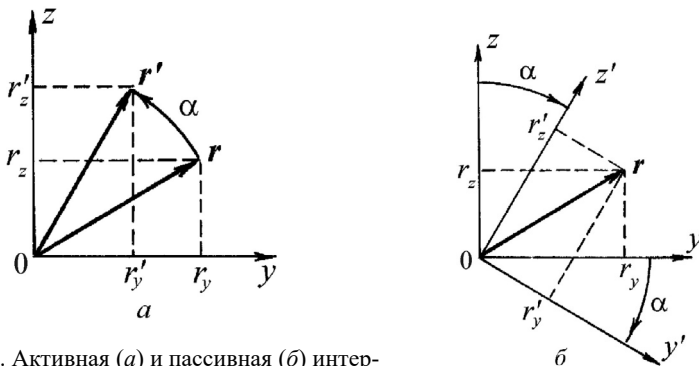


Рис. 1.36. Активная (а) и пассивная (б) интерпретация поворота на угол α вокруг оси x

Если матрица A задает операцию в системе координат xuz

$$r_2 = Ar_1, \quad (1.64)$$

то в системе координат $x'y'z'$ эта операция задается матрицей A'

$$r'_2 = A'r'_1.$$

Переход из системы координат $xуz$ в систему координат $x'y'z'$ осуществляется матрицей C , т.е.

$$r'_1 = Cr_1 \text{ и } r'_2 = Cr_2, \quad r_1 = C^{-1}r'_1 \text{ и } r_2 = C^{-1}r'_2.$$

Подставляя r_1 и r_2 в (1.64), получим $C^{-1}r'_2 = AC^{-1}r'_1$ или, умножая слева и справа на C , имеем $r'_2 = CAC^{-1}r'_1$. Матрица $CAC^{-1} = A'$ осуществляет в системе координат $x'y'z'$ такую же операцию, как и A в системе $xуz$. Матрицы A и A' , связанные соотношением

$$A' = CAC^{-1} \quad (1.65)$$

или, если $D = C^{-1}$, $A' = D^{-1}AD$, называют *матрицами подобия*. У матриц подобия равны все инварианты, в том числе и линейный инвариант (след матрицы), т.е.

$$\text{tr}A = \text{tr}A' = 1 + 2 \cos \alpha. \quad (1.66)$$

1.2.6. Преобразование индексов направлений и плоскостей при изменении системы координат

Произвольное направление $[mnp]$ задается вектором $R_{mnp} = ma_1 + na_2 + pa_3$ или вектором $R_{m_1m_2m_3} = m_1a_1 + m_2a_2 + m_3a_3$. В матричном виде $R_{m_1m_2m_3} \rightarrow R_m$:

$$R_m = (a_1 \ a_2 \ a_3) \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix} = \tilde{a}m, \quad (1.67)$$

где $\tilde{a}$ – матрица-строка из базисных векторов, а m – матрица-столбец из компонентов вектора.

При переходе из системы координат $xуz$ к системе $x'y'z'$ базисные векторы преобразуются как

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}a_1 & A_{12}a_2 & A_{13}a_3 \\ A_{21}a_2 & A_{22}a_2 & A_{23}a_2 \\ A_{31}a_3 & A_{32}a_3 & A_{33}a_3 \end{pmatrix}, \text{ т.е. } a' = Aa$$

$$\text{или} \quad \tilde{a}' = \tilde{a}A. \quad (1.68)$$

Вектор R_m в новой системе координат переходит в $R'_m = \tilde{a}'m' = R_m$ и с учетом соотношения (1.68)

$$\tilde{a}Am' = \tilde{a}m, \quad (1.69)$$

$$\text{откуда } \tilde{A}m' = m \text{ и } m' = \tilde{A}^{-1}m. \quad (1.70)$$

Таким образом, при изменении системы координат базисные векторы преобразуются как *ковариантные векторы* с помощью матрицы $\tilde{A}$ (1.68), а компоненты вектора R преобразуются как *контравариантные векторы* с помощью матрицы $\tilde{A}^{-1}$. Иногда матрицу $\tilde{A}^{-1}$ называют матрицей *контраградиентного* преобразования.

Скалярное произведение между векторами $R_{m_1 m_2 m_3}$ и H_{hkl} равно $R_{m_1 m_2 m_3} H_{hkl} = m_1 h + m_2 k + m_3 l$ или в матричной записи

$$(h \ k \ l) \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix} = \tilde{h}m.$$

При изменении системы координат скалярное произведение сохраняется $\tilde{h}m = \tilde{h}'m'$ и с учетом выражения (1.70) $\tilde{h}m = \tilde{h}'\tilde{A}^{-1}m$ и $\tilde{h} = \tilde{h}'\tilde{A}^{-1}$, откуда

$$\tilde{h}' = \tilde{h} \tilde{A}. \quad (1.71)$$

Следовательно, при изменении системы координат компоненты вектора обратной решетки и базисные векторы преобразуются, как *ковариантные векторы* с помощью матрицы $\tilde{A}$.

1.2.7. Основные формулы структурной кристаллографии

Период идентичности. Период идентичности $I_{[mnp]}$ вдоль данного направления $[mnp]$ – расстояние между ближайшими узлами вдоль данной прямой – равен абсолютной величине вектора R_{mnp} . Длину вектора проще вычислить через скалярное произведение $I_{[mnp]} = (R_{mnp} R_{mnp})^{1/2}$, записанное в матричном виде.

Переходя от R_{mnp} к $R_{m_1 m_2 m_3}$ и учитывая соотношения (1.67) и (1.71), запишем $R_{m_1 m_2 m_3}$ в прямом и обратном базисах как

$$R_{m_1 m_2 m_3} = (a_1 \ a_2 \ a_3) \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix} = \tilde{a}m = (b_1 \ b_2 \ b_3) \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix} = \tilde{b}h \quad (1.72)$$

и $\tilde{a}m = \tilde{b}h$. Умножая слева левую и правую часть последнего соотношения на a , получим $a\tilde{a}m = a\tilde{b}h$ и, поскольку $a\tilde{a} = G$, $a\tilde{b} = I$, то

$$Gm = h. \quad (1.73)$$

Аналогично, умножая на b соотношение $\tilde{a}m = \tilde{b}h$, получим

$$m = G^{-1}h. \quad (1.74)$$

Соотношение (1.73) показывает, что использование метрической матрицы G позволяет при известных компонентах m вектора $R_{m_1 m_2 m_3}$ в прямом пространстве найти его компоненты h в обратном пространстве. Матрица G^{-1} аналогично переводит компоненты из обратного пространства в прямое пространство (1.74).

Теперь выражение для периода идентичности имеет вид

$$I_{m_1 m_2 m_3} = \sqrt{\tilde{m}Gm}. \quad (1.75)$$

Квадратичная форма. Длина вектора обратной решетки $|H_{hkl}|$ может быть представлена аналогично как

$$|H_{hkl}| = \sqrt{\tilde{h}G^{-1}h}. \quad (1.76)$$

Выражение $\frac{1}{d_{hkl}^2} = |H_{hkl}|^2 = \tilde{h}G^{-1}h$, которое является функцией параметров решетки $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, называют *квадратичной формой* соответствующей сингонии.

Квадратичные формы для некоторых сингоний имеют вид:

для кубической сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (1.77)$$

для ромбической сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1.78)$$

для гексагональной сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (1.79)$$

Угол между направлениями. Угол φ между направлениями $\begin{bmatrix} m_1^{(1)} & m_2^{(1)} & m_3^{(1)} \end{bmatrix}$ и $\begin{bmatrix} m_1^{(2)} & m_2^{(2)} & m_3^{(2)} \end{bmatrix}$ определяют из соотношения

$$\cos \varphi = \frac{\tilde{\mathbf{m}}^{(2)} \mathbf{G} \mathbf{m}^{(1)}}{\sqrt{\tilde{\mathbf{m}}^{(1)} \mathbf{G} \mathbf{m}^{(1)}} \sqrt{\tilde{\mathbf{m}}^{(2)} \mathbf{G} \mathbf{m}^{(2)}}}, \quad (1.80)$$

где $\tilde{\mathbf{m}}^{(1)}$, $\tilde{\mathbf{m}}^{(2)}$ – матрицы-строки; $\mathbf{m}^{(1)}$, $\mathbf{m}^{(2)}$ – матрицы-столбцы.

Угол между плоскостями. Угол φ между плоскостями $\begin{pmatrix} h_1^{(1)} & h_2^{(1)} & h_3^{(1)} \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} h_1^{(2)} & h_2^{(2)} & h_3^{(2)} \end{pmatrix}$ равен углу между нормальными к этим плоскостям:

$$\cos \varphi = \frac{\tilde{\mathbf{h}}^{(2)} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{h}^{(1)}}{\sqrt{\tilde{\mathbf{h}}^{(1)} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{h}^{(1)}} \sqrt{\tilde{\mathbf{h}}^{(2)} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{h}^{(2)}}}. \quad (1.81)$$

Угол между плоскостью и направлением. Угол φ между плоскостью $\begin{pmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \end{pmatrix}$ и направлением $\begin{bmatrix} m_1 & m_2 & m_3 \end{bmatrix}$ определяют как

$$\sin \varphi = \frac{\tilde{\mathbf{h}} \mathbf{m}}{\sqrt{\tilde{\mathbf{h}} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{h}} \sqrt{\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{G} \mathbf{m}}}. \quad (1.82)$$

Объем элементарной ячейки. Объем элементарной ячейки, построенной на базисных векторах прямой решетки $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, выражается смешанным произведением

$$V = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3], \quad (1.83)$$

или с использованием метрической матрицы прямой решетки

$$V = \sqrt{\det \mathbf{G}}. \quad (1.84)$$

Для обратной решетки, построенной на базисных векторах $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$, объем элементарной ячейки определяется аналогичными выражениями

$$V^* = \mathbf{b}_1 [\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3] = \sqrt{\det \mathbf{G}^{-1}}. \quad (1.85)$$

1.2.8. Области Вороного, ячейки Вигнера–Зейтца

Можно дать другой способ выбора элементарной ячейки. Со-единим нулевой узел пространственной решетки с ближайшими узлами при помощи прямых и проведем через середины этих пря-

мых плоскости, к ним перпендикулярные. Получим ячейку, при помощи параллельного переноса которой заполняется все пространство.

Эта ячейка примитивная, так как содержит всего один узел. Область, определенная таким образом, называется в кристаллографии *областью Вороного*, а в физике твердого тела *ячейкой Вигнера–Зейтца*.

В ГЦК решетке ближайшие узлы расположены вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, поэтому ячейка Вигнера–Зейтца ограна плоскостями $\{110\}$. Поскольку множитель повторяемости для $\{110\}$ равен 12, то ячейка Вигнера–Зейтца для ГЦК решетки образована двенадцатью гранями $\{110\}$, имеющими форму ромба. Таким образом, ячейка Вигнера–Зейтца для ГЦК решетки является правильным ромбическим додекаэдром (рис. 1.37,а).

В случае ОЦК решетки ячейка Вигнера–Зейтца ограна плоскостями $\{111\}$ (правильные шестиугольники) и $\{100\}$ (квадраты). Множители повторяемости для $\{111\}$ и $\{100\}$ равны соответственно 8 и 6, и ячейка Вигнера–Зейтца изображается многогранником с 14 гранями (рис. 1.37,б).

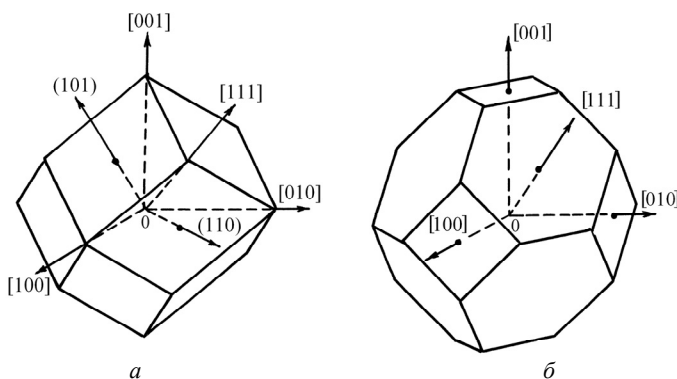


Рис. 1.37. Ячейки Вигнера–Зейтца для ГЦК (а) и ОЦК кристаллов (б)

В физике твердого тела фундаментальное значение имеет ячейка Вигнера–Зейтца, построенная для обратной решетки. Как известно, ГЦК и ОЦК решетки являются взаимно обратными и, следовательно, ячейка Вигнера–Зейтца, построенная для обратной ГЦК решетки, изображается многогранником с 14 гранями, а для ОЦК решетки – правильным ромбическим додекаэдром с 12 гранями.

1.3. Симметрия кристаллов

Симметрия кристаллического пространства определяется заданием всех преобразований, которые сохраняют расстояния между любыми точками пространства и приводят к совмещению пространства с самим собой. Элементы симметрии делят на закрытые и открытые. *Открытые элементы симметрии* содержат трансляции и поэтому описывают симметрию бесконечного пространства. *Закрытые элементы симметрии* оставляют одну точку неподвижной и после конечного числа операций возвращают кристаллическое пространство в исходное положение. Закрытые элементы симметрии задаются матрицами ортогонального преобразования $\mathbf{R}$ с $\det \mathbf{R} = \pm 1$. Они могут быть сведены к поворотным осям симметрии (*чистое* или *собственное вращение* с $\det \mathbf{R} = +1$) и к инверсионным осям (*вращение с отражением в точке*, лежащей на оси, или *несобственное вращение* с $\det \mathbf{R} = -1$).

1.3.1. Поворотные оси симметрии

Осью симметрии называют прямую, при повороте вокруг которой на некоторый угол α_n гомологические (эквивалентные) точки кристаллического пространства совмещаются. Угол поворота α_n равен $360^\circ/n$, где n – целое число. Таким образом, через n поворотов в одном направлении на угол α_n кристаллическое пространство возвращается в исходное положение. Наименьший угол поворота α_n для данной оси симметрии называют *элементарным углом* оси симметрии, а n – *порядком* оси поворота. В кристаллографической системе координат при повороте вокруг оси симметрии произвольный вектор $\mathbf{x}$, задающий узел пространственной решетки, переходит в вектор $\mathbf{x}'$:

$$\mathbf{x}' = \mathbf{R}\mathbf{x},$$

где $\mathbf{R}$ – матрица вращения, а $\mathbf{x}$ и $\mathbf{x}'$ – векторы-столбцы.

Координатами векторов $\mathbf{x}$ и $\mathbf{x}'$, определяющих узлы пространственной решетки в кристаллографической системе координат, являются целые числа, поэтому компонентами матрицы $\mathbf{R}$ и, следовательно, ее следа $\text{tr} \mathbf{R}$ также являются целочисленные величины, т.е. $\text{tr} \mathbf{R} = N$, где N – целое число.

В ортогональной системе координат преобразование $\mathbf{R}$ описывается матрицей подобия $\mathbf{R}' = \mathbf{C}\mathbf{R}\mathbf{C}^{-1}$, где $\mathbf{C}$ – матрица перехода от

кристаллографической системы координат к ортогональной системе. Если ортогональную систему координат выбрать таким образом, чтобы ось симметрии совпала с осью x , то поворот вокруг этой оси описывается матрицей R' вида

$$R' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \quad (1.86)$$

След этой матрицы $\text{tr}R' = \text{tr}R = N = 1 + 2 \cos\alpha$; N может принимать значения 0, ± 1 , $+2$, $+3$. Отсюда следует, что возможны лишь повороты на угол α , равный 0, 60, 90, 120 и 180° (табл. 1.2). Таким образом, в кристаллическом пространстве возможны оси симметрии первого, шестого, четвертого, третьего и второго порядков.

Таблица 1.2

Расчет поворотных осей симметрии

След матрицы поворота $\text{tr}R$	$\cos\alpha$	α , град.	Порядок поворотной оси n
-1	-1	180	2
0	-1/2	120	3
+1	0	90	4
+2	1/2	60	6
+3	1	0, 360	1

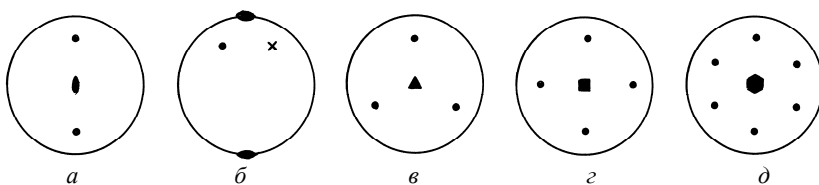


Рис. 1.38. Изображение поворотных осей на стереографической проекции: a – ось 2-го порядка перпендикулярна плоскости проекции; $б$ – ось 2-го порядка параллельна плоскости проекции; $в$, $г$, $д$ – оси 3-го, 4-го и 6-го порядка соответственно перпендикулярны плоскости проекции

Отсутствие осей пятого порядка в трехмерном или 3D-пространстве связано, как следует из предыдущих рассуждений, с наличием в кристаллическом пространстве трансляционной симметрии. Оси пятого порядка появляются в 4D-пространстве.

Изображение операций, отвечающих поворотным осям симметрии 2, 3, 4, 6 порядков показано на рис. 1.38.

В кристаллах с ГЦК решеткой осями второго порядка являются направления $\langle 110 \rangle$, осями третьего порядка – $\langle 111 \rangle$, осями четвертого порядка $\langle 100 \rangle$ (рис. 1.39).

Матрицы поворотных элементов симметрии. Компоненты матрицы поворотного элемента симметрии можно получить с использованием стандарт-

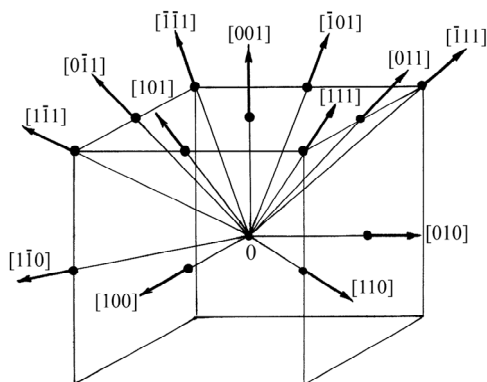


Рис. 1.39. Основные оси симметрии в кубической сингонии

пользованием стандартной стереографической проекции. Если оси системы координат x, y, z совпадают с направлениями $[100]$, $[010]$ и $[001]$, то, как было показано, компонентами матрицы поворота являются индексы направлений $\langle 100 \rangle$ после поворота.

При повороте вокруг оси $[100]$ на 90° против часовой стрелки, как показано на рис. 1.40, направление $[100]$ остается на месте, а направления $[010]$ и $[001]$, перемещаясь по основному кругу проекции, переходят в $[001]$ и $[0\bar{1}0]$ соответственно.

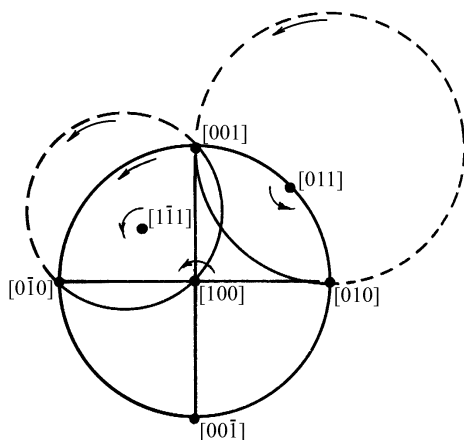


Рис. 1.40. Траектории движения при поворотах вокруг $[100]$, $[1\bar{1}1]$, $[011]$ в кубической сингонии

Таким образом, компонентами матриц-столбцов $C_4^{[100]}$ являются $[100]$, $[001]$ и $[0\bar{1}0]$, и матрица $C_4^{[100]}$ имеет вид

$$C_4^{[100]} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Действительно, $C_4^{[100]}$ – матрица ортогонального преобразования с $\det C_4^{[100]} = +1$ описывает поворот на 90° , так как $\text{tr } C_4^{[100]} = +1$. Поскольку $\lambda = 1$, то *собственным вектором* матрицы $C_4^{[100]}$ является $[100]$.

Точно так же при повороте вокруг $[1\bar{1}1]$ на 120° против часовой стрелки направление $[100]$ переходит в $[001]$, $[0\bar{1}0]$ – в $[100]$, т.е. $[010] \rightarrow [\bar{1}00]$, а $[001] \rightarrow [0\bar{1}0]$. Соответствующая матрица имеет вид

$$C_3^{[1\bar{1}1]} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Матрица $C_3^{[1\bar{1}1]}$ ортогонального преобразования с $\det C_3^{[1\bar{1}1]} = +1$ описывает поворот на 120° , так как $\text{tr } C_3^{[1\bar{1}1]} = 0$, а собственным вектором матрицы $C_3^{[1\bar{1}1]}$ является $[1\bar{1}1]$.

При повороте вокруг оси $[011]$ на 180° направление $[100]$, будучи перпендикулярным к $[011]$, переходит в противоположное $[\bar{1}00]$, а $[010] \rightarrow [001]$ и $[001] \rightarrow [010]$, и матрица имеет вид

$$C_2^{[011]} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

1.3.2. Инверсионные оси

Кроме чистых вращений возможны также сочетания поворотных осей с отражением в лежащей на них точке. Подобные элементы симметрии называют *инверсионными осями*. Так как число поворотных осей ограничено (1, 2, 3, 4, 6), то инверсионные оси имеют тот же порядок и обозначаются $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. Если отражение происходит в точке, совпадающей с началом координат (*центр инверсии*), то матрица, описывающая это отражение, имеет вид

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.87)$$

Умножая эту матрицу на матрицу поворота, например, вокруг оси ox (см. матрицу (1.86)), получаем матрицу несобственного (инверсионного) поворота

$$\mathbf{Ri} = \mathbf{iR} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -\cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & -\cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (1.88)$$

Определитель этой матрицы $\det \mathbf{Ri} = -1$, а след матрицы инверсионного преобразования равен

$$\text{tr} \mathbf{Ri} = -1 - 2\cos \alpha. \quad (1.89)$$

Инверсионной оси $\bar{1}$ отвечает $\alpha = 0$, эта ось эквивалентна центру инверсии. Для инверсионной оси второго порядка вдоль $[100]$ соответствующая матрица, описывающая эту операцию, имеет вид

$$\mathbf{C}_2^{[100]} \mathbf{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{m}. \quad (1.90)$$

Очевидно, что при этой операции любая точка зеркально отображается относительно плоскости yz . Таким образом, инверсионная ось $\bar{2}$ эквивалентна плоскости зеркального отражения или плоскости симметрии, обозначаемой буквой m (от слова «mirror» – зеркало), расположенной перпендикулярно к этой оси.

Нетрудно убедиться, что ось $\bar{3}$ ($\alpha = 120^\circ$) эквивалентна осям 3 и $\bar{1}$. Ось $\bar{6}$ эквивалентна осям 3 и $\bar{2}$. Ось $\bar{4}$ является независимой, содержащей поворотную ось второго порядка 2 .

Среди инверсионных осей независимыми являются $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{4}$, а оси $\bar{3}$ и $\bar{6}$ составными: $\bar{3} = 3 + \bar{1}$ и $\bar{6} = 3 + \bar{2}$.

Изображение на стереографической проекции операций, отвечающих инверсионным осям, показано на рис. 1.41.

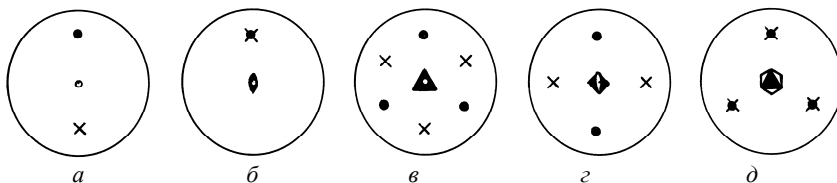


Рис. 1.41. Изображение инверсионных осей на стереографической проекции:

$a - \bar{1}$; $б - \bar{2}$; $в - \bar{3}$; $г - \bar{4}$; $д - \bar{6}$

1.3.3. Зеркально-поворотные оси

Инверсионные оси являются комбинацией центра инверсии и поворотных осей, но несобственное вращение можно получить также комбинацией плоскости симметрии и поворотных осей, что соответствует зеркально-поворотным осям $\tilde{1}, \tilde{2}, \tilde{3}, \tilde{4}, \tilde{6}$. Нетрудно показать, что $\tilde{1} = \bar{2}, \tilde{2} = \bar{1}, \tilde{3} = \bar{6}, \tilde{4} = \bar{4}, \tilde{6} = \bar{3}$.

Матрица, соответствующая зеркально-поворотной оси вдоль оси x , имеет вид

$$Rm = mR = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}.$$

Определитель этой матрицы $\det Rm = -1$, а след матрицы зеркально-поворотного преобразования равен

$$\text{tr } Rm = -1 + 2\cos\alpha. \quad (1.91)$$

Важной характеристикой направлений в кристаллах является понятие *полярности*. Вдоль любой прямой можно двигаться в противоположные стороны. Если эти два направления равноценны, то прямая – неполярна и преобразуется в себя какой-либо операцией, меняющей местами (совмещающей) ее противоположные «концы», например, плоскостью симметрии, перпендикулярной этой прямой или лежащей на ней центром симметрии. Так как оси симметрии являются прямыми, они могут быть полярными или неполярными. Так, инверсионные оси всегда неполярны, поворотные оси полярны, если они не пересекаются с элементами симметрии $\bar{1}, m, 2$. Полярности направлений в кристаллах соответствует полярность физических свойств.

1.3.4. Элементы теории групп

Рассмотрение комбинаций закрытых элементов симметрии полезно проводить с использованием теории групп.

Абстрактная группа G есть множество объектов $\{g_1, g_2, \dots\}$, называемых *элементами группы*, которые должны удовлетворять четырем постулатам:

1) на группе задана операция, называемая *умножением*, когда любым элементам группы g_i и g_j ставится в соответствие третий элемент группы g_k , называемый произведением:

$$g_i g_j = g_k; \quad (1.92)$$

2) при умножении выполняется *ассоциативный закон*:

$$g_i(g_j g_l) = (g_i g_j)g_l; \quad (1.93)$$

3) существует один и только один элемент e , называемый *единичным* элементом, такой, что для любого элемента группы

$$eg_i = g_i e = g_i; \quad (1.94)$$

4) для любого элемента g_i существует *обратный* элемент g_i^{-1} , такой, что

$$g_i g_i^{-1} = e. \quad (1.95)$$

Из рассмотрения групповых постулатов следует, что групповое умножение не обязательно связано с арифметическим или алгебраическим умножением.

При умножении не всегда выполняется *коммутативный закон* умножения, т.е. произведение $g_i g_j$ (операция g_j с последующей операцией g_i) не обязательно равно произведению $g_j g_i$ (операция g_i с последующей операцией g_j); группа, в которой выполняется коммутативный закон умножения $g_i g_j = g_j g_i$, называется *абелевой*.

Число элементов n в группе называется *порядком группы*. Порядок группы может быть конечным или бесконечным. Если в группе порядка n можно найти m элементов, также удовлетворяющих групповым постулатам, то эти элементы образуют *подгруппу* исходной группы. Любая подгруппа содержит единичный элемент. Порядок подгруппы m является делителем порядка группы n (*теорема Лагранжа*). Следовательно, группа, порядок которой является простым числом, не имеет подгрупп, кроме *тривиальных* (E и самой группы).

Если r — наименьшее целое число, для которого $g^r = e$, то r называют *порядком* элемента g , а r элементов $g, g^2, \dots, g^{r-1}, g^r = e$ образуют *период* g . Период любого элемента конечной группы есть или сама группа, которая в этом случае называется *циклической*, или подгруппа циклической группы, содержащей этот элемент. В циклической группе все элементы исчерпываются степенями одного, называемого *генератором* группы. Если группа не является циклической, то в ней можно выделить несколько элементов — ге-

нераторов группы, степени и произведения которых дают все элементы группы.

Рассмотрим несколько примеров групп.

1. Множество целых чисел, которое включает в себя числа положительные, отрицательные и нуль. Групповое действие – сложение, единичный элемент – нуль, обратным элементом для числа n является противоположное число $-n$, порядок группы – бесконечный, группа – абелева.

2. Множество рациональных чисел типа p/q , где p, q – целые числа и $q \neq 0$. Групповое действие – умножение, единичный элемент – единица, обратным элементом для числа n является обратное число $1/n$, порядок группы – бесконечный, группа – абелева.

3. Множество матриц размерности $n \times n$ с определителем, не равным нулю. Групповое действие – умножение матриц, единичный элемент – единичная матрица $n \times n$, обратный элемент – обратная матрица, порядок группы – бесконечный, группа – не абелева.

4. Группа операций вращения тела вокруг произвольной оси. Единичный элемент – отсутствие вращения или вращение на 2π . Обратный элемент – операция вращения в противоположном направлении, порядок группы – бесконечный, группа – не абелева.

Группы называют *изоморфными*, если между элементами двух групп G и H устанавливается взаимно однозначное соответствие. Изоморфные группы тождественны между собой с точки зрения их свойств. Различие состоит лишь в том, что элементы групп пронумерованы по-разному. Если каждому элементу группы G соответствует элемент группы H без требования взаимной однозначности, то группы называют *гоморфными*. Следовательно, одному элементу группы H может соответствовать несколько элементов группы G .

Элемент группы g_i называется *сопряженным* элементу g_k , если в G есть такой элемент g_j , что

$$g_k = g_j^{-1} g_i g_j. \quad (1.96)$$

Множество взаимно-сопряженных элементов в группе образует *класс сопряженных элементов*. Единичный элемент сам по себе образует класс сопряженных элементов.

Свойства группы отражаются в групповой таблице умножения (*таблица Кэли*). Для ее построения все элементы группы записы-

вают по вертикали и по горизонтали. Групповая таблица состоит из результатов попарных произведений, у которых первый множитель берется из вертикального столбца, а второй – из горизонтальной строки.

Можно показать, что существуют только две абстрактные группы четвертого порядка, не изоморфные друг другу. Структура первой из них приведена в таблице умножения

	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>e</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>e</i>
<i>b</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>e</i>	<i>a</i>
<i>c</i>	<i>c</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>

Из приведенной структуры видно, что $a^2 = b$, $ab = c = a^3$, $a^4 = b^2 = e$, т.е. группа абелева, циклическая: $a, a^2, a^3, a^4 = e$; каждый элемент образует класс сопряженных элементов, число классов сопряженных элементов k равно порядку группы n .

Вторая группа – это так называемая *четыре-группа* или *четверная группа* Клейна порядка 4 имеет структуру

	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>e</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>a</i>	<i>a</i>	<i>e</i>	<i>c</i>	<i>b</i>
<i>b</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>e</i>	<i>a</i>
<i>c</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>e</i>

Из таблицы умножения видно, что $a^2 = b^2 = c^2 = e$, $ab = c$, $ac = b$, $bc = a$, группа абелева, каждый элемент образует класс сопряженных элементов. Генераторами группы являются элементы a, b и c .

В группах симметрии их элементы – операции симметрии – имеют конкретный геометрический смысл. Некоторые различные группы симметрии, т.е. отличающиеся геометрически (например, у одной g_1 – отражение, а у другой – поворот на 180°), могут иметь одинаковую таблицу умножения, т.е. быть изоморфными.

1.3.5. Точечные группы симметрии

Точечной группой называется группа операций симметрии, оставляющих неподвижной одну точку, поэтому точечные группы могут применяться для описания симметрии тел конечных разме-

ров. Точечные группы находят применение в квантовой механике и физике твердого тела. В кристаллографии точечные группы применяются для описания симметрии внешней формы кристалла, симметрии физических свойств кристалла, представляемых тензорами различного ранга.

При рассмотрении симметрии кристаллического пространства *точечные группы* (или *кристаллические классы*) являются комбинацией закрытых элементов симметрии, причем точечные группы (кристаллические классы) *первого рода* связаны с комбинацией поворотных осей. Учитывая наличие циклических групп C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 , связанных с поворотными осями $1, 2, 3, 4, 6$, и возможные комбинации поворотных осей $222, 32, 422, 622, 23, 432$, получаем 11 точечных групп с поворотными осями симметрии.

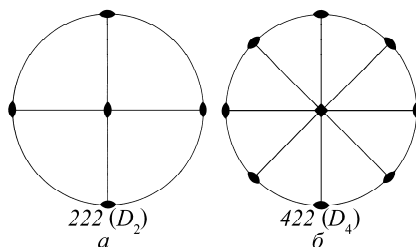
Рассмотрим некоторые точечные группы первого рода.

Группы *поворотов* (N, C_n) имеют единственный элемент симметрии – ось N , эти группы – циклические, порядка $n = N$. Главная ось N в этих группах всегда полярна, у нечетных групп все направления полярны, у четных – направления, перпендикулярные N – неполярны.

Группы *диэдров* ($N2, D_n$) содержат главную ось симметрии N и n осей 2. Главная ось семейства – неполярная, порядок групп этого семейства $2n$, они содержат в качестве подгрупп группы N и 2.

На рис. 1.42 показаны стереографические проекции элементов симметрии кристаллографических групп 222 и 422 .

Рис. 1.42. Стереографические проекции элементов симметрии групп: $a - 222(D_2)$; $b - 422(D_4)$



Группа 222 содержит три оси второго порядка L_2 , ей соответствует *четверная группа Клейна*. Элементы группы можно представить в виде таблицы:

E	$C_2^{[100]}$
$C_2^{[010]}$	$C_2^{[001]}$

Элементы, входящие в один класс сопряженных элементов, располагаются в одной ячейке. Как видно, каждый элемент образует класс сопряженных элементов. Порядок группы $n = 4$, число классов сопряженных элементов $k = 4$. Генераторы группы $C_2^{[100]}$ и $C_2^{[010]}$.

Для группы 422 таблица имеет вид

E	$C_4^{[100]}$	$C_4^{[\bar{1}00]}$	$C_2^{[100]}$
$C_2^{[010]} C_2^{[001]}$	$C_2^{[011]} C_2^{[0\bar{1}1]}$		

Группа содержит ось четвертого порядка L_4 и четыре оси второго порядка L_2 . Порядок группы $n = 8$, число классов сопряженных элементов $k = 6$. Генераторы группы $C_4^{[100]}$ и $C_2^{[010]}$.

Группа 23 – группа *тетраэдра* T , порядок группы $n = 12$. Группа имеет четыре оси третьего порядка L_3 и три оси второго порядка L_2 . Таблица для группы T имеет вид

E	$C_2^{[100]}$	$C_2^{[010]}$	$C_2^{[001]}$
$C_3^{[111]}$	$C_3^{[1\bar{1}\bar{1}]}$	$C_3^{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$C_3^{[\bar{1}11]}$
$C_3^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$	$C_3^{[\bar{1}11]}$	$C_3^{[1\bar{1}1]}$	$C_3^{[11\bar{1}]}$

Порядок группы $n = 12$, число классов сопряженных элементов равно $k = 6$. Генераторы группы $C_2^{[001]}$ и $C_3^{[111]}$.

Группа 432 – группа *октаэдра* O , порядок группы $n = 24$. Группа имеет четыре оси третьего порядка L_3 , три оси четвертого порядка L_4 и шесть осей второго порядка L_2 . Таблица для группы O имеет вид

E	$C_2^{[100]} C_2^{[010]} C_2^{[001]}$	$C_3^{[111]} C_3^{[11\bar{1}]} C_3^{[\bar{1}1\bar{1}]} C_3^{[\bar{1}\bar{1}1]} C_3^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} C_3^{[\bar{1}11]}$	$C_3^{[11\bar{1}]} C_3^{[1\bar{1}1]} C_3^{[11\bar{1}]} C_3^{[1\bar{1}\bar{1}]}$
	$C_2^{[110]} C_2^{[1\bar{1}0]}$	$C_2^{[011]}$	$C_2^{[01\bar{1}]} C_2^{[\bar{1}01]} C_2^{[101]}$
$C_4^{[001]}$	$C_4^{[00\bar{1}]} C_4^{[0\bar{1}0]}$	$C_4^{[100]} C_4^{[\bar{1}00]}$	$C_4^{[010]}$

Порядок группы $n = 24$, число классов сопряженных элементов $k = 5$. Генераторы группы $C_4^{[001]}$ и $C_3^{[111]}$.

Из таблиц для групп T и O видно, что равенство углов поворота является необходимым, но не достаточным условием вхождения в один класс сопряженных элементов. Действительно, элементы симметрии, соответствующие поворотам на 120° вокруг осей $\langle 111 \rangle$ в группе T входят в два класса сопряженных элементов, а в группе O – в один.

Рассматривая комбинации поворотных и инверсионных осей, получим еще 21 точечную группу (*группы второго рода*), таким образом, возможно существование 32 точечных групп.

В группе $m\bar{3}m(O_h)$ 48 элементов, 10 классов сопряженных элементов. Генераторы группы $C_4^{[001]}$, $C_3^{[111]}$ и $\bar{I}$.

В табл. 1.3 приведены все кристаллографические точечные группы и некоторые их характеристики. Если плоскость симметрии m перпендикулярна главной оси N , то это обозначается как $\frac{N}{m}$ (или N/m), если ось N лежит в этой плоскости, то – Nm . Если главная ось вертикальна, то по Шенфлису первые группы имеют обозначения C_{nh} (h – горизонтальная плоскость), вторые – C_{nv} (v – вертикальная плоскость).

В обозначениях по Шубникову знак умножения между элементами симметрии означает их параллельность, знак деления – перпендикулярность, косая черта – косое расположение этих элементов.

В таблице приведены также «формулы симметрии», где использованы обозначения: L – оси симметрии, C – центр симметрии, P – плоскость симметрии; перед каждым символом стоит число соответствующих элементов.

Стереографические проекции элементов симметрии для групп $23(T)$, $432(O)$ и $m\bar{3}m(O_h)$ приведены на рис. 1.43.

Кроме деления на сингонии 32 класса симметрии можно группировать по более крупным подразделениям.

Таблица 1.3

**Распределение кристаллических классов (точечных групп)
по сингониям**

Сингонии	Обозначение международное	Обозначение по Шубникову	Обозначение по Шенфлису	Формула симметрии
Триклинная	$\bar{1}$	$\bar{1}$ $\bar{2}$	C_1 $C_i = S_2$	L_1 C
Моноклинная	2 m $2/m$	2 m $2 : m$	C_2 $C_{1h} = C_s$ C_{2h}	L_2 P L_2PC
Ромбическая (орторомбическая)	222 $mm2$ mmm	$2 : 2$ $2 \cdot m$ $m \cdot 2 : m$	$D_2 = V$ C_{2v} $D_{2h} = V_h$	$3L_2$ L_22P $3L_23PC$
Тетрагональная	4 422 $4/m$ $4mm$ $4/mmm$ $\bar{4}$ $\bar{4} 2m$	4 $4 : 2$ $4 : m$ $4 \cdot m$ $m \cdot 4 : m$ $\bar{4}$ $\bar{4} \cdot m$	C_4 D_4 C_{4h} C_{4v} D_{4h} S_4 $D_{2d} = V_d$	L_4 L_44L_2 L_4PC L_44P L_44L_25PC L_4 $L_4 2L_22P$
Ромбоэдрическая (тригональная)	3 32 $3m$ $\bar{3}$ $\bar{3} m$	3 $3 : 2$ $3 \cdot m$ $\bar{6}$ $\bar{6} \cdot m$	C_3 D_3 C_{3v} $C_{3i} = S_6$ D_{3d}	L_3 L_33L_2 L_33P L_3C L_33L_23PC
Гексагональная	$\bar{6}$ $\bar{6} m2$ 6 622 $6/m$ $6mm$ $6/mmm$	$3 : m$ $m \cdot 3 : m$ 6 $6 : 2$ $6 : m$ $6 \cdot m$ $m \cdot 6 : m$	C_{3h} D_{3h} C_6 D_6 C_{6h} C_{6v} D_{6h}	L_3P L_33L_24P L_6 L_66L_2 L_6PC L_66P L_66L_27PC
Кубическая	23 $m \bar{3}$ $\bar{4} 3m$ 432 $m \bar{3} m$	$3/2$ $\bar{6} / 2$ $3/ \bar{4}$ $3/4$ $\bar{4} / 4$	T T_h T_d O O_h	$4L_33L_2$ $4L_33L_23PC$ $4L_33 L_4 6P$ $4L_33L_46L_2$ $4L_33L_46L_29PC$

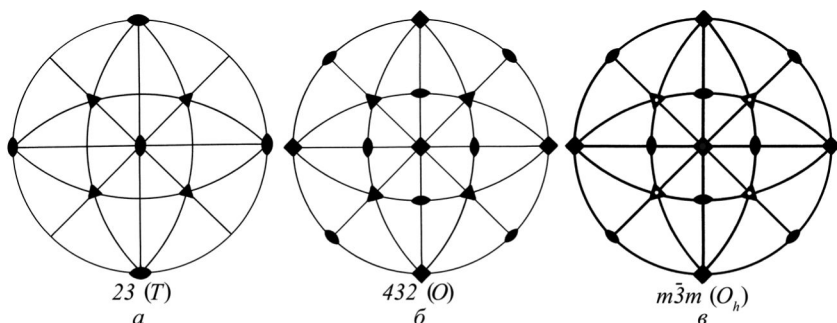


Рис. 1.43. Стереографические проекции элементов симметрии групп $23 (T)$, $432 (O)$ и $m\bar{3}m (O_h)$

Наличие или отсутствие центра симметрии. В классах с центром симметрии не может быть полярных направлений, а значит, не может быть и физических свойств, характеризующихся полярной симметрией (пирозлектричество, пьезоэлектричество).

В дифракционных методах исследования особенно выделяют классы симметрии, содержащие центр симметрии, их называют лауэвскими классами: $m\bar{3}m$, $m\bar{3}$, $6/mmm$, $6/m$, $4/mmm$, $4/m$, $\bar{3}m$, $\bar{3}mmm$, $2/m$, $\bar{1}$. Таким образом, существует 11 лауэвских классов.

Энантиоморфизм. Два объекта, описываемые группой симметрии, содержащей операции только первого рода, и зеркально равные друг другу, называются *энантиоморфными*. Для описания принадлежности объектов к правой или левой энантиоморфной разновидности используют также термин «хиральность». К *энантиоморфным классам* относятся 11 классов с поворотными элементами симметрии: 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 23 , 222 , 32 , 622 , 422 , 432 .

Простой формой кристалла называется многогранник, все грани которого можно получить из одной грани с помощью преобразований симметрии, свойственных точечной группе симметрии данного кристалла.

Простыми формами, принадлежащими кристаллам класса $m\bar{3}m$ при выборе грани (111) , (100) или (110) , являются октаэдр, куб и ромбический додекаэдр.

Решетки Бравэ. О. Бравэ показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток, по формам элементарных ячеек и по симметрии и подраз-

деляющихся на 7 кристаллографических сингоний. Эти решетки названы *решетками Бравэ*. Любую кристаллическую структуру можно представить с помощью одной из решеток Бравэ. Для выбора ячейки Бравэ используют три условия:

1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла, точнее, наиболее высокой симметрии той сингонии, к которой относится кристалл, причем ребра элементарной ячейки должны являться трансляциями решетки;

2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов или равных углов и равных ребер;

3) элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Эти условия должны выполняться последовательно, т.е. при выборе ячейки первое условие важнее второго, а второе важнее третьего.

По характеру взаимного расположения основных трансляций или по расположению узлов все кристаллические решетки разбиваются, по Бравэ, на четыре типа: *примитивные (P)*, *базоцентрированные (C, B или A)*, *объемно-центрированные (I)* и *гранецентрированные (F)*.

Таблица 1.4

Распределение ячеек Бравэ по сингониям

Сингонии	Ячейки Бравэ	Сингонии	Ячейки Бравэ
Триклинная	<i>P</i>	Тетрагональная	<i>P</i> <i>I</i>
Моноклиная	<i>P</i> <i>C</i>	Ромбоэдрическая (тригональная)	<i>R</i>
Ромбическая (орторомбическая)	<i>P</i>	Гексагональная	<i>P</i>
	<i>C</i>	Кубическая	<i>P</i>
	<i>I</i> <i>F</i>		<i>I</i> <i>F</i>

В примитивной ячейке узлы решетки располагаются только в вершинах ячейки, а в сложных ячейках имеются еще дополнительные узлы. В объемноцентрированной *I*-ячейке – один узел в центре ячейки, в гранецентрированной *F*-ячейке по одному узлу в центре каждой грани, в базоцентрированной *C* (*A*, *B*)-ячейке – по одному узлу в центрах пары параллельных граней.

Распределение ячеек Бравэ по сингониям показано в табл. 1.4. В кубической сингонии *отсутствуют базоцентрированные решетки* Бравэ, поскольку имеется поворотная ось третьего порядка.

1.3.6. Пространственные группы

Пространственной группой кристалла называются всевозможные преобразования кристаллического пространства, которые переводят каждую его точку и каждое направление в эквивалентные им точки и направления.

Элементы этой группы осуществляют преобразования вида

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R}\mathbf{r} + \mathbf{t}, \quad (1.97)$$

где $\mathbf{R}$ – одна из операций поворота (собственного или несобственного); $\mathbf{t}$ – операция переноса (*трансляции*). Обычно это преобразование записывают в виде

$$\mathbf{r}' = \{\mathbf{R}/\mathbf{t}\} \mathbf{r}. \quad (1.98)$$

При $\det \mathbf{R} = +1$ элементы $\{\mathbf{R}/\mathbf{t}\}$ описывают винтовое движение, им отвечают *винтовые* оси симметрии; при $\det \mathbf{R} = -1$ эти элементы описывают отражение в плоскости со смещением в направлении вектора трансляции $\mathbf{t}$, им отвечают *плоскости скользящего отражения*.

При неравных нулю трансляциях $\mathbf{t}$ преобразования $\{\mathbf{R}/\mathbf{t}\}$, очевидно, нелинейны. Тем не менее, они образуют группу, если под произведением двух элементов понимать их повторное применение, определяемое выражением (1.97):

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' &= \{\mathbf{R}_2/\mathbf{t}_2\} \{\mathbf{R}_1/\mathbf{t}_1\} \mathbf{r} = \{\mathbf{R}_2/\mathbf{t}_2\} (\mathbf{R}_1\mathbf{r} + \mathbf{t}_1) = \\ &= \mathbf{R}_2(\mathbf{R}_1\mathbf{r} + \mathbf{t}_1) + \mathbf{t}_2 = \mathbf{R}_2\mathbf{R}_1\mathbf{r} + \mathbf{R}_2\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2, \end{aligned}$$

откуда
$$\{\mathbf{R}_2/\mathbf{t}_2\} \{\mathbf{R}_1/\mathbf{t}_1\} = \mathbf{R}_2\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2. \quad (1.99)$$

Единичным элементом пространственной группы является $\{\mathbf{E}/\mathbf{O}\}$, где $\mathbf{E}$ – тождественное преобразование пространства, $\mathbf{O}$ – трансляция на нулевой вектор.

С помощью соотношения (1.98) легко получить, что элементом, обратным $\{\mathbf{R}/\mathbf{t}\}$, является преобразование вида

$$\{\mathbf{R}/\mathbf{t}\}^{-1} = \{\mathbf{R}^{-1}/-\mathbf{R}^{-1}\mathbf{t}\}. \quad (1.100)$$

Преобразования $\{E/t\}$, отвечающие параллельному переносу пространства на вектор решетки, образуют группу бесконечного порядка, называемую *трансляционной*. Очевидно, что трансляционная группа является подгруппой пространственной группы. В кристаллическом пространстве возможно существование 14 различных трансляционных групп, которые изоморфно отображаются на четырнадцать уже описанных решеток Бравэ.

Преобразования, включающие трансляцию, являются открытыми элементами симметрии. Любая точка преобразуется этими элементами в бесконечную совокупность точек.

Винтовой осью симметрии называется совокупность оси симметрии и параллельного ей переноса, *действующих совместно*.

Различают правые и левые винтовые оси. В случае правой винтовой оси перемещение вдоль оси сопряжено с вращением по часовой стрелке, а в случае левой – против часовой стрелки. Винтовая ось обозначается двумя цифрами, например 3_1 . Большая цифра указывает порядок оси. Частное от деления цифры, стоящей в индексе (1), на большую (3), т.е. $1/3$, дает величину переноса $t/3$ вдоль оси трансляции, где t – период трансляции вдоль этой оси (рис. 1.44).

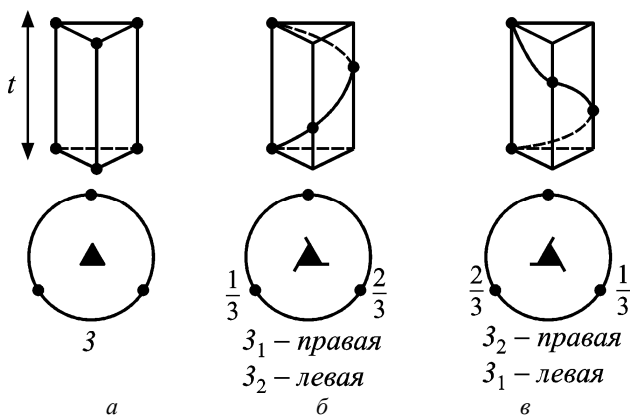


Рис. 1.44. Действие поворотной оси 3 (а) и винтовых осей симметрии 3_1 (б) и 3_2 (в)

Например, ось 2_1 соответствует поворот на угол $\alpha_n = 180^\circ$ и смещение на $1/2$ периода трансляции; эту ось можно считать как право-, так и левовращающей.

Рассмотрим преобразование произвольной точки $\mathbf{r}(x, y)$ под действием винтовой оси 2_1 вдоль оси $\mathbf{a}_2$, точка $\mathbf{r}$ переходит в $\mathbf{r}'$:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y + 1/2 \\ -z \end{pmatrix},$$

а после повторной операции получим

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

что соответствует трансляции вдоль $\mathbf{a}_2$.

Плоскостью скользящего отражения называется совокупность совместно действующих плоскости симметрии и параллельной ей трансляции. Плоскость скользящего отражения a (b , c) типа соответствует отражению в плоскости и последующей трансляции на $\mathbf{t} = \mathbf{a}/2$ (или $\mathbf{b}/2$, $\mathbf{c}/2$). Возможны и операции скользящего отражения n -типа (*клиноплоскости*), когда трансляционная компонента расположена вдоль диагонали грани $\mathbf{t} = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$, или $\mathbf{t} = (\mathbf{a} + \mathbf{c})/2$, или $\mathbf{t} = (\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$ (рис. 1.45).

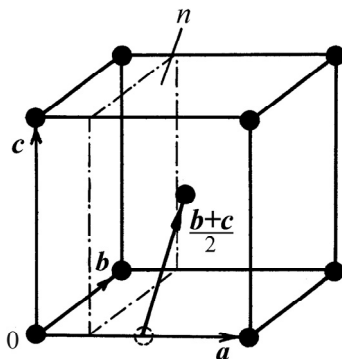


Рис. 1.45. Плоскость скользящего отражения в ОЦК ячейке

Наконец, операции скользящего отражения с $\mathbf{t} = (\mathbf{a} \pm \mathbf{b})/4$, $\mathbf{t} = (\mathbf{a} \pm \mathbf{c})/4$, $\mathbf{t} = (\mathbf{b} \pm \mathbf{c})/4$, $\mathbf{t} = (\mathbf{a} \pm \mathbf{b} \pm \mathbf{c})/4$ соответствует *алмазная плоскость скольжения* d – типа.

Плоскость скользящего отражения, перпендикулярная $\mathbf{a}_2$ с трансляцией в направлении $\mathbf{a}_3$, соответствует преобразованию

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z + 1/2 \end{pmatrix},$$

а после повторной операции получим

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

что соответствует трансляции в направлении a_3 .

Исследование возможных комбинаций открытых и закрытых элементов симметрии, проведенное одновременно и независимо русским кристаллографом Е.С. Федоровым и А. Шенфлисом, привело к установлению 230 пространственных групп симметрии.

В 73 *симморфных* пространственных группах точечные группы являются подгруппами пространственных групп, в *несимморфных* пространственных группах точечные группы не являются подгруппами пространственных групп из-за наличия винтовых осей или плоскостей скользящего отражения.

Правильной системой точек называется совокупность симметрично эквивалентных позиций (точек), связанных между собой симметричными преобразованиями пространственной группы. Правильную систему точек можно получить из одной точки, повторив ее при помощи всех операций, свойственных данной пространственной группы.

Понятие правильной системы точек для пространственной группы играет такую же роль, как понятие простой формы для точечной группы. Правильная система точек характеризует геометрические законы пространственного расположения структурных единиц в кристалле.

Как и для простой формы, для правильной системы точек существуют понятия общей и частной систем. *Частная правильная система точек* получается, если исходная точка лежит хотя бы на одном из элементов симметрии или отстоит на равных расстояниях от одинаковых элементов симметрии. *Общая правильная система точек* получается, если исходная точка (а значит, и все остальные, ей симметрично эквивалентные) не соприкасается ни с одним из элементов симметрии и лежит не на равных расстояниях от одинаковых элементов симметрии.

Кратностью правильной системы точек называется число точек в элементарной ячейке, симметрично эквивалентных друг другу. Кратность аналогична числу граней простой формы. У точек общей правильной системы кратность выше, чем у частной.

В международном символе пространственной группы на первом месте всегда стоит буква, обозначающая тип решетки, далее – порождающие элементы симметрии, каждый на определенном месте. Нарушение порядка записи меняет смысл символа.

В символе пространственной группы кубической сингонии на первой позиции указан тип ячейки Бравэ, а на третьей позиции всегда стоит цифра 3, означающая четыре оси третьего порядка вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. Буквы или цифры, стоящие на второй позиции перед цифрой 3, определяют плоскости или оси, параллельные направлениям $\langle 100 \rangle$, а на четвертой – параллельные $\langle 110 \rangle$.

В структуре алмаза вдоль $\langle 100 \rangle$ проходит плоскость d , а вдоль $\langle 110 \rangle$ плоскости n и m ; выбирая из них более простые m , записываем пространственную группу алмаза как $Fd3m$. Пространственная группа для меди – $Fm3m$, а для вольфрама – $Im3m$.

Антисимметрия. А. В. Шубников ввел в учение о симметрии новое понятие *антисимметрии*. Преобразование антисимметрии вводится для объектов, обладающих свойством изменения знака. Как указал Шубников, такие физически реальные объекты, как электрон и позитрон, фотографические негатив и позитив, требуют введения в учение о симметрии понятия противоположно равных, или антиравных, фигур. Антиравными считаются фигуры геометрически равные, но имеющие разный знак.

С помощью представлений о черно-белой симметрии магнитные свойства кристаллов хорошо описываются с помощью 90 магнитных точечных групп.

Добавление элементов антисимметрии к обычным элементам симметрии пространственных групп позволило вывести 1651 *шубниковскую группу*.

Дальнейшим развитием учения о симметрии является теория *многоцветных (беловских) пространственных групп*, названных так по имени автора этой идеи Н.В. Белова.

Двухмерная кристаллография. В двухмерной кристаллографии возможны поворотные оси 1, 2, 3, 4, 6 порядков, четыре сингонии: косоугольная ($a_1 \neq a_2, \gamma \neq 90^\circ$), прямоугольная ($a_1 \neq a_2, \gamma = 90^\circ$), гексагональная ($a_1 = a_2, \gamma = 120^\circ$) и квадратная ($a_1 = a_2, \gamma = 90^\circ$). В каждой из сингоний существует примитивная ячейка P и только в прямоугольной – центрированная C решетка Бравэ. Комбинации поворотных и трансляционных элементов симметрии дают 17 пространственных групп.

Несоразмерные кристаллы и квазикристаллы. Наряду с трехмерной (3D) и двухмерной (2D) кристаллографией существует четырехмерная (4D) кристаллография. В 4D кристаллографии по-

являются запрещенные в $3D$ кристаллографии оси симметрии 5, 8, 10 и 12 порядков, число решеток Бравэ возрастает до 64, точечных групп – до 227, а число пространственных групп достигает 4895.

Прямая и обратная решетки кристаллов обладают трансляционной симметрией и симметрией точечных групп. В последние годы рассматривают трансляционно-упорядоченные структуры, разделяющиеся на периодические структуры (кристаллы) и квазипериодические структуры в зависимости от того, являются ли их обратные решетки периодическими или квазипериодическими. В свою очередь, квазипериодические структуры разделяют на *несоизмерные кристаллы* и *квазикристаллы*. Несоизмерные кристаллы – квазипериодические структуры с кристаллографической группой симметрии, а квазикристаллы – квазипериодические структуры с некристаллографической точечной группой. Примером квазикристаллов являются покрытия Пенроуза с осью симметрии 5-го порядка (двумерные квазикристаллы) или недавно открытые *икосаэдрические* сплавы алюминия с марганцем (икосаэдр – двадцатигранник с шестью осями 5-го порядка).

Экспериментальное определение элементов симметрии. Атомное строение определяется по *дифракции* и рассеянию *рентгеновских лучей, электронов и нейтронов*. Кристаллы с их трехмерными периодическими структурами являются естественными дифракционными решетками для рентгеновских лучей, поскольку длины волн рентгеновского излучения и межатомные расстояния в кристаллах по порядку величины соизмеримы. Дифракционные максимумы возникают во всех направлениях, отвечающих *уравнению Вульфа–Брэгга*

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (1.101)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения отражения Вульфа–Брэгга, n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновских лучей, электронов или нейтронов.

В *методе Лауэ* на монокристалл, ориентированный под определенным углом по отношению к лучу, падает пучок немонахроматического («белого») излучения, в котором содержится непрерывный спектр длин волн. Этот метод используется для определения ориентировки и элементов симметрии монокристаллов. По совпадению точек первого и второго рода можно определить сингонию

кристалла, а по симметрии лауэграммы – порядок поворотных осей.

Интенсивность дифракционного отражения от плоскости (hkl), в соответствии с *правилом Фриделя*, совпадает с интенсивностью отражения от плоскости ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$), т.е. симметрия дифракционного пространства выше симметрии кристалла на центр симметрии. Таким образом, кристаллы, принадлежащие к кристаллическим классам, различающимся наличием или отсутствием центра симметрии, дают рентгенограммы с одной «рентгеновской симметрией» и относятся к одному лауэвскому классу.

В методе вращения кристалл вращается вокруг оси кристаллографической зоны, перпендикулярной падающему монохроматическому пучку, что позволяет определить период идентичности вдоль оси вращения. Сравнение периодов идентичности вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ дает возможность определить тип решетки Бравэ.

Поликристаллические материалы изучают методом *Дебая–Шерера*, когда поликристалл облучается монохроматическим излучением.

На первом этапе рентгеноструктурного анализа определяют геометрию решетки исходя из геометрии дифракционной картины. На втором этапе по интенсивности дифракционных отражений появляется возможность определения структуры кристалла, т.е. расположения атомов в элементарной ячейке.

По интенсивности рассеянного рентгеновского излучения изучают скорости распространения упругих волн, анизотропию и величину упругих модулей кристалла, спектр упругих колебаний и тепловые характеристики кристаллов.

1.3.7. Предельные группы симметрии

Для конечных физических систем, наряду с *кристаллографическими* группами, большое значение имеют группы, содержащие оси симметрии *бесконечного порядка*. Такая симметрия характерна для физических полей, тел вращения и некоторых физических свойств кристаллов.

Предельными группами симметрии, или группами Кюри, называются точечные группы симметрии, содержащие оси симметрии, бесконечного порядка. Кюри показал, что имеется 7 предельных точечных групп. Симметрия каждой из них наглядно изображается соответствующей геометрической фигурой (рис. 1.46).

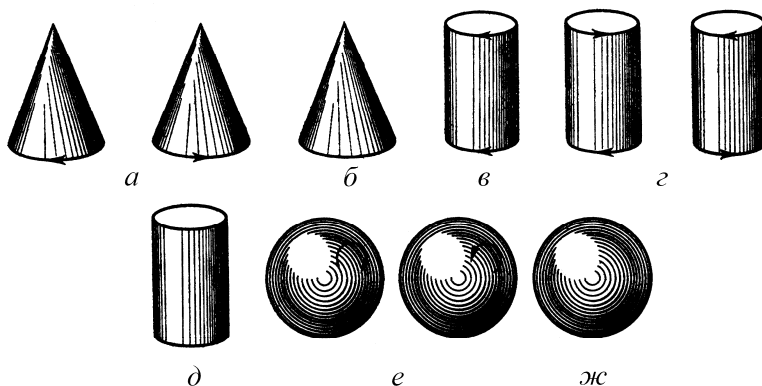


Рис. 1.46. Геометрические фигуры, символизирующие предельные группы симметрии П. Кюри:

а – конус вращающийся – ∞ , правый и левый; *б* – конус неподвижный – ∞t ;
в – цилиндр вращающийся – ∞/t ; *г* – цилиндр закрученный – $\infty 2$, правый и левый;
д – цилиндр неподвижный – $\infty/t/t/t$; *е* – шар закрученный – ∞/∞ , правый и левый;
ж – шар обычный – $\infty/\infty t$

1. Группа симметрии равномерно вращающегося кругового конуса с международным символом ∞ . Группа полярна и энантиоморфна, потому что конус может вращаться вправо и влево. Очевидно, группа ∞ является предельной для кристаллографических групп 1, 2, 3, 4, 6. Группа содержит только одну ось бесконечного порядка (рис. 1.46, *а*).

2. Группа симметрии покоящегося кругового конуса ∞t . Группа полярна, но не энантиоморфна, потому что *энантиоморфными* называются фигуры, которые можно совместить друг с другом только путем зеркального отражения (рис. 1.46, *б*). Такова симметрия однородного электрического поля: вектор его напряженности ***E*** является полярным вектором, т.е. группа ∞t – группа *симметрии полярного вектора*. Группа содержит ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число продольных плоскостей симметрии.

3. Группа симметрии вращающегося цилиндра ∞/m . Группа содержит ось симметрии бесконечного порядка, поперечную плоскость симметрии и центр симметрии. Ось симметрии не полярна, поскольку оба ее конца можно совместить друг с другом путем отражения в поперечной плоскости симметрии.

Цилиндр, вращающийся вправо, можно совместить с цилиндром, вращающимся влево, отражая его в имеющемся центре симметрии или просто перевернув и наложив один на другой, без отражения. Поэтому в этой группе нет энантиоморфных форм (рис. 1.46,в).

Симметрией ∞/m обладает поле постоянного магнита, вектор напряженности которого $\mathbf{H}$ является аксиальным вектором, т.е. группа ∞/m – группа симметрии аксиального вектора.

4. Группа симметрии $\infty 2$ цилиндра, концы которого закручены в разные стороны. Группа содержит ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число поперечных осей 2 (рис. 1.46,г). Группа неполярная, но энантиоморфная.

Такая симметрия характерна для удельного вращения плоскости поляризации в анизотропной среде.

5. Группа симметрии покоящегося цилиндра ∞/mmm . Группа содержит ось симметрии бесконечного порядка, одну поперечную и бесконечное множество продольных плоскостей симметрии, бесконечное множество поперечных осей 2 и центр симметрии (рис. 1.46,д).

Такова симметрия однородного поля одноосных сжимающих или растягивающих механических напряжений.

6. Группа ∞/∞ симметрии своеобразного шара, у которого все диаметры закручены по правому или левому винту соответственно правой или левой энантиоморфной формам. Группа содержит бесконечное множество осей бесконечного порядка без плоскостей симметрии и центра симметрии (рис. 1.46,е).

Такова симметрия удельного вращения плоскости поляризации в изотропной среде. Поскольку группа содержит только поворотные оси, ее называют иногда *группой вращения*.

7. Группа симметрии $\infty/\infty t$ описывает симметрию обычного шара (рис. 1.46,ж), имеет центр симметрии и бесконечное множество осей бесконечного порядка и плоскостей симметрии. Это –

симметрия таких скалярных воздействий, как гидростатическое сжатие или однородный нагрев.

Поскольку эта группа содержит все точечные операции в трехмерном пространстве или, другими словами, все движения, относительно которых инвариантна сфера или однородный шар, ее часто называют *ортогональной группой*.

Все 32 точечные группы симметрии кристаллических многогранников являются подгруппами семи предельных групп.

Понятие предельных групп оказывается чрезвычайно полезным в кристаллофизике.

1.4. Структура кристаллов

При описании кристаллической структуры вещества указывают пространственную группу, координаты частиц (атомов, ионов, молекул) в элементарной ячейке, а также координационные числа и координационные многогранники. *Координационное число* (к.ч.) определяют как число ионов или атомов одного сорта, находящихся на одинаковом расстоянии от атома или иона, принятого за центральный. *Координационный многогранник* – геометрическая фигура, ограниченная плоскими гранями, все вершины которой заняты атомами или ионами одного сорта и находятся на одинаковом или близком расстоянии от атома или иона, занимающего центр многогранника. Число вершин координационного многогранника равно координационному числу.

Поскольку многие структуры сходны, можно иногда указать лишь относительное расположение частиц в кристалле, а не абсолютные расстояния между ними. Так определяется *структурный тип*. У кристаллов, принадлежащих одному структурному типу, структуры одинаковы с точностью до подобия.

Международный символ структурного типа состоит из прописной латинской буквы, большой курсивной цифры и может иметь верхний или нижний индексы. Буквы указывают на стехиометрию структурного типа ($A1$, $A2$, ... – элементы, B – типы со стехиометрией AB , C – типы AB_2 , E – типы $A_mB_nC_o$, L – сверхструктуры).

1.4.1. Плотнейшие упаковки в структурах

Рассмотрим модель структуры, построенной из равновеликих несжимаемых шаров. Сначала рассмотрим плоский слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу (рис. 1.47). Каждый шар соприкасается с шестью шарами и окружен шестью лунками (пустотами), а каждая из лунок – тремя шарами. Элементарная ячейка слоя – ромб со стороной, равной диаметру шара.

Число пустот в слое вдвое больше числа шаров. Обозначим шары буквами A , лунки – буквами B и C : лунки B – треугольники, обращенные вершинами вниз, C – вверх. На этот плоский слой можно наложить второй такой же плотно упакованный так, чтобы шары A второго слоя попали в лунки B или C первого слоя.

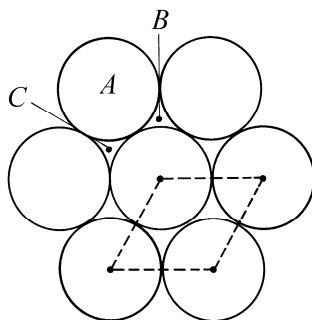


Рис. 1.47. Плоский слой плотно уложенных шаров

Лунки первого слоя имели одинаковое координационное окружение. Во втором же слое образуются пустоты двух типов, различающиеся по координационному окружению.

В первом типе над лункой первого слоя находится шар второго слоя. Пустота в обоих слоях окружена четырьмя шарами, центры которых образуют правильный тетраэдр (рис. 1.48,а). Такие пустоты называются *тетраэдрическими* – T . Во втором типе пустота второго слоя находится над пустотой первого слоя; пустота окружена шестью шарами, располагающимися по вершинам октаэдра (рис. 1.48,б). Соответственно пустоту называют *октаэдрической* – O .

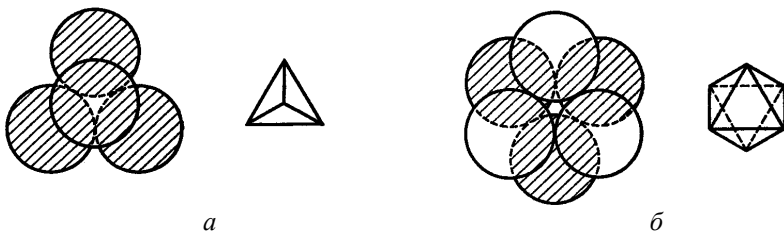


Рис. 1.48. Пустоты плотнейшей упаковки: а – тетраэдрическая; б – октаэдрическая

Число пустот O равно числу шаров, а число пустот T вдвое больше. Размеры пустот между шарами характеризуются радиусом шара, который можно в них разместить. Если радиус основного шара равен R , то радиус шара, который можно разместить в октаэдрической пустоте, равен $0,414 R$, а в тетраэдрической пустоте – $0,225 R$.

Поскольку во втором слое имеются два типа пустот, шары третьего слоя можно укладывать двояким путем: либо в лунки T , либо в лунки O .

Если шары третьего слоя уложены в лунки T , т.е. каждый шар слоя III находится над шаром слоя I, то третий слой повторяет укладку первого. Соответственно получаем упаковку

... *ABABAB* ...

Если шары третьего слоя уложены в лунки O , т.е. слой III не повторяет слоя I, то получаем упаковку

... *ABCABC* ...

Дальнейшие слои можно укладывать по тем же правилам, получая любое чередование (кроме повторения двух букв). Однако плотнейшими упаковками оказываются только две:

двухслойная ... *ABABAB*...

и

трехслойная ... *ABCABC*...

В обеих упаковках коэффициент компактности $K = 74,05 \%$, т.е. шары занимают около $3/4$ объема.

В двухслойной, или гексагональной, плотнейшей упаковке (ГПУ) ...*ABABAB*... шары четного слоя находятся над шарами четного слоя, а шары нечетного слоя – над нечетными. Каждый шар окружен 12 шарами: шестью в той же плоскости, тремя снизу и тремя сверху, т.е. к.ч. = 12. Сквозные пустоты типа O продолжают из ряда в ряд как сплошные каналы. По этим каналам может происходить диффузия примесей в кристалле. В гексагональной плотнейшей упаковке отношение

$$c/a = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633.$$

В трехслойной, или кубической плотнейшей упаковке над пустотой O размещается пустота T и наоборот; сплошных колонок из пустот нет. Четвертый слой повторяет расположение первого. В результате шары размещаются по узлам ГЦК решетки. Плотно-

упакованные слои перпендикулярны направлениям $\langle 111 \rangle$. В этой структуре все плоскости $\{111\}$ и лежащие в них направления $\langle 110 \rangle$ наиболее плотно упакованные. Координационное число здесь также равно 12. Двухслойная и трехслойная упаковки – плотнейшие. У всех остальных структур коэффициент компактности $K < 74,05 \%$. Так, для ОЦК структуры $K = 68 \%$.

Идея плотнейших упаковок очень плодотворна при описании известных структур и отыскании новых. Более крупные частицы в структурах в большинстве случаев укладываются по законам плотнейших упаковок. Отдельные структуры различаются по количеству и качеству заполненных пустот между шарами.

1.4.2. Структурные типы кристаллов химических элементов

Структурный тип меди (AI). К структурному типу меди относятся многие металлы: Al, Ni, Pb, γ -Fe, Au, Ag, Ir и др.

Пространственная группа $Fm\bar{3}m$. Решетка Бравэ – гранецентрированная, сингония – кубическая. Элементарная ячейка меди – ГЦК. Координаты атомов в ячейке, т.е. базис имеет вид: 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0 или в сокращенной записи: 1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0 $\cup$, где 1/2, 0, 0 $\cup$ означает, что для получения координат остальных точек необходимо поочередно переставить числа.

Координационное число к.ч. = 12, число атомов в элементарной ячейке $Z = 4$, координационный многогранник – кубоктаэдр (рис. 1.49).

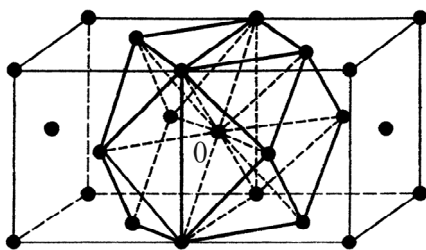


Рис. 1.49. Две элементарные ячейки с выделенным координационным кубоктаэдром

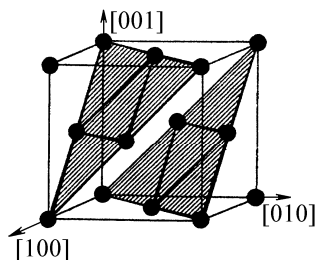


Рис. 1.50. Плотнупакованные плоскости в ГЦК ячейке

Плотнейшая упаковка – кубическая, трехслойная ...*ABCABC*..., образована плоскостями {111} (рис. 1.50).

Структура содержит два типа пустот: октаэдрические и тетраэдрические (рис. 1.51).

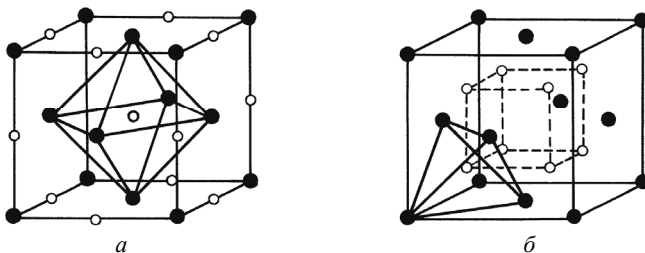


Рис. 1.51. Октаэдрические (а) и тетраэдрические (б) пустоты в ГЦК ячейке

Октаэдрические пустоты находятся в центре куба и посередине его ребер в точках с координатами: $1/2, 1/2, 1/2$; $1/2, 0, 0$ и др. Общее число октаэдрических пустот на ячейку, учитывая тот факт, что пустоты на ребрах принадлежат одновременно четырем соседним ячейкам, равно $1 + 12/4 = 4$. Наибольшего размера атом, который можно поместить в эту пустоту, не нарушая взаимного расположения окружающих атомов, имеет радиус

$$r_{\text{оп}} = (\sqrt{2} - 1) R \cong 0,414 R.$$

Тетраэдрические пустоты находятся в центрах тетраэдров: $1/4, 1/4, 1/4$; $3/4, 3/4, 3/4$; $1/4, 1/4, 3/4$ и др., т.е. общее число тетраэдрических пустот на ячейку равно восьми. Наибольшего размера атом, который можно поместить в эту пустоту, имеет радиус $r_{\text{тн}} = (\sqrt{3/2} - 1) R \cong 0,225 R$.

Отношение числа атомов в элементарной ячейке к числу октаэдрических и тетраэдрических пустот равно $1 : 1 : 2$, а отношение размеров атомов и соответствующих пустот – $1 : 0,414 : 0,225$.

Многие химические соединения кристаллизуются по принципу плотнейшей шаровой упаковки анионов, в то время как в октаэдрических или тетраэдрических пустотах размещаются катионы, которые обычно меньше анионов.

Структурный тип α -вольфрама (A2). В структурном типе вольфрама кристаллизуются многие металлы: Cr, V, Mo, Nb, Ta, α -Fe, β -Zr, β -Hf, β -Ti и др.

Пространственная группа $Im\bar{3}m$. Решетка Бравэ – объемно-центрированная, сингония – кубическая. Элементарная ячейка вольфрама – ОЦК. Координаты атомов базиса: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2; к.ч. = 8. С учетом атомов в первой и второй координационных сферах, имеющих близкие радиусы ($r_I = 1/2 \langle 111 \rangle = 0,866a$ и $r_{II} = \langle 100 \rangle = a$, где a – параметр решетки) к.ч. = 8 + 6 = 14.

Число атомов в элементарной ячейке $Z = 2$, координационный многогранник – куб.

В структуре ОЦК также имеются два типа пустот. Если считать, что структура состоит из равновеликих шаров, тогда наибольшие пустоты располагаются в центре несколько искаженного тетраэдра в точках с координатами 1/2, 1/4, 0 и эквивалентных им позициях (рис. 1.52).

В элементарной ячейке имеется 12 таких позиций, т.е. по шесть на каждый атом ячейки. Наибольшего размера атом, который входит в эту пустоту, имеет радиус $r_{\text{тп}} = (\sqrt{5/3} - 1)R \cong 0,291R$.

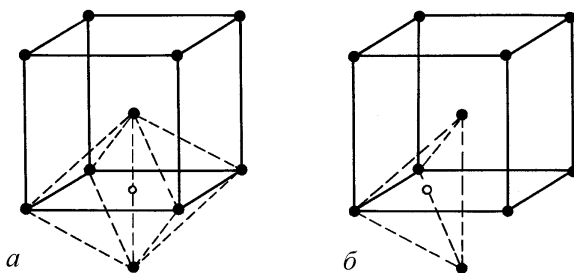


Рис. 1.52. Октаэдрические и тетраэдрические пустоты в ОЦК ячейке

Октаэдрические пустоты находятся в центре граней куба и по середине его ребер. Имеется шесть таких пустот в элементарной ячейке ($6 \times 1/2 + 12 \times 1/2 = 6$). Каждая такая пустота может вместить атом радиуса $r_{\text{оп}} = (2/\sqrt{3} - 1)R \cong 0,155R$, который располагается в центре искаженного октаэдра.

Отношение числа атомов в элементарной ячейке к числу октаэдрических и тетраэдрических пустот есть 1 : 3 : 6, а отношение размеров атомов и соответствующих пустот – 1 : 0,155 : 0,291.

Структурный тип магния (A3). К структурному типу магния относятся многие металлы: Be, Re, α -Zr, α -Hf, α -Ti, Zn, Cd, Os и др.

Пространственная группа $P6_3/mmc$. Решетка Бравэ – примитивная, сингония – гексагональная. Элементарная ячейка магния – гексагональная плотноупакованная (ГПУ). Координаты атомов в примитивной ячейке: $0, 0, 0$; $2/3, 1/3, 1/2$ (рис. 1.53).

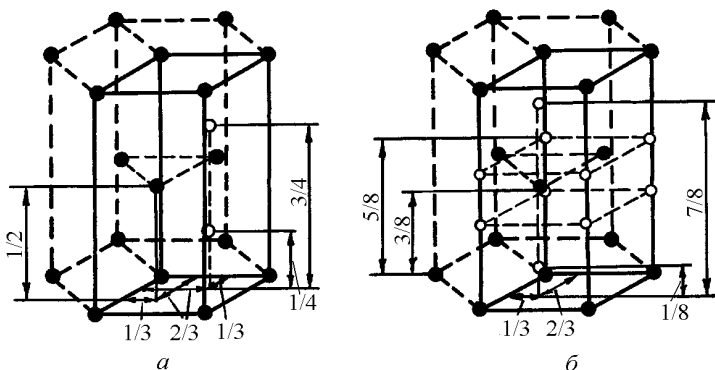


Рис. 1.53. ГПУ структура с октаэдрическими (а) и тетраэдрическими (б) пустотами

К.ч. = 12, число атомов в элементарной ячейке $Z = 2$, координационный многогранник – гексагональный кубооктаэдр.

Плотнейшая упаковка – гексагональная двухслойная $\dots ABAB\dots$ – образована плоскостями $\{0001\}$. Структура содержит два типа пустот: октаэдрические и тетраэдрические.

Октаэдрические пустоты имеют координаты: $1/3, 2/3, 1/4$; $2/3, 1/3, 3/4$. Наибольшего размера атом, который можно поместить в эту пустоту, имеет радиус

$$r_{\text{оп}} = (\sqrt{2} - 1)R \cong 0,414 R.$$

Тетраэдрические пустоты имеют координаты: $0, 0, 3/8$; $0, 0, 5/8$; $2/3, 1/3, 1/8$; $2/3, 1/3, 7/8$, т.е. общее число тетраэдрических пустот на ячейку равно четырем. Наибольшего размера атом, который можно поместить в эту пустоту, имеет радиус

$$r_{\text{тп}} = (\sqrt{3/2} - 1)R \cong 0,225 R.$$

Отношение числа атомов в элементарной ячейке к числу октаэдрических и тетраэдрических пустот равно $1 : 1 : 2$; отношение размеров атомов и соответствующих пустот – $1 : 0,414 : 0,225$, такое же, как и в ГЦК.

Большинство металлов с гексагональной плотно упакованной (ГПУ) структурой имеют отношение осей c/a , лежащее в интервале 1,57–1,63. Исключение составляют цинк и кадмий, для которых отношение осей соответственно равно 1,86 и 1,89.

Структурный тип алмаза (A4). Пространственная группа $Fd\bar{3}m$. Решетка Бравэ – гранецентрированная, сингония – кубическая. Элементарная ячейка алмаза – ГЦК. Координаты атомов в элементарной ячейке: 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2 $\bar{1}$; 1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 3/4, 3/4 $\bar{1}$. Атомы углерода занимают вершины и центры граней элементарной ячейки, а также половину тетраэдрических пустот (рис. 1.54).

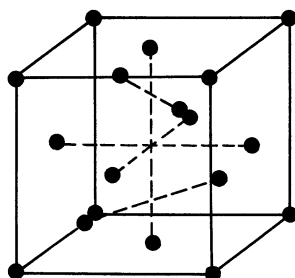


Рис. 1.54. Расположение атомов в структуре алмаза

Структуру алмаза можно представить в виде двух структур ГЦК, смещенных друг относительно друга на 1/4 вдоль телесной диагонали $\langle 111 \rangle$. К.ч. = 4, число атомов в элементарной ячейке $Z = 8$. Координационный многогранник – тетраэдр. Структура алмаза обладает центром симметрии, расположенным на середине связи между двумя любыми соседними атомами.

К структурному типу алмаза относятся кристаллы кремния, германия, а также одна из модификаций олова (серое олово).

Известна гексагональная модификация алмаза – *лонсдейлит*. Его можно условно описать как двухслойную упаковку атомов углерода, в которой атомами же углерода заполнена половина тетраэдрических пустот.

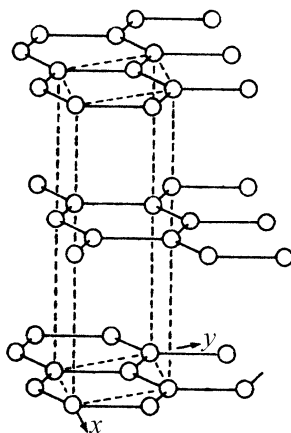


Рис. 1.55. Расположение атомов в структуре графита

Структурный тип графита (A9). Пространственная группа $R\bar{6}_3/m\bar{1}c$. Решетка Бравэ – примитивная, сингония – гексагональ-

ная. Координаты атомов: $0, 0, 0$; $0, 0, 1/2$; $2/3, 1/3, z$; $1/3, 2/3, 1/2 + z$, где величина $z = 0,01$ (рис. 1.55).

К.ч. = 3, число атомов в элементарной ячейке $Z = 4$, координационный многогранник – равносторонний треугольник. Степень заполнения пространства 16,9 %. Графит имеет слоистую структуру. Расстояние между атомами в слое (0,142 нм), что значительно меньше расстояния между слоями (0,339 нм). Внутри слоя действуют прочные ковалентные связи, между слоями – слабые вандер-ваальсовы связи.

В кристаллах со слоистой структурой очень сильно различие физических свойств вдоль и поперек главной оси симметрии. Так, в графите электропроводность вдоль оси c в 10^5 раз больше, чем в поперечных направлениях. Вследствие слоистости структуры кристаллы графита легко деформируются путем смещения вдоль плоскости (0001), что позволяет применять графит в качестве смазки.

Существует еще одна *ромбоэдрическая* модификация графита, которая описывается пространственной группой $R\bar{3}m$ с трехслойной упаковкой. В последние годы синтезированы кристаллы новых аллотропических форм углерода. Одной из таких форм является линейный полимер углерода – *карбин*.

Структурный тип β -вольфрама ($A15$). Пространственная группа $Pm\bar{3}n$. Решетка Бравэ – примитивная, сингония – кубическая. Координаты атомов: $W_I - 0, 0, 0$; $1/2, 1/2, 1/2$; $W_{II} - 0, 1/4, 1/2$; $0, 3/4, 1/2$; $1/2, 0, 1/4$; $1/2, 0, 3/4$; $1/4, 1/2, 0$; $3/4, 1/2, 0$. В структуре различаются два сорта атомов (W_I и W_{II}) с различной координацией. Атом W_I окружен 12 атомами W_{II} , атом W_{II} находится в следующей координации: $2W_{II} + 4W_I + 8W_{II}$ (рис. 1.56).

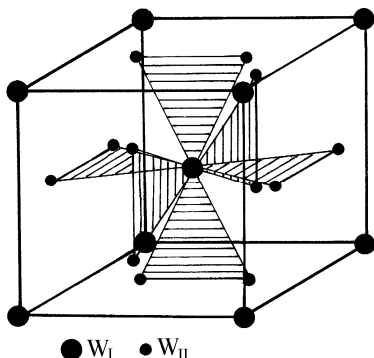


Рис. 1.56. Элементарная ячейка кристаллов, принадлежащих структурному типу β -вольфрама

Название структурного типа связано с ошибочным принятием оксида вольфрама WO_3 за β -фазу вольфрама.

В настоящее время интерес к этому структурному типу связан с тем, что ряд низкотемператур-

ных сверхпроводников обладает структурой *A15*, например Nb_3Sn (с температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 18,0 \text{ K}$), Nb_3Ge ($T_c = 23 \text{ K}$).

1.4.3. Структурные типы соединений типа AB

Структурный тип каменной соли NaCl (*B1*). Пространственная группа *Fm3m*. Решетка Бравэ – гранецентрированная, сингония – кубическая. Элементарная ячейка NaCl – ГЦК. Анионы хлора занимают вершины и центры граней: $0, 0, 0$; $1/2, 1/2, 0$ и, т.е. находятся в узлах кубической гранецентрированной ячейки. Катионы натрия находятся на серединах ребер и в центре элементарной ячейки $1/2, 1/2, 1/2$; $1/2, 0, 0$ и, заполняя все октаэдрические пустоты, а тетраэдрические остаются свободными (рис. 1.57).

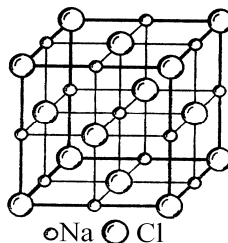


Рис. 1.57. Элементарная ячейка кристалла NaCl

Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора – шестью ионами натрия:

$$\text{к.ч.} (\text{Na}_{\text{Cl}}) = \text{к.ч.} (\text{Cl}_{\text{Na}}) = 6.$$

Координационный многогранник – октаэдр. Во второй координационной сфере

$$\text{к.ч.} (\text{Cl}_{\text{Cl}}) = \text{к.ч.} (\text{Na}_{\text{Na}}) = 12.$$

Структурой типа NaCl обладают также оксиды переходных металлов TiO , MnO , FeO , NiO , нитриды и карбиды переходных подгрупп Ti и V .

Структурный тип хлорида цезия CsCl (*B2*). Пространственная группа *Pm3m*. Решетка Бравэ – примитивная, сингония – кубическая. Ионы хлора занимают вершины куба $0,0,0$, а ионы цезия находятся в центре элементарной ячейки $1/2, 1/2, 1/2$; к.ч. = 8, координационный многогранник – куб (рис. 1.58).

Несмотря на близкое химическое родство соединений NaCl и CsCl , их структуры принципиально различны. Ионные структуры устойчивы, если каждый ион соприкасается только с противоположно заряженными ионами. Из простых геометрических соображений можно показать, что если отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ ($r_{\text{к}}$ – радиус ка-

тиона, r_a – радиус аниона) находится в интервале 0,41–0,73, то устойчивым является координационный многогранник в виде октаэдра (к.ч. = 6), для отношения в интервале 0,73–1,0 – координационный многогранник в виде куба (к.ч. = 8).

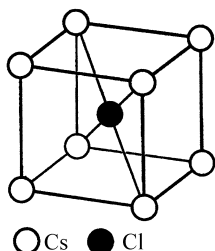


Рис. 1.58. Элементарная ячейка кристалла CsCl

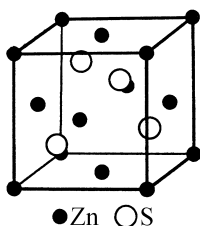


Рис. 1.59. Элементарная ячейка кристалла сфалерита

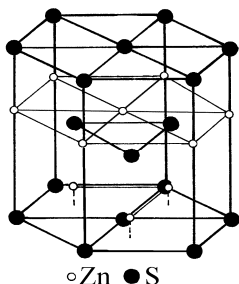


Рис. 1.60. Элементарная ячейка кристалла вюрцита

Для NaCl $r_{Na}/r_{Cl} = 0,98/1,81 = 0,54$, что соответствует ГЦК структуре с к.ч. = 6.

Для CsCl $r_{Cs}/r_{Cl} = 1,65/1,81 = 0,91$, что соответствует ОЦК структуре с к.ч. = 6.

Структурному типу CsCl принадлежит много кристаллических структур бинарных соединений с близкими радиусами атомов.

Структурный тип цинковой обманки (сфалерита) ZnS (B3). Пространственная группа $F\bar{4}3m$. Решетка Бравэ – гранецентрированная, сингония – кубическая. Координаты атомов: Zn – 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0 $\cup$; S – 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 1/4 $\cup$.

Структуру можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку атомов серы. В половине тетраэдрических пустот находятся атомы Zn (рис. 1.59).

Координационный многогранник атомов цинка – тетраэдр, к.ч. = 4. Координационный многогранник атомов серы – также тетраэдр, к.ч. = 4.

У сфалерита нет центра симметрии, структура полярна.

Структурный тип вюрцита ZnS (B4). Пространственная группа $P6_3mc$. Решетка Бравэ – примитивная, сингония – гексагональная. Координаты атомов: S – 0, 0, 0; 2/3, 1/3, 1/2; Zn – 2/3, 1/3, 1/8; 0, 0, 5/8.

Структуру можно рассматривать как плотнейшую гексагональную упаковку атомов серы, где в половине тетраэдрических пустот находятся атомы Zn (рис. 1.60). Координационные многогранники – правильные тетраэдры, к.ч. = 4.

Структурный тип арсенида никеля NiAs (*B8*). Пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$. Решетка Бравэ – примитивная, сингония – гексагональная. Координаты атомов: Ni – 0, 0, 0; 0, 0, 1/2; As – 2/3, 1/3, 1/4; 1/3, 2/3, 3/4, к.ч. = 6 (NiAs₆, AsNi₆), $Z = 2$.

Мышьяк образует плотнейшую гексагональную упаковку, в которой все октаэдрические пустоты заняты атомами никеля (рис. 1.61).

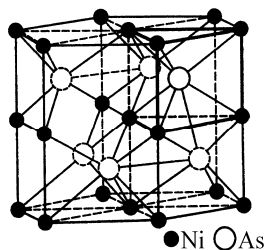


Рис. 1.61. Элементарная ячейка кристалла арсенида никеля

1.4.4. Структурные типы соединений типа AB_2

Структурный тип флюорита CaF₂ (*C1*). Пространственная группа $Fm\bar{3}m$. Решетка Бравэ – гранецентрированная, сингония – кубическая. Ионы Ca^{2+} занимают вершины и центры граней кубической ячейки (рис. 1.62).

Ионы F^- находятся в тетраэдрических позициях, занимая все пустоты в решетке, образованной Ca^{2+} . Координаты атомов: Ca – 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; F – 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4; 1/4, 1/4, 3/4; 3/4, 3/4, 1/4.

Каждый ион F^- окружен четырьмя ионами Ca^{2+} , расположенными по вершинам правильного тетраэдра; в свою очередь, каждый ион Ca^{2+} находится внутри координационной сферы из восьми ионов F^- , образующих куб.

Для F по Ca к.ч. = 4, а для Ca по F к.ч. = 8.

В структурном типе флюорита плотнейшую упаковку образуют не анионы (ионы фтора), а катионы (ионы кальция).

Существуют кристаллические структуры, которые формально соответствуют структурам флюорита с той лишь разницей, что плотнейшую упаковку образуют анионы, а катионы заполняют все тетраэдрические пустоты. Структура типа флюорита, в которой позиции катионов заняты анионами, а позиции анионов катионами, называется *антифлюоритовой*.

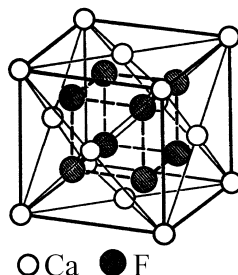


Рис. 1.62. Элементарная ячейка кристалла флюорита

1.4.5. Структурные типы соединений типа $A_mB_nC_k$

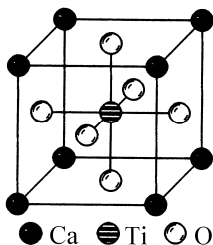
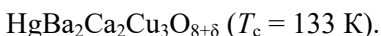
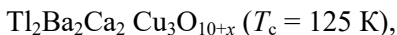
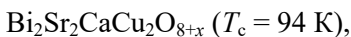
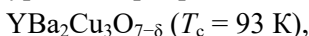


Рис. 1.63. Элементарная ячейка кристалла перовскита

Структурный тип перовскита CaTiO_3 ($E2_1$). Пространственная группа $Pm\bar{3}m$. Решетка Бравэ – примитивная, сингония – кубическая. Координаты атомов: Ca – 0, 0, 0; Ti – $1/2, 1/2, 1/2$; O – $1/2, 1/2, 1/2$. Атомы Ca расположены в вершинах, Ti – в центре, O – в центрах грани элементарной ячейки. Координационные числа: Ti по O – к.ч. = 6, O по Ti – к.ч. = 2, Ca по O – к.ч. = 12, O по Ca – к.ч. = 4 (рис. 1.63).

Рентгеноструктурные исследования последних лет показали, что реальная кристаллическая структура CaTiO_3 имеет отклонения от кубической сингонии и поэтому называется «псевдокубической». Строго говоря структура CaTiO_3 всего лишь ромбическая с пространственной группой Pcm .

Структуру перовскита имеют недавно открытые высокотемпературные сверхпроводники:



1.4.6. Сверхструктуры в твердых растворах замещения

Твердыми растворами называют такие твердые фазы, в которых могут изменяться соотношения между компонентами без нарушения однородности и при сохранении одной и той же кристаллической решетки. Существуют три структурных типа твердых растворов: *замещения, внедрения, вычитания*.

В твердых растворах замещения атомы растворенного элемента замещают атомы растворителя, распределяясь среди них хаотически. В кристаллах твердых растворов внедрения атомы растворенного элемента (H, C, N, O, B) располагаются в октаэдрических или тетраэдрических пустотах матрицы. Твердые растворы вычитания

(растворы с дефектной структурой) образуются лишь на основе химических соединений. В таких твердых растворах некоторые позиции атомов (ионов) недостаточного компонента оказываются вакантными.

При образовании твердых растворов замещения, как правило, растворение элементов с меньшим атомным радиусом, чем атомный радиус растворителя, вызывает уменьшение периода решетки, при растворении же элементов с большим атомным радиусом период решетки возрастает. В твердых растворах замещения с неограниченной растворимостью период решетки a в соответствии с *законом Вегарда* изменяется линейно – пропорционально изменению содержания компонентов в сплаве:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)c_2 = a_1c_1 + a_2c_2, \quad (1.102)$$

где a_1 и a_2 , c_1 и c_2 – периоды решетки и атомные доли компонентов.

В некоторых случаях наблюдается упорядочение твердых растворов замещения. Тогда на рентгенограммах появляются дополнительные, *сверхструктурные линии*, что свидетельствует об упорядоченном расположении атомов в структуре или о появлении *сверхструктуры (сверхрешетки)*.

Рассмотрим сверхструктуры в ГЦК кристаллах.

Сверхструктура Cu_3Au . В неупорядоченном состоянии при повышенных температурах сплав Cu_3Au характеризуется ГЦК решеткой с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. При отжиге ниже критической температуры $\sim 390^\circ\text{C}$ образуется сверхструктура $L1_2$. Координаты атомов: Au – 0, 0, 0; Cu – $1/2, 1/2, 0$ и др., пространственная группа – $Pm\bar{3}m$ (рис. 1.64,а).

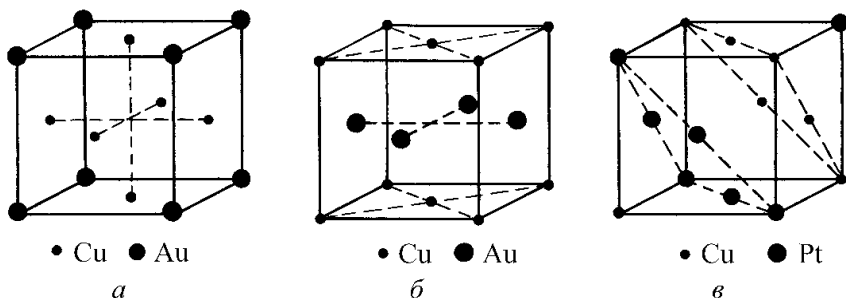


Рис. 1.64. Сверхструктуры в ГЦК кристаллах:
a – Cu_3Au ; *б* – CuAu-I ; *в* – CuPt

Сверхструктура CuAu-I. В сплаве стехиометрического состава CuAu упорядоченное состояние возникает при температуре $\sim 385^\circ\text{C}$ со сверхструктурой $L1_0$. Координаты атомов: Cu – 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; Au 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 0; пространственная группа – $P4/mmm$ (рис. 1.64,б).

Сверхструктура CuPt. В сплаве CuPt разупорядоченная ГЦК структура в определенных условиях переходит в упорядоченную по плоскости (111) с ромбоэдрическими искажениями (структурный тип $L1_1$) (рис. 1.64,в).

Сверхструктура с большим периодом. Сплав CuAu имеет сверхструктуру CuAu-II, элементарную ячейку которой можно представить в виде ряда из десяти тетрагональных ячеек CuAu-I вдоль направления b (рис. 1.65).

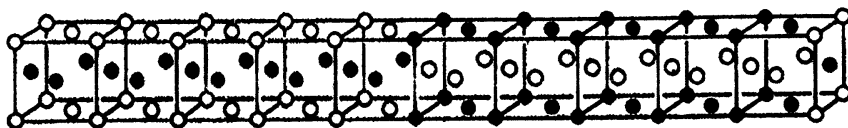


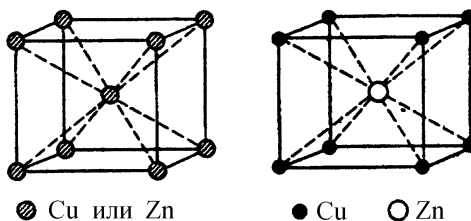
Рис. 1.65. Сверхструктура CuAu-II с большим периодом

Причем в пределах одной половины длинной трансляции (периода) элементарной ячейки все плоскости (001) заполнены атомами золота, на второй половине периода – атомами меди. Таким образом, на половине длинной трансляции элементарной ячейки образуется *антифазная граница*. Данную структуру можно охарактеризовать как *одномерную длиннопериодическую сверхструктуру*.

Теперь перейдем к сверхструктурам на основе ОЦК решетки.

Сверхструктура β -латуни существует в эквиатомном сплаве CuZn при температуре ниже 465°C (структурный тип $L2_0$). Структура из $Im\bar{3}m$ переходит в $Pm\bar{3}m$ (рис. 1.66).

Рис. 1.66. Сверхструктура β -латуни



Сверхструктуры Fe_3Al , FeAl , Cu_2MnAl . ОЦК ячейка с удвоенным периодом имеет 8 смежных ОЦК ячеек. Атомы в центрах ячеек обозначают как X с координатами $1/2, 1/2, 1/2$; $3/2, 3/2, 1/2$; $3/2, 1/2, 3/2$; $1/2, 3/2, 3/2$ и Y с координатами $3/2, 1/2, 1/2$; $1/2, 3/2, 1/2$; $1/2, 1/2, 3/2$; $3/2, 3/2, 3/2$ (рис. 1.67).

В сверхструктуре Fe_3Al атомы Fe занимают вершины ОЦК ячеек и X позиции, а атомы Al – Y позиции. В сверхструктуре FeAl атомы Fe занимают вершины ОЦК ячеек, а атомы Al – X и Y позиции. В сверхструктуре Cu_2MnAl (сплав Гейслера) атомы Cu занимают вершины ОЦК ячеек, атомы Mn – X позиции, а атомы Al – Y позиции. Сплав Гейслера в упорядоченном состоянии обладает ферромагнитными свойствами.

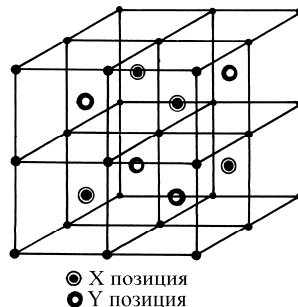


Рис. 1.67. Сверхструктура Fe_3Al

1.4.7. Структура фуллеренов, фуллеритов и квазикристаллов

При лазерном испарении графита в струе гелия образуются устойчивые молекулы, состоящие из большого четного числа атомов углерода. Наиболее простые молекулы содержат 60 или 70 атомов. Исследования показали, что форма молекул C_{60} оказалась сходной с ячеистыми куполами, спроектированными американским архитектором Фуллером, за что обнаруженные молекулы были названы *фуллеренами*.

Молекула фуллерена обладает икосаэдрической симметрией. Атомы в молекуле C_{60} занимают вершины многогранника, состоящего из 20 шестиугольников и 12 правильных пятиугольников (рис. 1.68). Оси пятого порядка проходят через центры пятиугольных граней.

Молекулу фуллерена можно характеризовать сферой радиуса R , причем все атомы молекулы нахо-

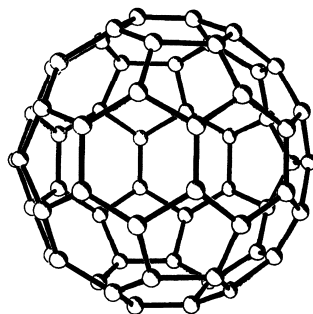


Рис. 1.68. Молекула фуллерена

дятся на одинаковом расстоянии R от геометрического центра молекулы. Для молекулы C_{60} радиус $R = 0,357$ нм. Квантовомеханические расчеты показали, что валентные электроны атомов почти равномерно распределены по сферическому слою с радиусом R и толщиной примерно $8a_0$, где a_0 – боровский радиус, равный $0,0529$ нм. Экспериментально установлено, что в центре молекулы C_{60} имеется практически свободная от электронов полость радиусом около $2a_0$. Данная особенность делает молекулы фуллерена уникальным средством для упаковки и транспортировки отдельных атомов и молекул.

Молекулы C_{60} , и C_{70} могут образовывать кристаллы, которые получили название *фуллеритов*. Фуллерит C_{60} при комнатной температуре имеет ГЦК решетку с параметром $a = 1,417$ нм, причем радиус октаэдрических пор равен $r_{оп} = 0,207$ нм, а тетраэдрических – $r_{тн} = 0,112$ нм. Фуллерит C_{70} имеет несколько модификаций: ГЦК с $a = 1,501$ нм и ГПУ с $a = 1,501$ нм и $c = 1,718$ нм.

В последние годы получены структуры, в которых графитовый слой образует протяженные структуры в вид полого цилиндра. Такие структуры названы *углеродными нанотрубками*. Диаметр таких трубок обычно составляет единицы нанометров, длина же достигает десятков микрометров. Нанотрубки обладают высокой механической прочностью, являются хорошими проводниками тепла, а наблюдаемая максимальная плотность тока при комнатной температуре превышает на два порядка достигнутую плотность тока в сверхпроводниках.

В 1984 г. на дифракционной картине сплава $Al-(14-20)$ ат. % Mn , закаленного со скоростью $\sim 10^6$ К/с, обнаружена поворотная ось пятого порядка. Указанная структура названа *шехтманитом*. К настоящему времени открыто более 200 подобных сплавов, названных *квазикристаллами*, некоторые из которых имеют оси симметрии восьмого, десятого, двенадцатого и т.д. порядков, запрещенные для кристаллов.

Представление о строении квазикристаллов можно получить из рассмотрения одномерных и двумерных структур. Можно создать одномерную цепочку атомов с иррациональными координатами, определяемыми какой-либо функциональной зависимостью.

Отсутствие трансляционной симметрии в этом случае вызвано не хаотическим смещением атомов (что характерно для аморфных структур), а характером повторяемости, определяемой функцио-

нальной зависимостью. Отсутствие случайных смещений атомов приводит к тому, что данное нетрансляционное упорядочение дает дифракционную картину, обладающую резкими максимумами.

Наиболее широкое распространение в решении задачи строения реальных квазикристаллических структур получил проекционный метод. Для построения модели трехмерного квазикристалла используется решетка в гипотетическом шестимерном пространстве и трехмерное подпространство, иррационально ориентированное к шестимерной решетке. Узлы решетки, близкие к подпространству, проецируются в него, и эта модель представляет собой модель регулярного квазикристалла.

В двухмерном случае удобной моделью квазикристалла является мозаика Пенроуза. В мозаике Пенроуза требуются только две фигуры для замощения всей плоскости без пустот и пересечения фигур. Это два ромба с внутренними углами: тонкий ромб с углами 36° и 144° и толстый – с углами 72° и 108° (рис. 1.69)

Интересно, что в бесконечной мозаике отношение числа толстых ромбов к числу тонких ромбов точно равно величине золотого сечения $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2 = 1,618034\dots$

Так как τ – иррациональное число, то мозаика Пенроуза не является двумерным кристаллом. Анализ рассеяния рентгеновских лучей на структуре с атомами, расположенными в вершинах фигур мозаики Пенроуза, показал наличие в дифракционной картине поворотной оси пятого порядка.

Квазикристаллы, как правило, состоят из атомов металлов. Но физические свойства квазикристаллов отличаются от свойств металлических сплавов. Электросопротивление металлов увеличивается при возрастании температуры, концентрации примесей, структурных дефектов. Квазикристаллы не изоляторы и не полупроводники, но в отличие от металлов их электросопротивление при низких температурах аномально велико, уменьшается с ростом температуры и возрастает по мере увеличения структурного порядка и отжига дефектов (длительный нагрев, устраняющий дефекты).

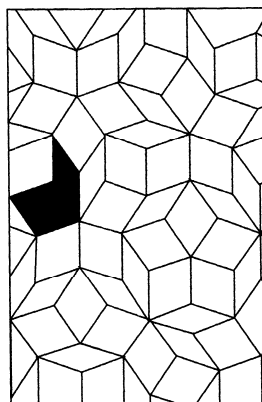


Рис. 1.69. Мозаика Пенроуза

Интересны упругие и пластические свойства квазикристаллов. Упругие модули квазикристаллов меньше по величине, чем модули близких по составу кристаллических фаз. По упругим свойствам квазикристаллы гораздо ближе к аморфным металлам, чем к кристаллам. Пониженное значение упругих модулей указывает на более слабое межатомное взаимодействие, и, на первый взгляд, квазикристаллы должны легче деформироваться, чем их кристаллические аналоги. Однако высокое сопротивление движению дислокаций в квазикристалле делает их менее пластичными и, соответственно, реальными кандидатами на роль эффективных упрочнителей в сплавах.

В большинстве синтезированных квазикристаллов рентгеновскими дифракционными методами обнаружены структуры с икосаэдрической симметрией. Кроме того, созданы квазикристаллы с поворотной симметрией 8-го, 10-го и 12-го порядков.

1.4.8. Структура поверхности

Одно из главных направлений в современных исследованиях материалов связано с изучением структуры поверхностных слоев. Это объясняется тем, что поверхность и приповерхностные области определяют многие механические и химические свойства твердых тел: коррозию, трение, износ, адгезию, хрупкость.

Простейшим способом получения чистой поверхности является метод отсечения (рис. 1.70).

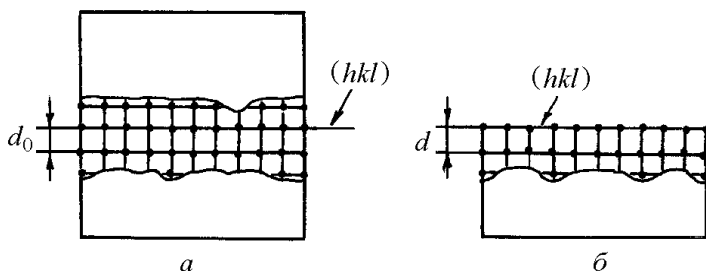


Рис. 1.70. Схема получения чистой поверхности:
а – исходный кристалл; *б* – обнаженная поверхность

В монокристалле проводится плоскость (hkl) , верхняя часть кристалла отбрасывается, обнажая выбранную плоскость. Вследствие

нарушений связей на поверхности и в приповерхностном слое идут релаксационные процессы.

Релаксация и реконструкция поверхности. Релаксация поверхности связана с изменением межплоскостного расстояния в приповерхностном слое толщиной в несколько монослоев. Для выбранной плоскости (hkl) в массивном монокристалле межплоскостное расстояние равно d_0 , а на поверхности – $d \neq d_0$.

Процесс реконструкции приводит к изменению структуры поверхности из-за перестройки поверхностных атомов и появления на поверхности *адсорбированных* атомов. Процесс реконструкции поверхности связан с образованием новой периодичности на поверхности. Кристаллографической характеристикой структуры поверхности является стандартное выражение:

$$M(hkl) - (n \times m)C, \quad (1.103)$$

где M – символ химического элемента, у которого обнажена плоскость (hkl), $(n \times m)$ – новая периодичность на поверхности, C – символ химического элемента, адсорбированного поверхностью. Числа n и m показывают, во сколько раз больше новая периодичность по a и b . Некоторые примеры структуры поверхности приведены на рис. 1.71.

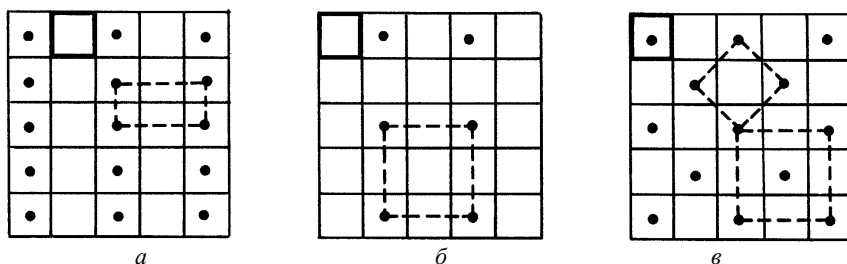


Рис. 1.71. Реконструкция поверхности:

a – структура (2×1) ; $б$ – структура (2×2) ; $в$ – структура $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45 или $C(2 \times 2)$

Например, структура (2×2) встречается у никеля при обнажении грани (111) при наличии кислорода: $Ni(111)-(2 \times 2)O$. Структура поверхности (110) вольфрама записывается как $W(110)-C(9 \times 5)CO$; ячейка Бравэ – центрированная прямоугольная. У кремния чистая поверхность (100) имеет структуру (2×1) , а при наличии адсорби-

рованного водорода восстанавливается прежняя периодичность (1×1) : $\text{Si}(100)-(1 \times 1)\text{H}$.

В табл. 1.5 приведены некоторые данные о реконструкции и релаксации чистых металлических поверхностей в ГЦК кристаллах.

Таблица 1.5

Структура чистых металлических поверхностей

ГЦК	Поверхность		
	(100)	(110)	(111)
Реконструкция	$\text{Al}(100) - (\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $\text{Au}(100) - (20 \times 5)$	$\text{Al}(110) - (5 \times 1)$ $\text{Au}(110) - (1 \times 2)$	$\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times 5)$
Релаксация	$\text{Ni} \sim +2,5 \%$	$\text{Ni} \sim -5 \%$ $\text{Al} \sim -5 \div 10 \%$ $\text{Cu} \sim -10 \%$	$\text{Ni} \sim -1 \%$ $\text{Al} \sim +2,5 \%$

Данных о структуре поверхности тугоплавких ОЦК кристаллов пока немного: $\text{Cr}(100) - (\sqrt{2} \times \sqrt{2})$, $\text{Mo}(100) - (\sqrt{2} \times \sqrt{2})$, $\text{W}(100) - (\sqrt{2} \times \sqrt{2})$, $\text{V}(100) - (5 \times 1)$. Релаксация поверхности (100) связана со сжатием на $\sim 5 \div 10 \%$ для W, на $\sim 11 \%$ для Mo, на $\sim 1,4 \%$ для Fe, релаксация поверхности (110) незначительна, а поверхность (111) для Fe связана со сжатием на $\sim 15 \%$.

Изучение структуры поверхности проводят с помощью дифракции медленных электронов с энергией $\sim 10-100$ эВ.

1.5. Физические свойства кристаллов

Изучением физических свойств кристаллов занимается специальный раздел кристаллографии – *кристаллофизика*. Математический аппарат кристаллофизики основан на тензорном исчислении и на теории групп. Вследствие макроскопических свойств (однородности, симметрии и анизотропии) в кристаллах обнаруживается ряд свойств, невозможных в изотропных телах. Задачей кристаллофизики является установление влияния симметрии на физические свойства кристаллов, а также изучение влияния внешних воздействий на свойства кристаллов.

1.5.1. Принцип симметрии в кристаллофизике

Поскольку для любого макроскопического свойства кристалл рассматривается как однородная среда, то совершенно несущественны различия между простыми и винтовыми осями, между зеркальными плоскостями и плоскостями скользящего отражения. Таким образом, симметрия макроскопических свойств кристаллов определяется не пространственной, а точечной группой симметрии кристалла. Это соответствует известному *принципу Неймана*, современная формулировка которого гласит: «*Элементы симметрии любого физического свойства кристалла должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла*».

На языке теории групп принцип Неймана означает, что группа симметрии любого свойства кристалла включает в себя группу симметрии самого кристалла, т.е. группа симметрии кристалла либо совпадает с группой симметрии свойства, либо является подгруппой последней:

$$G_{\text{свойства}} \supseteq G_{\text{кристалла}}, \quad (1.104)$$

и симметрия физического свойства не ниже симметрии кристалла.

Соотношению (1.104) должна удовлетворять группа симметрии любого свойства кристалла. Если рассмотреть достаточно обширный набор различных свойств некоторого кристалла, то единственными общими элементами симметрии всех свойств, входящих в этот набор, окажутся элементы симметрии точечной группы кристалла. Таким образом, точечная группа кристалла оказывается пересечением (общей частью) групп симметрии всевозможных свойств этого кристалла.

Если на кристалл накладывается физическое воздействие, обладающее определенной симметрией, то симметрия такого кристалла, находящегося в поле воздействия, изменяется и определяется при помощи *принципа суперпозиции Кюри*:

кристалл, находящийся под влиянием внешнего воздействия, сохраняет лишь те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла без воздействия и для воздействия без кристалла.

Кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную симметрию так, что сохраняет лишь элементы симметрии, общие с элементами симметрии воздействия. Иными словами, точечная группа симметрии кристалла $G_{\text{кр}}$ в результате воздействия переходит в $G_{\text{кр.возд}}$ – высшую общую подгруппу групп симметрии кри-

сталла $G_{кр}$ и воздействия $G_{возд}$ при заданной взаимной ориентации элементов симметрии этих групп, т.е. $G_{кр.возд}$ есть пересечение групп $G_{кр}$ и $G_{возд}$:

$$G_{кр. возд} = G_{кр} \cap G_{возд}. \quad (1.105)$$

Для определения симметрии результирующего явления важна не только симметрия взаимодействующих явлений, но и взаимное расположение их элементов симметрии. При решении такого рода задач удобно пользоваться стереографическими проекциями точечных групп симметрии кристаллов.

Рассмотрим, например, воздействие одноосного механического растягивающего усилия на кристалл класса $m\bar{3}m$. Растягивающее усилие относится к одной из предельных групп симметрии Кюри ∞/mmm , т.е. симметрии покоящегося цилиндра. Если это усилие направлено вдоль одной из осей 4, то, как видно из рис. 1.72, сохраняются лишь общие элементы симметрии: одна ось 4, четыре поперечные оси 2, четыре продольные и одна поперечная плоскости m и центр симметрии. В результате кубический кристалл $m\bar{3}m$ под действием механического растяжения вдоль оси 4 приобретает свойства тетрагонального кристалла класса $4/mmm$.

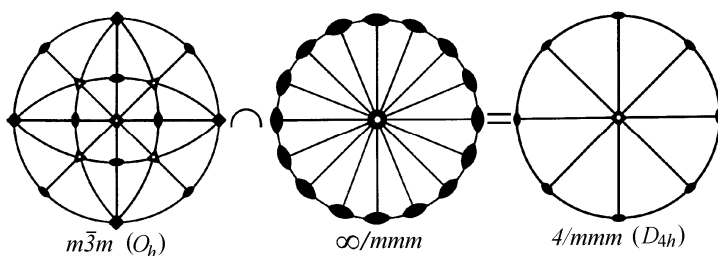


Рис. 1.72. Изменение симметрии кристалла $m\bar{3}m$ под действием одноосного растяжения вдоль $[100]$

Если к тому же кристаллу приложить то же усилие вдоль одной из его осей 3, то останутся только общие элементы симметрии: ось 3, три продольные плоскости симметрии m , три поперечные оси 2 и центр симметрии, т.е. кристалл станет тригональным класса $\bar{3}m$.

Действие электрического поля повлияет на симметрию кристалла не так, как действие механического напряжения, потому что симметрия электрического поля и механического усилия различны.

Симметрию однородного электрического поля можно изобразить как симметрию неподвижного конуса ∞m . Под действием электрического поля вдоль оси 4 кристалл $m\bar{3}m$ переходит в кристалл класса $4mm$ (рис. 1.73), а под действием электрического поля вдоль оси 3 – в $3m$.

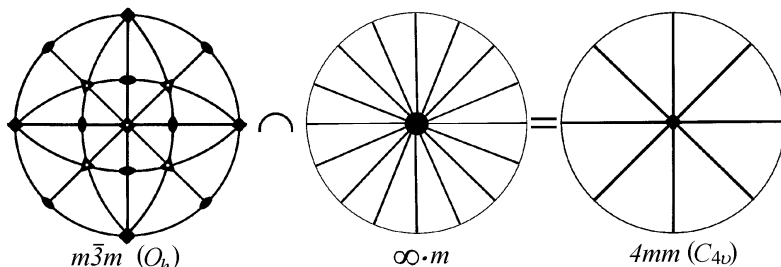


Рис. 1.73. Изменение симметрии кристалла $m\bar{3}m$ под действием электрического поля вдоль $[100]$

Заметим, что принцип суперпозиции симметрии нельзя применить для решения обратного вопроса, т.е. по симметрии результирующего явления нельзя судить о симметрии вызвавших его причин.

Иногда используют *обобщенный принцип суперпозиции Кюри*: когда несколько различных явлений природы накладываются друг на друга, образуя одну систему, их диссимметрии складываются. Под диссимметрией, по А.В. Шубникову, следует понимать отсутствующие элементы симметрии.

1.5.2. Тензорное описание физических свойств кристаллов

Кристаллофизические системы координат. Для описания физических свойств кристаллов используют правую прямоугольную систему координат. Для кубической, тетрагональной и ромбической сингоний оси этой кристаллофизической системы координат x_1, x_2, x_3 совпадают с кристаллографическими осями x, y, z . Для остальных сингоний кристаллофизические оси ориентированы относительно кристаллографических по правилам стандартной установки (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Правила кристаллофизической установки

Сингония	Ось x_1	Ось x_2	Ось x_3
Триклинная	В плоскости, перпендикулярной направлению $[001]$		$[001]$
Моноклинная	В плоскости (100)	$[010]$	$[001]$
Ромбическая	$[100]$	$[010]$	$[001]$
Тетрагональная	$[100]$	$[010]$	$[001]$
Тригональная и гексагональная	$[2\bar{1}10]$	$[01\bar{1}0]$	$[0001]$
Кубическая	$[100]$	$[010]$	$[001]$

Когда на кристалл оказывается воздействие и возникает ответное явление (эффект), физическое свойство кристалла появляется в виде соотношения

$$\text{Явление (эффект)} = \text{свойство} \times \text{воздействие}. \quad (1.106)$$

Если воздействие и вызванное им явление изотропны, то и соответствующее свойство кристалла изотропно, т.е. скалярно. Скалярные величины (тензоры нулевого ранга) не меняются при переходе от одной системы координат к другой. Например, масса, плотность, температура, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия.

Если при изотропном (скалярном) воздействии на кристалл возникающее явление имеет векторный характер, то соответствующее свойство кристалла – *векторное*. Так, в кристаллах 10 полярных классов возможен пьезоэлектрический эффект: под действием однородного изменения температуры (скалярное воздействие) кристалл электризуется; возникающее электрическое поле характеризуется вектором поляризации $\mathbf{P}$. В соответствии с соотношением (1.106) физическое свойство задается векторной величиной коэффициента пьезоэлектрического эффекта.

Свойства кристалла, связывающие воздействие и явления по схеме (1.106), могут описываться также *тензорами* второго, третьего и четвертого рангов.

Тензор второго ранга $\mathbf{A}$ имеет девять (3^2) независимых компонентов A_{ij} . При переходе от прямоугольной системы координат x_1, x_2, x_3 к новой прямоугольной системе x'_1, x'_2, x'_3 , повернутой на

угол φ и имеющей общее начало, компоненты тензора второго ранга преобразуются по закону

$$A'_{kl} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 c_{ki} c_{lj} A_{ij}. \quad (1.107)$$

Введем следующее *правило суммирования* (по Эйнштейну): *если в одном и том же члене индекс повторяется дважды, то автоматически подразумевается суммирование по этому индексу*. Теперь соотношение (1.107) имеет вид

$$A'_{kl} = c_{ki} c_{lj} A_{ij}. \quad (1.108)$$

Тензор A симметричен, если $A_{ij} = A_{ji}$, и антисимметричен, если $A_{ij} = -A_{ji}$.

Такие физические свойства кристалла, как удельная электропроводность, удельное электросопротивление, коэффициенты теплопроводности, тепловое сопротивление, диэлектрические проницаемость и восприимчивость, магнитные проницаемость и восприимчивость являются симметричными тензорами второго ранга.

Тензорные свойства проявляются также при тензорных воздействиях. Так, к тензорам третьего ранга относится коэффициент Холла, а к тензорам четвертого ранга – коэффициенты упругости, магнитострикции. Тензор четвертого ранга имеет $3^4 = 81$ независимую компоненту. Однако число компонентов тензора упругости из-за симметрии тензоров деформации и напряжения сокращается с 81 до 36, а из-за термодинамических соображений число их уменьшается до 21. Дальнейшее уменьшение связано с симметрией кристалла, так что в кубической сингонии их всего три.

1.5.3. Влияние симметрии кристалла на его свойства, заданные тензорами второго ранга

Симметрия физического свойства в соответствии с принципом Неймана не ниже симметрии кристалла. Но симметрия свойства, описываемого тензором второго ранга, всегда выше на центр симметрии. Рассмотрим это на примере тензора удельной электропроводности.

Тензор *удельной электропроводности* σ появляется, когда к кристаллу приложено электрическое поле, заданное вектором E , и по проводнику течет ток с плотностью j :

$$\begin{aligned} j_1 &= \sigma_{11}E_1 + \sigma_{12}E_2 + \sigma_{13}E_3 \\ j &= \sigma E \quad \text{или} \quad \begin{aligned} j_2 &= \sigma_{12}E_1 + \sigma_{22}E_2 + \sigma_{23}E_3, \\ j_3 &= \sigma_{13}E_1 + \sigma_{23}E_2 + \sigma_{33}E_3 \end{aligned} \end{aligned} \quad (1.109)$$

где σ_{ij} – компоненты тензора σ . При изменении направлений векторов E и j компоненты σ_{ij} остаются неизменными, т.е. тензор σ обладает центром симметрии.

Все свойства, описываемые тензорами второго ранга, являются центросимметричными.

В триклинных кристаллах симметричный тензор второго ранга имеет 6 независимых коэффициентов.

Если в кристалле появляется поворотная ось второго порядка вокруг оси y , задаваемая поворотной матрицей C_{2y} , то компоненты тензора σ преобразуются в σ' как

$$\sigma' = C_{2y} \sigma C_{2y}^{-1} \quad (1.110)$$

или

$$\begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} & \sigma'_{13} \\ \sigma'_{12} & \sigma'_{22} & \sigma'_{23} \\ \sigma'_{13} & \sigma'_{23} & \sigma'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

т.е.

$$\begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} & \sigma'_{13} \\ \sigma'_{12} & \sigma'_{22} & \sigma'_{23} \\ \sigma'_{13} & \sigma'_{23} & \sigma'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & -\sigma_{12} & \sigma_{13} \\ -\sigma_{12} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ \sigma_{13} & -\sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (1.111)$$

Поскольку тензор σ инвариантен относительно преобразования симметрии C_{2y} , то $\sigma' = C_{2y} \sigma C_{2y}^{-1} = \sigma$ и, как видно из (1.111), $\sigma_{12} = -\sigma_{12}$, $\sigma_{23} = -\sigma_{23}$, что может быть при условии $\sigma_{12} = \sigma_{23} = 0$.

Таким образом, в моноклинных кристаллах симметричные тензоры второго ранга имеют четыре независимых коэффициента σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} , σ_{13} .

В ромбических кристаллах из-за осей C_{2x} и C_{2z} остаются три коэффициента σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} .

Для кубических кристаллов с точечной группой $T(23)$ из-за оси третьего порядка $C_3^{[111]}$ можно записать соотношение типа (1.110):

$$\sigma' = C_3^{[111]} \sigma C_3^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} \quad (1.112)$$

$$\text{или} \quad \begin{pmatrix} \sigma'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{т.е.} \quad \begin{pmatrix} \sigma'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{22} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{33} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{11} \end{pmatrix}. \quad (1.113)$$

Теперь $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$, т.е. в кубических кристаллах симметричный тензор второго ранга имеет один независимый коэффициент.

Тензоры в зависимости от их отношения к объекту бывают двух различных типов: тензоры, описывающие свойства кристалла, т.е. соотношения между измеряемыми величинами, – так называемые *материальные тензоры* и тензоры, описывающие воздействие на кристалл и его реакцию, – так называемые *полевые тензоры*.

Симметрия материальных тензоров должна в соответствии с принципом Неймана согласовываться с симметрией кристалла (табл. 1.6). В противоположность материальным тензорам симметрия полевых тензоров не связана с симметрией кристалла. Например, можно к кристаллу любой симметрии приложить как угодно ориентированное электрическое поле (полярный вектор) или механическое напряжение (симметричный полярный тензор 2-го ранга); точно также можно задать в кристалле любой симметрии любую компоненту деформации. Следует, однако, учитывать, что, задавая произвольное механическое напряжение (деформацию), реакцию в виде деформации (напряжения) получим уже зависящей от симметрии кристалла, так как она определяется упругими свойствами.

Таблица 1.6

Влияние кристаллографической симметрии на свойства, описываемые симметричными тензорами второго ранга

Сингония	Число независимых компонентов	Независимые компоненты
Триклинная	6	$\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}$
Моноклинная	4	$\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{13}$
Ромбическая	3	$\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$
Тригональная	2	$\sigma_{11} = \sigma_{22}, \sigma_{33}$
Гексагональная	2	$\sigma_{11} = \sigma_{22}, \sigma_{33}$
Тетрагональная	2	$\sigma_{11} = \sigma_{22}, \sigma_{33}$
Кубическая	1	$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$

1.5.4. Упругие свойства кристаллов

Основным законом теории упругости твердых тел в области малых деформаций является *закон Гука*. Для изотропных тел закон Гука выражается соотношениями

$$\sigma = c \varepsilon, \quad (1.114)$$

где σ – *напряжение*, ε – *деформация*, c – *жесткость* (используются также названия *модуль Юнга*, *константа упругой жесткости*) или

$$\varepsilon = s \sigma, \quad (1.115)$$

где s – *податливость* или *константа упругой податливости*, причем $s = 1/c$.

Напряжение называют *однородным*, если силы, действующие на поверхность части тела определенной формы и ориентации, не зависят от положения этой части в теле. Состояние тела с однородными напряжениями называется *однородным напряженным состоянием*, которое задается симметричным тензором второго ранга σ_{ij} , компоненты которого σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} называются *нормальными напряжениями*, остальные – *касательными напряжениями* или *сдвиговыми компонентами напряжений*. Симметричный тензор σ_{ij} можно привести к главным осям, при этом сдвиговые компоненты напряжений исчезают и остаются *главные напряжения* σ_1 , σ_2 , σ_3 .

Основными видами деформации являются продольная (удлинение и укорочение) и сдвиговая деформация. *Удлинение (укорочение)* определяется как отношение изменения длины тела (отрезка) к его исходной длине:

$$e_{11} = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_1}. \quad (1.116)$$

Сдвиговой деформацией (деформацией сдвига) называется относительное смещение одной части тела относительно другой вдоль некоторой плоскости. Величина сдвиговой деформации определяется как отношение перемещения к расстоянию до этой плоскости

$$e_{12} = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_2} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (1.117)$$

Другими словами, сдвиг можно рассматривать как меру изменения угла между двумя прямыми линиями, произвольно ориентированными в деформируемом теле.

Деформация в точке определяется выражением

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx}, \quad (1.118)$$

откуда $du = edx$.

Рассмотрим деформацию отрезка в плоскости. Пусть отрезок PQ , лежащий в плоскости (x_1x_2) , после деформации превращается в отрезок $P'Q'$. Координаты точки $P - (x_1, x_2)$, а точки $P' - (x_1 + u_1, x_2 + u_2)$. Компоненты вектора смещения точки $P - \mathbf{u} = \mathbf{PP}' = (u_1, u_2)$. Координаты точки $Q - (x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2)$. Компоненты вектора смещения точки $Q - \mathbf{QQ}' = (u_1 + \Delta u_1, u_2 + \Delta u_2)$. Легко видеть, что

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2, \quad (1.119)$$

$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2. \quad (1.120)$$

Вводя обозначения, $\frac{\partial u_1}{\partial x_2} = u_{12}$, $\frac{\partial u_2}{\partial x_1} = u_{21}$, $\frac{\partial u_2}{\partial x_2} = u_{22}$, можно записать выражения (1.119) и (1.120) в общем виде

$$\Delta u_i = u_{ij} \Delta x_j. \quad (1.121)$$

Поскольку Δu_i и Δx_j – векторы, то связывающие их коэффициенты u_{ij} образуют полярный тензор 2-го ранга, называемый *тензором упругой дисторсии*.

Представим компоненты тензора упругой дисторсии в виде суммы компонентов *симметричного* и *антисимметричного* тензоров:

$$u_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji}) + \frac{1}{2}(u_{ij} - u_{ji}). \quad (1.122)$$

Теперь $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji})$ определяет компоненты *полярного* тензора, называемого *тензором деформации*, а $\omega_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} - u_{ji})$ компоненты аксиального вектора, называемого *тензором поворотов*. Геометрическая интерпретация уравнения (1.122) дана на рис. 1.74.

Вследствие симметричности тензора ϵ_{ij} его можно привести к главным осям:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix}, \quad (1.123)$$

где ε_{11} , ε_{22} , ε_{33} — компоненты деформации *сжатия* или *растяжения*, а остальные ε_{ij} — компоненты *сдвиговой* деформации; ε_1 , ε_2 , ε_3 — *главные* деформации.

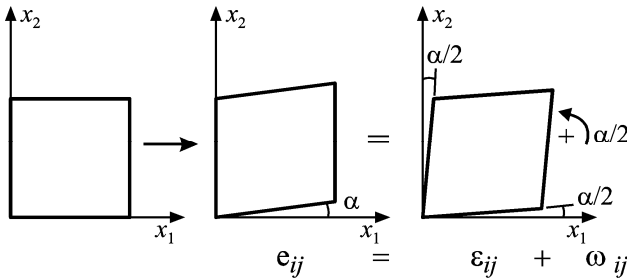


Рис. 1.74. Геометрическая интерпретация уравнения (1.122)

Тензор поворотов ω_{ij} имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.124)$$

его компоненты определяют *аксиальный* вектор поворота ω (ω_1 , ω_2 , ω_3).

С использованием тензоров напряжения и деформации закон Гука в *обобщенной* форме имеет вид:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.125)$$

или

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (1.126)$$

где коэффициенты *упругой жесткости* c_{ijkl} и *упругой податливости* s_{ijkl} образуют тензоры четвертого ранга. Как уже отмечалось, вместо 81 коэффициента упругости остается 21 коэффициент.

Коэффициенты упругости c_{ijkl} и s_{ijkl} в (1.125) и (1.126) удобнее записать с помощью матричных обозначений вместо тензорных.

Тензорные обозначения: 11 22 33 23 32 31 13 12 21

Матричные обозначения: 1 2 3 4 5 6

Теперь выражения (1.125) и (1.126) можно записать как

$$\sigma_j = c_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6); \quad (1.127)$$

и

$$\varepsilon_j = s_{ij} \sigma_i \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6). \quad (1.128)$$

Матрицы c_{ij} и s_{ij} являются взаимно-обратными, т.е. $c_{ij} s_{jk} = \delta_{ik}$, где δ_{ik} — единичная матрица. Вследствие симметрии кристалла некоторые из компонентов c_{ij} и s_{ij} становятся равными нулю или равными

друг другу, а число независимых среди неравных нулю коэффициентов уменьшается.

Матрицы коэффициентов упругой жесткости для *кубических* и *гексагональных* кристаллов имеют вид:

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}
 \end{array}
 \begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})
 \end{array}, \quad (1.129)$$

а для *ромбических* и *моноклинных* кристаллов

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\
 c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66}
 \end{array}
 \begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\
 c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\
 c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & c_{46} \\
 c_{15} & c_{25} & c_{35} & 0 & c_{55} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & c_{46} & 0 & c_{66}
 \end{array}. \quad (1.130)$$

Если использовать более привычные величины: E – модуль Юнга, G – модуль сдвига и ν – коэффициент Пуассона, получим

$$s_{11} = \frac{1}{E}, \quad s_{12} = -\frac{\nu}{E}, \quad s_{44} = \frac{1}{G}.$$

В кубических кристаллах вводят *параметр упругой анизотропии* $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12}) = 2(s_{11} - s_{12})/s_{44}$.

Модуль Юнга в произвольном направлении. Чтобы определить модуль Юнга в произвольном направлении, задаваемом направляющими косинусами l_1, l_2, l_3 , требуется преобразовать систему координат так, чтобы ось x'_1 располагалась вдоль выбранного направления, тогда $E_{l_1 l_2 l_3} = 1/s'_{11}$.

Для кубических кристаллов

$$s'_{11} = \frac{1}{E_{l_1 l_2 l_3}} = s_{11} - 2\left(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44}\right)(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2), \quad (1.131)$$

для гексагональных кристаллов

$$s'_{11} = \frac{1}{E_{l_1 l_2 l_3}} = (1 - l_3^2)^2 s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_3^2 (1 - l_3^2) (2s_{13} + s_{44}). \quad (1.132)$$

Отметим, что для кубической сингонии модуль Юнга не является изотропным. Для ГЦК кристаллов модуль Юнга увеличивается при движении от направления $\langle 100 \rangle$ к $\langle 111 \rangle$, тогда как у ОЦК кристаллов модуль Юнга при движении от направления $\langle 100 \rangle$ к $\langle 111 \rangle$ уменьшается. С точки зрения упругой анизотропии наиболее изотропным является вольфрам, а среди ГЦК кристаллов – алюминий (табл. 1.7). Упругие характеристики некоторых гексагональных монокристаллов приведены в табл. 1.8.

Для изотропных материалов параметр упругой анизотропии $A = 1$, откуда вытекает соотношение

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}, \quad (1.133)$$

и упругие свойства изотропного тела характеризуют всего два коэффициента упругости c_{11} и c_{12} или s_{11} и s_{12} .

Таблица 1.7

Упругие характеристики некоторых кубических монокристаллов

Металл	c_{11} , ГПа	c_{12} , ГПа	c_{44} , ГПа	E_{001} , ГПа	E_{011} , ГПа	E_{111} , ГПа	$E_{\text{ср.}}$, ГПа	A
Al	108	61	28	63	72	76	70	1,23
Cu	168	121	75	67	130	191	127	3,21
Ag	124	93	46	43	83	120	81	3,04
Au	186	157	42	43	81	116	78	2,87
Ni	246	147	125	130	223	294	214	2,54
Pb	50	42	15	11	24	40	24	4,12
V	228	119	43	146	124	117	128	0,78
Nb	246	139	29	152	92	82	105	0,51
Ta	267	161	82	142	191	215	183	1,58
Cr	350	67	101	328	266	250	280	0,71
Mo	460	176	110	344	326	316	327	0,91
W	501	198	151	420	414	412	415	0,98
UO ₂	395	121	64	338	199	175	230	0,47
α -Fe	231	135	116	132	220	283	211	2,41

Таблица 1.8

Упругие характеристики некоторых гексагональных монокристаллов

Металл	c_{11} , ГПа	c_{12} , ГПа	c_{13} , ГПа	c_{33} , ГПа	c_{44} , ГПа	c_{66} , ГПа	$E_{\text{ср}}$, ГПа	c/a
Re	613	270	206	683	162	171	462	1,62
Ti	162	92	69	181	47	35	114	1,59
Be	292	27	14	336	162	133	311	1,57
Cd	114	40	60	51	20	38	63	1,62
Co	307	165	105	36	76	71	216	1,62
Hf	181	77	66	197	56	52	143	1,58
Mg	53	26	21	61	16	17	44	1,62
Zn	165	31	50	62	40	67	102	1,86
α -Zr	144	73	66	165	32	36	97	1,59
BeO	470	168	119	494	153	151	394	1,58

1.5.5. Матричное представление группы

Наиболее полный анализ влияния симметрии на физические свойства кристаллов возможен при использовании матричного представления группы.

Матричным представлением группы G , состоящей из элементов $E, A, B, \dots, R$, является группа матриц $D(G)$ с элементами $D(E), D(A), D(B), \dots, D(R)$ такими, что, если $AB = C$, то $D(A)D(B) = D(C)$. Матричное представление группы иногда обозначают как: $\Gamma(G): \Gamma(E), \Gamma(A), \Gamma(B), \dots, \Gamma(R)$.

Размерность представления – число строк или столбцов матриц представления. Представления $D'(G)$ и $D(G)$ являются *эквивалентными*, если для любого R матрицы $D'(R)$ и $D(R)$ связаны преобразованием подобия $D'(R) = S D(R) S^{-1}$. Для *приводимого* представления любая матрица $D(R)$ имеет квазидиагональный вид

$$D(R) = \begin{vmatrix} D^{(1)}(R) & 0 \\ 0 & D^{(2)}(R) \end{vmatrix}, \quad (1.134)$$

и может быть представлена в виде прямой суммы

$$D(R) = D^{(1)}(R) \oplus D^{(2)}(R). \quad (1.135)$$

Особый интерес имеют неэквивалентные, неприводимые представления.

Рассмотрим матричное представление физического свойства, заданного симметричным тензором второго ранга σ . Если кристалл обладает поворотной осью симметрии 4 вокруг оси x , то тензор σ инвариантен относительно этого элемента симметрии, и

$$\begin{aligned}\sigma' &= C_{4x} \sigma C_{4x}^{-1} = \\ &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & -\sigma_{13} & \sigma_{12} \\ -\sigma_{13} & \sigma_{33} & -\sigma_{23} \\ \sigma_{12} & -\sigma_{23} & \sigma_{22} \end{vmatrix}. \quad (1.136)\end{aligned}$$

Матрицу $D(C_{4x})$ можно получить из соотношения (1.136), записывая компоненты тензоров σ и σ' в виде матриц-столбцов:

$$\begin{vmatrix} \sigma'_{11} \\ \sigma'_{22} \\ \sigma'_{33} \\ \sigma'_{12} \\ \sigma'_{13} \\ \sigma'_{23} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{vmatrix}, \text{ и } D(C_{4x}) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Матрицу $D(C_{4x})$ можно представить в виде прямой суммы

$$D(C_{4x}) = D^{(1)}(C_{4x}) \oplus D^{(2)}(C_{4x}) \oplus D^{(3)}(C_{4x}) \oplus D^{(4)}(C_{4x}),$$

где $D^{(1)}(C_{4x})$ и $D^{(2)}(C_{4x})$ – одномерные представления, равные соответственно 1 и -1 , а $D^{(3)}(C_{4x})$ и $D^{(4)}(C_{4x})$ – двумерные представления

$$D^{(3)}(C_{4x}) = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{и} \quad D^{(4)}(C_{4x}) = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

С использованием такой же процедуры можно получить все матрицы представления $D(G)$, где G – группа симметрии кристалла.

Если группа G имеет порядок h , то можно составить h – мерный вектор $D^{(i)}(R)_{\mu\nu}$, рассматривая в i – представлении матричные элементы $\mu\nu$.

В теории групп доказывается *теорема ортогональности*

$$\sum_G D^{(i)}(R)_{\mu\nu} D^{(j)}(R)_{\alpha\beta}^* = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta}, \quad (1.137)$$

где суммирование ведется по всем неэквивалентным, неприводимым представлениям, l_i – размерность i – представления, $*$ – знак комплексного сопряжения.

Следствием теоремы ортогональности является теорема о размерности представления:

$$\sum_i l_i^2 = h, \quad (1.138)$$

где суммирование ведется по всем неэквивалентным, неприводимым представлениям.

Если группа G состоит из k классов сопряженных элементов, то для элементов одного класса след матриц один и тот же. *Характер представления* $\chi(G)$ состоит из следов матриц классов C_i сопряженных элементов: $\chi(E), \chi(C_2), \chi(C_3), \dots, \chi(C_k)$. Можно составить k – мерный вектор $\chi^{(i)}(C_k)$, рассматривая в i – представлении след матрицы k класса сопряженных элементов.

Для характера представления выполняется теорема ортогональности

$$\sum_k \chi^{(i)}(C_k) \chi^{(j)}(C_k)^* N_k = h \delta_{ij}, \quad (1.139)$$

где суммирование ведется по классам сопряженных элементов, N_k – число элементов в k классе сопряженных элементов. Следствием теоремы ортогональности для характера представления является утверждение, что n – число неэквивалентных, неприводимых представлений равно k – числу классов сопряженных элементов в группе симметрии:

$$n = k. \quad (1.140)$$

В теории групп показано, что число n_i неравных нулю независимых компонентов тензора, описывающего физическое свойство кристалла, определяется формулой

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_k \chi'(C_k) \chi(C_k) N_k, \quad (1.141)$$

где $\chi'(C_k)$ – характер одномерного неэквивалентного, неприводимого представления, $\chi(C_k)$ – характер матричного представления соответствующего физического свойства кристалла с группой симметрии G .

Для физического свойства, заданного симметричным тензором второго ранга, для поворотной оси n порядка

$$\chi(C_n) = 4 \cos^2 \varphi + 2 \cos \varphi, \quad (1.142)$$

для зеркально поворотной оси n порядка

$$\chi(C_{\bar{n}}) = 4 \cos^2 \varphi - 2 \cos \varphi. \quad (1.143)$$

Для физического свойства, заданного несимметричным тензором второго ранга, для поворотной оси n порядка

$$\chi(C_n) = 1 + 4 \cos^2 \varphi + 4 \cos \varphi. \quad (1.144)$$

В качестве примера определим число неравных нулю независимых компонентов, описывающих физическое свойство, заданное симметричным тензором второго ранга кристалла ромбической сингонии mmm (D_{2h}):

Элементы симметрии группы:	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	i	σ_x	σ_y	σ_z
Классы сопряженных элементов:	C_1		C_2		C_3		C_4	
$\chi'(C_k)$:	1		1		1		1	
$\chi(C_k)$:	6		2		6		2	

Теперь в соответствии с (1.141)

$$n_i = \frac{1}{8} (6 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 3 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 3) = 3.$$

Таким образом, тензор, описывающий физическое свойство, заданное симметричным тензором второго ранга кристалла ромбической сингонии mmm (D_{2h}), например, электропроводность монокристалла α -U, имеет 3 независимых компонента.

1.6. Кристаллография пластической деформации

Под действием механического напряжения кристаллы деформируются. При малых напряжениях кристалл деформируется упруго, когда связь между деформацией и напряжением подчиняется закону Гука. *Предел упругости* связан с предельным напряжением, до которого выполняется закон Гука. Практически предел упругости неотличим от напряжений, при котором появляется остаточная деформация, т.е. так называемого *предела текучести*. Если нагрузить кристалл больше предела текучести, а затем разгрузить, то его прежняя форма не восстанавливается, кристалл остается пластически деформированным.

1.6.1. Геометрия пластической деформации в монокристаллах

Пластическая деформация монокристалла может происходить путем *скольжения* или *двойникования*.

Основным способом пластической деформации кристаллов при нормальных и низких температурах является *скольжение*. Оно представляет собой перемещение одной части кристалла относительно другой без изменения объема кристалла. Обычно скольжение осуществляется по определенным кристаллографическим плоскостям вдоль определенных кристаллографических направлений в зависимости от структуры кристалла. Смещение частей кристалла при скольжении происходит на величину, кратную вектору трансляции кристаллической решетки в направлении скольжения. Поэтому скольжение часто называют *трансляционным скольжением*.

Механическое двойникование – это деформация, в результате которой две части кристалла оказываются в положениях зеркально-симметричных или повернутых относительно оси второго порядка.

При пластической деформации скольжением выполняется закон критического скалывающего напряжения (закон Шмида), который заключается в том, что деформация начинается лишь тогда, когда внешнее напряжение впервые достигает величины критического скалывающего напряжения по одной из систем скольжения.

Рассмотрим монокристалл в форме цилиндра, который растягивается под действием нормального напряжения σ вдоль направления F (рис. 1.75).

На плоскость скольжения S с нормалью n действует напряжение $\sigma \cos \chi$, а компонента σ_m его в направлении скольжения m равна $\sigma_m = \sigma \cos \chi \cos \lambda$, где λ – угол между направлением скольжения и осью растяжения. Скольжение начнется лишь в условиях, когда критическое скалывающее напряжение σ_m достигнет значения, равного пределу текучести.

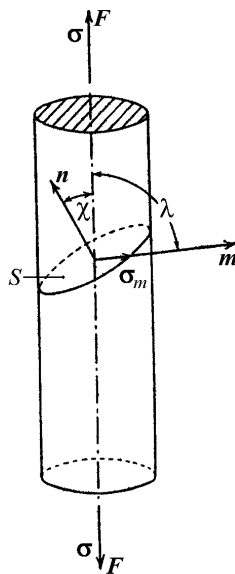


Рис. 1.75. К закону критического скалывающего напряжения

Множитель $\cos\chi\cos\lambda$ называют *ориентационным множителем* или *фактором Шмида*.

Если кристалл находится под действием тензора напряжения σ , то ориентационный множитель находят из соотношения

$$\sigma_{hm} = \tilde{h} \sigma m, \quad (1.145)$$

где $\tilde{h}$ – матрица-строка, компонентами которой являются направляющие косинусы нормали к плоскости скольжения, а m – матрица-столбец с направляющими косинусами направления скольжения.

Тензор пластической деформации. В результате скольжения происходит сдвиговая деформация. Если точка P , находящаяся на расстоянии r от начала координат O , движется в плоскости скольжения с единичным вектором нормали h в направлении скольжения с единичным вектором m , то новое положение точки P – точка P' находится от точки O на расстоянии r' (рис. 1.76). Тогда

$$PP' = r' - r = \alpha(r \cdot h) m, \quad (1.146)$$

где α – величина сдвига (смещение точки P). Если α мало, то по аналогии с (1.121), (1.122) можно найти компоненты *тензора пластической дисторсии* u_{ij}^0 и *тензора пластической деформации* ϵ_{ij}^0 , отнесенные к произвольной ортогональной системе координат $x_1x_2x_3$:

$$u_{11}^0 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1}(r' - r) = \frac{\partial}{\partial x_1} \alpha(rh) m_1. \quad (1.147)$$

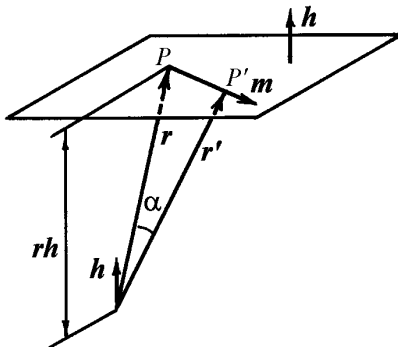


Рис. 1.76. К расчету изменения формы кристалла при скольжении

Если записать

$$\begin{aligned} r &= x_1 i + x_2 j + x_3 k, \\ h &= h_1 i + h_2 j + h_3 k, \\ m &= m_1 i + m_2 j + m_3 k, \end{aligned}$$

где i, j, k – единичные векторы, то

$$u_{11}^0 = \frac{\partial}{\partial x_1} \alpha(rh) m_1 = \alpha h_1 m_1$$

и аналогично находятся

$$u_{23}^0 = \frac{\partial u_2}{\partial x_3} = \frac{\partial}{\partial x_3} \alpha(rh) m_2 = \alpha h_3 m_2$$

и другие компоненты полярного тензора 2-го ранга u_{ij}^0 – тензора пластической дисторсии. В итоге можно записать

$$u_{ij}^0 = \alpha \begin{pmatrix} h_1 m_1 & h_2 m_1 & h_3 m_1 \\ h_1 m_2 & h_2 m_2 & h_3 m_2 \\ h_1 m_3 & h_2 m_3 & h_3 m_3 \end{pmatrix}. \quad (1.148)$$

Из-за ортогональности $\mathbf{h}$ и $\mathbf{m}$ следует, что

$$\alpha(h_1 m_1 + h_2 m_2 + h_3 m_3) = u_{11}^0 + u_{22}^0 + u_{33}^0 = 0.$$

Это означает сохранение объема при сдвиговой деформации.

Тензор пластической дисторсии u_{ij}^0 можно представить в виде суммы симметричного тензора ε_{ij}^0 , описывающего чистую пластическую деформацию с пятью степенями свободы, и антисимметричного тензора ω_{ij}^0 , характеризующего поворот кристаллической решетки после пластической деформации: $u_{ij}^0 = \varepsilon_{ij}^0 + \omega_{ij}^0$.

Скольжение в металлах с ГЦК структурой. Плоскостями и направлениями скольжения, как правило, служат плоскости и направления плотнейшей упаковки. В металлах с ГЦК структурой *системой скольжения* является $\{111\} \langle 110 \rangle$, т.е. имеется 8 плоскостей скольжения с шестью направлениями в каждой плоскости. Однако из-за centrosymmetrichности скольжения имеется 12 различных систем скольжения, которые удобно представить на стереографической проекции.

Обычно ось растяжения $\mathbf{F}$ показывают в пределах *стандартного стереографического треугольника* $[100]$ – $[110]$ – $[111]$ (рис. 1.77).

Тогда *первичной системой скольжения* – с максимальным значением множителя Шмида – является система $(11\bar{1})[101]$. Благодаря повороту в процессе растяжения ось $\mathbf{F}$ перемещается к направлению скольжения $[101]$ и переходит в треугольник $[100]$ – $[101]$ – $[111]$, в котором действует *сопряженная* (или *вторичная*) *система скольжения* $(1\bar{1}1)[110]$, и ось растяжения возвращается в стандартный стереографический треугольник. Точно также при сжатии ось $\mathbf{F}$ смещается к направлению нормали к плоскости скольжения и оказывается в треугольнике $[100]$ – $[110]$ – $[11\bar{1}]$, где действует *критическая система скольжения* $(111)[10\bar{1}]$. Систему скольжения $(1\bar{1}\bar{1})[101]$ называют *поперечной*.

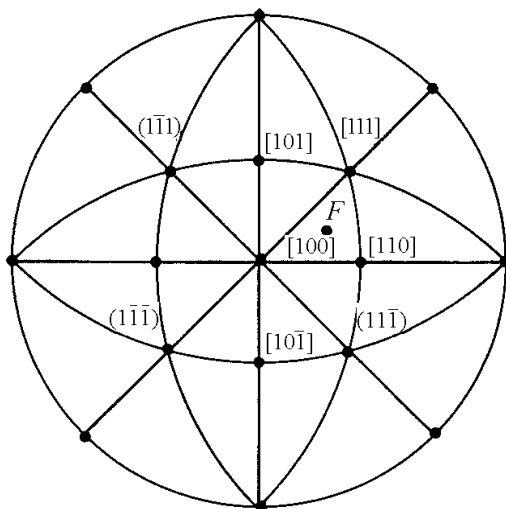


Рис. 1.77. Системы скольжения ГЦК кристалла на стандартной стереографической проекции:

$(11\bar{1})[101]$ – первичная система скольжения; $(1\bar{1}1)[110]$ – сопряженная или вторичная система скольжения; $(111)[10\bar{1}]$ – критическая система скольжения; $(1\bar{1}\bar{1})[101]$ – поперечная система скольжения

Скольжение в металлах с ОЦК структурой. Кристаллографическое скольжение включает плотнейшее направление $\langle 111 \rangle$. В качестве плоскости скольжения могут быть плоскости $\{110\}$, $\{112\}$ или $\{123\}$ в зависимости от металла и температуры деформации.

Как правило, скольжение неполярно, т.е. оно может происходить как в прямом, так и в обратном направлении. Однако имеются случаи, когда скольжение в прямом и в обратном направлениях кристаллографически неэквивалентно. *Полярность скольжения* в этих случаях обусловлена несимметричным характером потенциального рельефа решетки. Критерием для полярного скольжения является несовпадение плоскости скольжения с плоскостью симметрии кристалла, когда направление скольжения является полярным вектором в плоскости скольжения. Типичным примером полярного скольжения служат системы скольжения $\{112\}\langle 111 \rangle$ и $\{123\}\langle 111 \rangle$ в ОЦК металлах.

В металлах с ОЦК структурой возможно *некристаллографическое скольжение* с направлением $\langle 111 \rangle$ и по плоскости с максимальным напряжением сдвига, когда $\chi = 90^\circ - \lambda$.

Скольжение в металлах с ГПУ структурой. В металлах с ГПУ структурой направлением скольжения является чаще всего направление $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, а в качестве плоскостей скольжения могут быть плоскости (0001) – базисное скольжение, $\{10\bar{1}0\}$ – призматическое скольжение, $\{10\bar{1}1\}$ – пирамидальное I рода, $\{10\bar{1}2\}$ – пирамидальное II рода, $\{11\bar{2}1\}$ – пирамидальное III рода, $\{11\bar{2}2\}$ – пирамидальное IV рода (рис. 1.78).

В металлах с отношением $c/a > (c/a)_{\text{теор}} = 1,633$ при комнатной температуре действует базисная система скольжения (Zn, Cd), в Mg для $c/a \approx (c/a)_{\text{теор}}$ действует тоже базисная система скольжения. В α -Zr, α -Ti ($c/a = 1,59 < 1,633$) – призматическая система скольжения, однако в Be $c/a = 1,57 < 1,633$ опять действует базисная система скольжения.

Механическое двойникование кристаллов. Двойникование играет сравнительно небольшую роль в деформации и проявляется лишь тогда, когда деформация скольжением затруднена. Двойникованию способствует низкая температура и ударное нагружение, так как с понижением температуры и увеличением скорости деформации критическое напряжение для скольжения растет быстрее, чем для двойникования. Среди кристаллов металлов двойникование легче всего идет в гексагональных металлах, несколько труднее – в ОЦК металлах и труднее всего – в ГЦК металлах.

В отличие от трансляционного скольжения, когда смещение кратно периоду решетки, атомы при двойниковании смещаются на долю вектора трансляции решетки. Сдвиговая деформация при двойниковании является простым сдвигом, когда все атомы части кристалла, перешедшего в двойниковое положение, должны смещаться пропорционально их расстоянию от плоскости зеркального отражения. Эту плоскость называют *плоскостью двойникования*, а направление смещения – *направлением двойникования*.

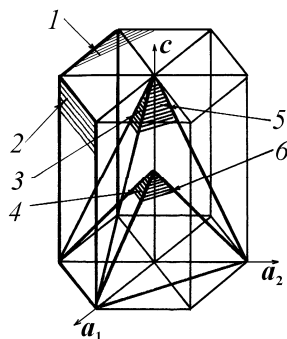


Рис. 1.78. Плоскости скольжения

ГПУ кристаллах:

1 – базисного;

2 – призматического;

3 – пирамидального I рода;

4 – пирамидального II рода;

5 – пирамидального III рода;

6 – пирамидального IV рода

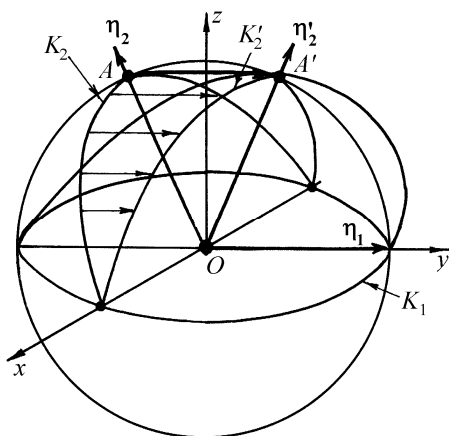


Рис. 1.79. Однородная сдвиговая деформация при двойниковании

Двойниковый сдвиг, как и сдвиг при упругой деформации, является однородной деформацией. *Однородной сдвиговой деформацией* называется такая деформация, когда заданное макроскопическое изменение формы при двойниковании можно характеризовать эллипсоидом, в который превращается шар, мысленно выделенный в кристалле. Если верхняя часть такого шара единичного радиуса под-

вергается однородной деформации сдвигом вдоль плоскости K_1 (рис. 1.79), то направление η_2 переходит в направление η'_2 .

Ось y расположена вдоль направления сдвига η_1 , а за ось z выбрана нормаль к плоскости K_1 . У эллипсоида есть два круговых неискаженных сечения: первое – в плоскости сдвига K_1 , второе – в плоскости K_2 , проходящей через η_2 перпендикулярно к плоскости, содержащей η_1 и ось z . В результате сдвига на s направление OA (η_2) без искажения переходит в OA' (η'_2).

Плоскости K_1 и K_2 , а также направления η_1 и η_2 называют *элементами двойникования*, величину s – *кристаллографическим сдвигом*.

В ОЦК кристаллах K_1 и K_2 совпадают с $\{112\}$, η_1 и η_2 – с $\langle 111 \rangle$, а в ГЦК кристаллах K_1 и K_2 совпадают с $\{111\}$, а η_1 и η_2 – с $\langle 112 \rangle$, причем в обоих случаях $s = 0,707$. В α -Zr в одной из систем двойникования K_1 и K_2 совпадают с $\{10\bar{1}2\}$, а η_1 и η_2 – с $\langle \bar{1}011 \rangle$.

1.6.2. Кристаллографическая текстура

При пластической деформации поликристалла каждое зерно при наличии пяти независимых систем деформации может деформироваться без образования внутренних полостей. При этом оно испы-

тывает поворот, в результате которого образуется *преимущественная ориентировка*, или *текстура*.

Простейшим типом текстуры является такое упорядоченное расположение кристаллитов, когда определенные и равноценные кристаллографические направления $\langle mnp \rangle$ располагаются параллельно одному внешнему направлению F , называемому *осью текстуры*. Соответствующий тип текстуры принято называть *аксиальной* (*осевой*). Иногда такую текстуру называют также *волокнистой* или *неограниченной*.

Аксиальная текстура наблюдается, например, в проволоках, в которых кристаллиты ориентированы определенным кристаллографическим направлением вдоль оси проволоки.

В ОЦК металлах ось аксиальной текстуры совпадает с направлением $\langle 110 \rangle$, а в ГЦК – с направлениями $\langle 100 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$ в зависимости от энергии дефекта упаковки.

В прокатанных листах, лентах и фольге возникает *ограниченная текстура* (*текстура прокатки*). При наличии такой текстуры определенное направление $[mnp]$ кристаллитов ориентируется параллельно *направлению прокатки*, а некоторая кристаллографическая плоскость (hkl) располагается параллельно *плоскости прокатки* (поверхности листа).

Для описания текстуры используются *прямые полюсные фигуры* (ППФ), *обратные полюсные фигуры* (ОПФ) и *функция распределения ориентаций* (ФРО). Рассмотрим различные способы описания текстуры на примере аксиальной текстуры.

Прямые полюсные фигуры. ППФ (hkl) – это изображение на стереографической проекции в системе координат, связанной с внешними осями, распределения нормалей к выбранной кристаллографической плоскости (hkl).

Если ось аксиальной текстуры с $F \parallel \langle mnp \rangle$, то в ортогональной системе координат GTF направление $[mnp]$ будет параллельно направлению F , а нормали к плоскостям $\{hkl\}$ будут лежать на нескольких конусах. Например, для аксиальной текстуры с $F \parallel [123]$ нормали к плоскостям $\{100\}$ лежат на трех конусах с углами полураствора $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, где $\cos \alpha_1 = 1/\sqrt{14}$, $\cos \alpha_2 = 2/\sqrt{14}$, $\cos \alpha_3 = 3/\sqrt{14}$. Если F расположено в центре стереографической проекции, то ППФ $\{100\}$ изображается тремя окружностями с углами $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$. Когда F находится на основном круге проекции, ППФ $\{100\}$ состоит из набора параллелей (рис. 1.80).

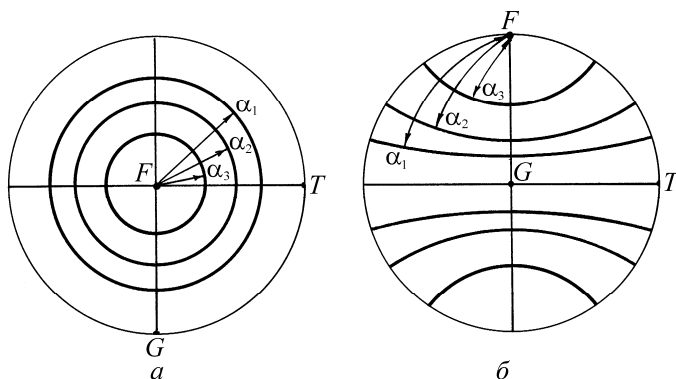


Рис. 1.80. Прямая полюсная фигура ППФ $\{100\}$ для аксиальной текстуры с $F \parallel [123]$: F расположено в центре проекции (а) и на основном круге проекции (б)

Обратные полюсные фигуры. ОПФ – это изображение на стереографической проекции в системе координат, связанной с внутренними кристаллографическими осями, распределения выбранного внешнего направления.

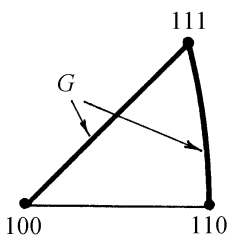


Рис. 1.81. Обратная полюсная фигура для направления $G \perp F$ при аксиальной текстуре с $F \parallel \langle 110 \rangle$

Для аксиальной текстуры кубического материала с $F \parallel \langle 123 \rangle$ ОПФ для F изображается точкой, совпадающей с направлением $[321]$ в стандартном стереографическом треугольнике. В кубическом материале с аксиальной текстурой $F \parallel \langle 110 \rangle$ обратная полюсная фигура для $G \perp F$ изображается множеством направлений, перпендикулярных $\langle 110 \rangle$ (рис. 1.81).

Функция распределения ориентаций. ФРО определяется плотностью

вероятности $f(\mathbf{g}) = f(\varphi, \theta, \psi)$ найти в данной точке ориентировку в области $(\mathbf{g}, \mathbf{g} + d\mathbf{g})$. Другими словами, функция распределения ориентаций показывает относительную объемную долю кристаллитов $\Delta V_{\mathbf{g}, \mathbf{g} + \Delta \mathbf{g}} / V$, ориентация которых находится между $\mathbf{g}(\varphi, \theta, \psi)$ и $\mathbf{g}(\varphi + \Delta\varphi, \theta + \Delta\theta, \psi + \Delta\psi)$, где φ, θ, ψ – эйлеровские углы, изменяющиеся в пределах $0-2\pi, 0-\pi$, и $0-2\pi$ соответственно. Таким образом, функцию распределения ориентаций показывают в ориентационном пространстве, объем которого равен $8\pi^2 \neq 4\pi^3 \approx 12\pi^2$!. Это

связано с тем, что функция $f(\mathbf{g})$ задана на непрерывной группе вращений, где каждая точка имеет вес $\sin\theta$.

Для определения ФРО в случае аксиальной текстурой $\mathbf{F} \parallel \langle 123 \rangle$ необходимо рассмотреть ППФ $\{100\}$. Если ось текстуры $\mathbf{F}$ совпадает с осью Z , то можно определить эйлеровские углы $\varphi_1, \theta_1, \psi_1$ одного из кристаллов образца, как показано на рис. 1.82,а.

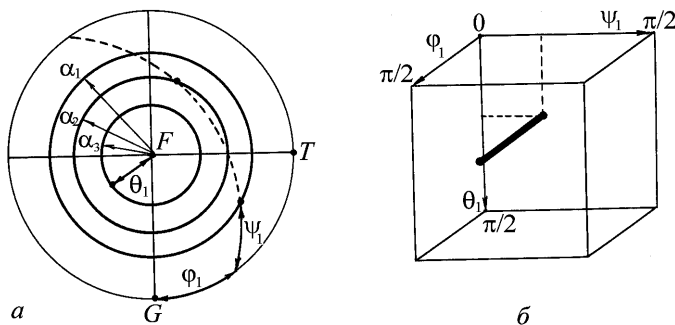


Рис. 1.82. Определение функции распределения ориентаций для аксиальной текстуры с $\mathbf{F} \parallel \langle 123 \rangle$:

а – определение эйлеровских углов; б – ФРО в ориентационном пространстве

При нахождении эйлеровских углов для второго кристалла трудно заметить, что $\theta_{II} = \theta_I, \psi_{II} = \psi_I$, т.е. в случае аксиальной текстуры ФРО в ориентационном пространстве изображается стержнем с $\varphi - \text{var}$, и $\theta, \psi - \text{const}$ (рис. 1.82,б).

Поскольку кубические кристаллы обладают поворотной симметрией с 24 элементами, то появляется возможность выбора системы координат при определении эйлеровских углов 24 способами.

Более подробное рассмотрение текстур представлено в последующих главах.

1.7. Кристаллография границ зерен

Во всяком поликристаллическом материале существуют внутренние границы, разделяющие соседние зерна. Это или *границы зерен* одной и той же фазы, или *межфазные границы*. В любом случае граница – двумерный дефект, имеющий макроскопические размеры в двух измерениях и атомные – в третьем измерении, т.е. является наноструктурным компонентом.

Рассмотрим простейший случай – плоскую границу между двумя кристаллами. Для задания границы в таком *бикристалле* с *макроскопической точки зрения* необходимы 5 параметров: 3 – для описания взаимного разворота двух кристаллов и 2 – для задания $\mathbf{n}$ – нормали к плоскости границы. В качестве угловых параметров разворота используют три эйлеровских угла (φ , θ , ψ) или *угол разворота* α и *ось разворота* $\mathbf{u}$ с кристаллографическими индексами $\langle mnp \rangle$. Из трех компонентов оси разворота m , n , p независимыми являются только два, поскольку $m : n : p = l_1 : l_2 : l_3$, но $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 1$, где l_1 , l_2 , l_3 – направляющие косинусы. При *микроскопическом* рассмотрении необходимо ввести вектор $\mathbf{t} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 + t_3\mathbf{a}_3$, соединяющий начала координат соседних кристаллов, где t_1 , t_2 , t_3 выражается в долях трансляций. Таким образом, в общем случае требуется 8 параметров.

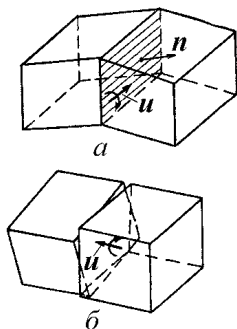


Рис. 1.83. Границы наклона (а) и кручения (б)

Границы с углом разориентации соседних зерен $\alpha \leq 10^\circ$ относят к *малоугловым* границам, а с большей разориентацией – к *высокоугловым*. Малоугловые границы являются границами между субзернами.

Если ось разворота $\mathbf{u}$ лежит в плоскости границы зерен (субзерен), т.е. $\mathbf{u} \perp \mathbf{n}$, то такую границу называют *наклонной*, а если ось вращения $\mathbf{u}$ перпендикулярна плоскости границы, т.е. $\mathbf{u} \parallel \mathbf{n}$, то говорят о *границе кручения* (рис. 1.83).

1.7.1. Малоугловые границы

Малоугловые границы являются структурными объектами, состоящими из дислокаций. *Симметричная граница наклона* состоит из стенки краевых дислокаций (рис. 1.84).

Если расстояние между дислокациями в стенке D , вектор Бюргерса $\mathbf{b}$, угол разориентировки θ , то $\sin(\theta/2) = b/(2D)$ и при малых углах $\sin \theta \approx \theta$

$$D = \frac{b}{\theta}. \quad (1.149)$$

Чем больше угол разориентировки, тем меньше расстояние между дислокациями. При углах разориентировки более $\sim 10^\circ$ дислокационная модель неприменима, так как дислокации располагаются очень близко друг к другу и их ядра сливаются.

В *несимметричных границах наклона* располагаются дислокации с различными векторами Бюргерса.

Малоугловая граница кручения состоит из сетки двух параллельных рядов винтовых дислокаций. При малых углах разориентировки выполняется соотношение (1.149), где D – расстояние между дислокациями одной серии.

В общем случае для малоугловых границ выполняется *формула Франка*

$$d = 2(\mathbf{r} \times \mathbf{u}) \sin \frac{\theta}{2}, \quad (1.150)$$

где θ – угол разориентации, $\mathbf{r}$ – вектор в плоскости границы, который пересекают дислокации с суммарным вектором Бюргерса

$$d = \sum_i \mathbf{b}_i.$$

Угол разориентировки зерен или субзерен определяет энергию малоугловой границы:

$$E_{\text{гп}} = E_0 \theta (A - \ln \theta), \quad (1.151)$$

где E_0 и A – константы (E_0 пропорциональна модулю сдвига и вектору Бюргерса). Таким образом, энергия малоугловой границы непрерывно растет с увеличением угла θ .

1.7.2. Высокоугловые границы

При рассмотрении структуры *высокоугловых границ* первоначально предложена модель *аморфной прослойки* по границам зерен, обеспечивающей сцепление соседних зерен. Модель аморфной прослойки противоречит многим позднее установленным фактам. Во-первых, свойства аморфной границы не должны зависеть от

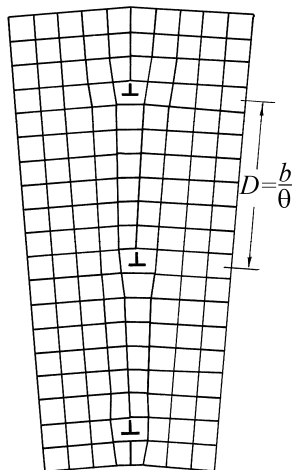


Рис. 1.84. Дислокационная структура симметричной границы наклона в простой кубической решетке

взаимной ориентации соседних зерен. В действительности же энергия границ зерен, скорость диффузии по границам, скорость миграции границ, зернограничное скольжение зависят от взаимной разориентировки зерен. Следовательно, границы зерен не аморфны, не бесструктурны и должны иметь определенное строение, зависящее от кристаллографической разориентировки. Во-вторых, аморфная прослойка должна иметь достаточно большую толщину (порядка сотни атомных диаметров), чтобы обеспечить скольжение зерен неправильной формы. В то же время прямые экспериментальные данные, полученные с помощью ионного проектора, показывают, что границы имеют толщину всего в несколько межатомных расстояний.

Позднее предложена модель *переходной решетки* толщиной в несколько атомных диаметров, в которой атомы занимают промежуточные положения между положениями узлов соседних решеток. Естественно, что строение границы переходной зоны зависит от разориентировки соседних зерен. Следующим важным шагом в изучении границ зерен является *островковая модель Мотта*, согласно которой граница состоит из областей «хорошего» и «плохого» сопряжения решеток двух зерен.

В настоящее время эту модель в ее первоначальном виде уже не используют, но общую идею о чередовании в структуре границы областей хорошего и плохого сопряжения широко применяют в большинстве современных моделей высокоугловых границ.

Решетка совпадающих узлов (PCY) (в английской терминологии – coincidence site lattice, CSL) возникает при определенных строго фиксированных значениях оси и угла разворота соседних кристаллов (*соотношения Кронберга–Вильсона*). Например, при повороте на угол $\theta = 2 \arctg(1/2) = 36,9^\circ$ вокруг оси $[100]$ возникает решетка, в которой совпадающие узлы лежат в каждой пятой плоскости (012) (рис. 1.85).

Для характеристики PCY часто используют *обратную плотность совпадающих узлов*, обозначаемую Σ , – число узлов решетки, приходящихся на один совпадающий узел, причем число Σ всегда простое. Так, $\Sigma = 1$ означает полное совпадение решеток и отсутствие границы. При $\Sigma = 3$ возникает двойник в ГЦК решетке. Для случая, изображенного на рис. 1.85, $\Sigma = 5$, а ячейка решетки совпадающих узлов является тетрагональной.

Специальные (особые или регулярные) границы возникают, когда граница совпадает с наиболее плотно упакованной плоскостью решетки совпадающих узлов; при этом энергия границы минимальна, а на графике зависимости энергии границы зерна от угла разворота наблюдаются резкие спады (рис. 1.86).

Вполне регулярными обычно считают границы с $\Sigma = 1 \leq 25 - 29$.

Граница зерен, находящаяся под небольшим углом к плотно упакованной плоскости РСУ, имеет ступенчатую (фасетчатую) структуру. При этом граница стремится расположиться большей частью своей поверхности в плоскостях с максимальной плотностью совпадающих узлов.

Специальные свойства границ зерен сохраняются при небольших отклонениях взаимной ориентации решеток соседних зерен от специальных, связанных с решетками совпадения; при этом в структуре границы зерна появляются *зернограницные* дислокации, выполняющие аккомодационную роль, приспособлявая структуру границы к конкретной разориентировке зерен.

Максимальный угол отклонения (в радианах) от специальной ориентировки, когда еще возможна аккомодация с помощью зернограницных дислокаций и сохраняются специальные свойства, определяется как

$$\Delta\theta = \frac{10 \div 15}{\pi\sqrt{\Sigma}}. \quad (1.152)$$

Для описания разворота кристаллов обычно используют такие параметры как угол θ и ось разворота l , а множество всевозможных разворотов можно представить в виде шара радиуса π . Объем про-

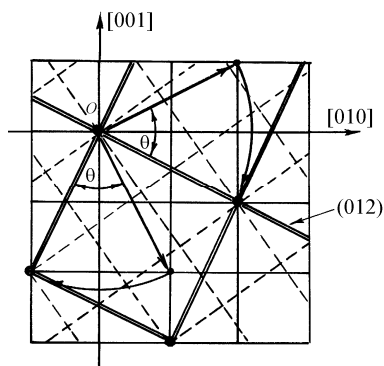


Рис. 1.85. Решетка совпадающих узлов с $\Sigma = 5$

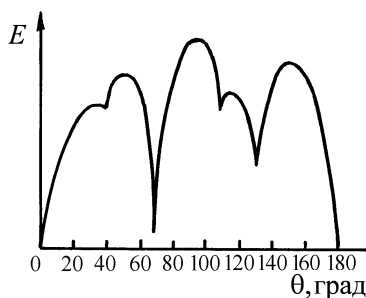


Рис. 1.86. Зависимость энергии границы зерна от угла разворота

пространства разворотов, как и ориентационного пространства с эйлеровскими углами, равен $8\pi^2$. Для описания разворота удобно использовать матрицу поворота $A_0(l, \theta)$, см. (1.60). Если кристаллическое пространство обладает элементами симметрии R_i , то, в соответствии с *правилом Вигнера* в теории групп, возникают эквивалентные описания того же самого разворота A_i , причем

$$A_i = A_0 R_i^{-1}. \quad (1.153)$$

Таким образом, для описания разворота двух зерен в кубическом материале с группой симметрии $m\bar{3}m$ существует 24 способа с 24 значениями углов разворота θ_i . Максимально возможное значение минимального угла разворота вокруг оси l с кристаллографическими индексами $[mnp]$ называют *предельным* углом разворота $\theta_{пр}$ вокруг $[mnp]$. Если угол разворота $\theta > \theta_{пр}$, то возможно эквивалентное описание с углом разворота $\theta_i < \theta$. Предельный угол разворота для оси $[100]$ равен 45° , для $[110]$ – 61° , для $[111]$ – 60° . Максимальное значение предельного угла разворота для кубических кристаллов равно $\approx 62^\circ$ вокруг направления $[221]$.

Полная решетка наложения (ПРН). Если РСУ является пересечением множества узлов двух решеток $L_{PCY} = L_1 \cap L_2$, то полная решетка наложения (в английской терминологии – displacement shift complete lattice, DSC) задается объединением этих множеств $L_{ПРН} = L_1 \cup L_2$. Объемы элементарных ячеек РСУ и ПРН являются взаимно обратными величинами $V_{PCY} V_{ПРН} = 1$. Наиболее плотно упакованное направление в ПРН определяет *вектор Бюргерса зернограничных дислокаций*.

Для развития математического аппарата, позволяющего вычислять параметры дислокационного массива для любой границы, используется *0-решетка* Болмана, которая получается при любом повороте двух решеток и связана с совпадением не только узлов, но и физически эквивалентных точек в элементарных ячейках.

1.8. Кристаллография мартенситных превращений

Название «*мартенсит*» (по имени немецкого металловеда А. Мартенса) первоначально использовалось для описания твердых микросоставляющих, обнаруженных в закаленных сталях. В настоящее время *мартенситные превращения*, часто называемые также

сдвиговыми, найдены также в сплавах, чистых металлах, керамиках, минералах, неорганических соединениях, затвердевших газах и полимерах.

Мартенситные превращения являются *бездиффузионными* и *атермическими*, протекающими с очень большой скоростью. Так скорость превращения в сталях аустенита в мартенсит составляет порядка 10^5 см/с, что близко к скорости звука.

1.8.1. Морфология мартенситных превращений

Важные результаты о морфологии мартенситных превращений получены на основании металлографического изучения *рельефа поверхности* предварительно полированного шлифа в месте образования кристалла мартенсита. Установлено, что поверхность превращенной области материала наклоняется к плоскости шлифа, но остается плоской. Прямые риски, проведенные на поверхности шлифа до превращения, в результате образования кристалла *мартенсита* остаются непрерывными и прямыми, но претерпевают излом на выходе поверхности габитуса (рис. 1.87).

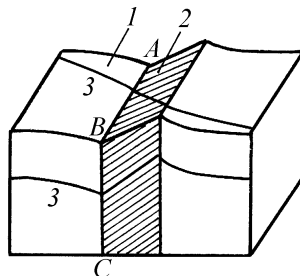


Рис. 1.87. Характер рельефа в результате образования кристалла мартенсита:

1 – исходная фаза, 2 – новая фаза (мартенсит); 3 – прямые линии, проведенные на плоской поверхности образца в исходном состоянии; ABC – габитусная плоскость мартенситной пластины

Это свидетельствует о том, что рельеф является результатом *однородной деформации с инвариантной плоскостью*, т.е. имеется плоскость (плоскость *габитуса* кристалла мартенсита), которая не искажается и не поворачивается; все смещения материала направлены в одну сторону и пропорциональны расстоянию от инвариантной плоскости.

Примером деформации с инвариантной плоскостью может служить одноосное растяжение или сжатие (рис. 1.88), когда вектор смещения перпендикулярен к инвариантной плоскости, или сдвиг, когда вектор смещения параллелен инвариантной плоскости.

Любую деформацию с инвариантной плоскостью можно представить комбинацией этих двух простых деформаций.

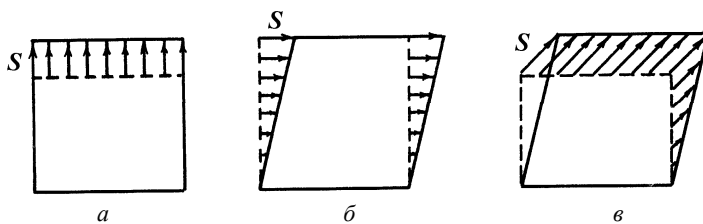


Рис. 1.88. Примеры деформации с инвариантной плоскостью:
 a – дилатация (растяжение); b – сдвиг; c – сдвиг и дилатация

Если перестройку решетки при образовании новой фазы представлять как деформацию решетки с инвариантной плоскостью, то границей между когерентными областями новой и исходной фаз является инвариантная плоскость, и эта плоскость является плоскостью габитуса.

Для сохранения контакта с непревращенной частью кристалла необходимо вращение, поэтому *деформация решетки* с инвариантной плоскостью включает *чистую деформацию* (растяжение, сжатие, сдвиг) и *вращение*.

Экспериментальные исследования превращения аустенита в мартенсит показали, что фактическая макроскопическая деформация превращенного объема исходя из рельефа на поверхности полированного шлифа отлична от деформации решетки. Эта дополнительная деформация не должна менять решетку, т.е. является *деформацией при инвариантной решетке*, что может быть обеспечено скольжением или двойникованием (рис. 1.89).

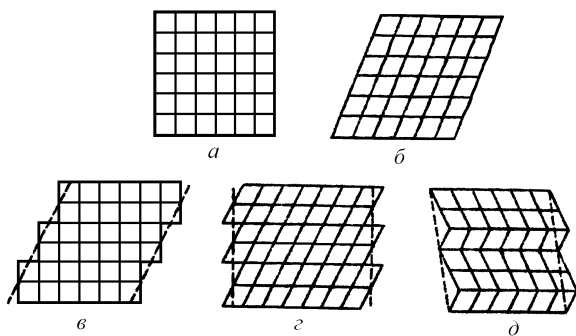


Рис. 1.89. Деформация решетки и деформация при инвариантной решетке:

a – исходная решетка, b – деформация решетки, c – деформация формы в результате деформации скольжением с инвариантной решеткой, d – отсутствие деформации

формы в результате комбинации деформации решетки и деформации с инвариантной решеткой, d – деформация формы при инвариантной решетке

1.8.2. Кристаллография мартенситных превращений

При мартенситном превращении в сталях ГЦК решетка *аустенита* (твердого раствора углерода в γ -Fe) переходит в объемно-центрированную тетрагональную (ОЦТ) решетку мартенсита. Первые *ориентационные соотношения Бейна* появились из рассмотрения сдвоенной ГЦК ячейки γ -фазы (аустенита) и выделенной ОЦТ ячейки (рис. 1.90):

$$\begin{aligned}(001)_{\gamma} &\parallel (001)_{\alpha}, \\ [100]_{\gamma} &\parallel [110]_{\alpha}.\end{aligned}$$

Для превращения выделенной ОЦТ ячейки в ячейку мартенсита прикладывается *деформация Бейна* $\mathbf{B}$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1,12 & 0 & 0 \\ 0 & 1,12 & 0 \\ 0 & 0 & 0,83 \end{pmatrix}, \quad (1.154)$$

которая связана с растяжением вдоль осей $[100]_{\alpha}$ и $[010]_{\alpha}$ на $\approx 12\%$ и сжатием на $\approx 17\%$ в направлении $[001]_{\alpha}$. Ориентационные соотношения Бейна наблюдаются при превращении в очень тонких пленках.

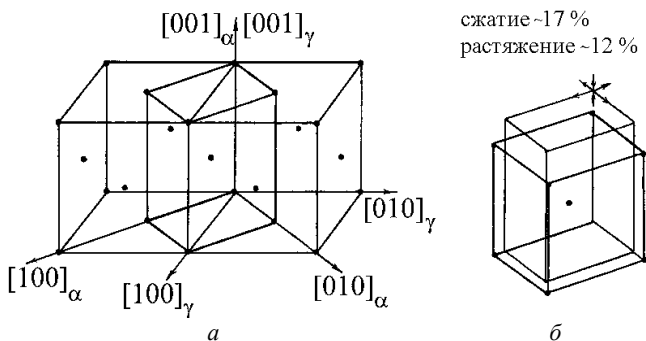


Рис. 1.90. Соответствие решеток для превращения ГЦК аустенита в ОЦТ мартенсит:

a – сдвоенная ГЦК ячейка с ОЦ тетрагональной ячейкой; *б* – деформация Бейна, переводящая ОЦ тетрагональную ячейку в ОЦТ ячейку мартенсита

Деформация Бейна не обладает инвариантной плоскостью. Действительно, в результате приложения деформации Бейна сфера единичного радиуса l превращается в эллипсоид 2 (рис. 1.91,*a*), пересечение которых дает конус неискаженных направлений L' , в который после деформации перешел конус L .

Если после деформации Бейна инвариантная плоскость P' проходит через неискаженные направления a' и b' (рис. 1.91,б), то до деформации инвариантная плоскость P проходила через направления a и b . Поскольку угловые расстояния между неискаженными направлениями не сохраняются, то выбранная плоскость P не является инвариантной.

Поскольку пластическая деформация скольжением сопровождается поворотом кристалла, комбинация скольжения и деформации Бейна не приводит к появлению инвариантной плоскости.

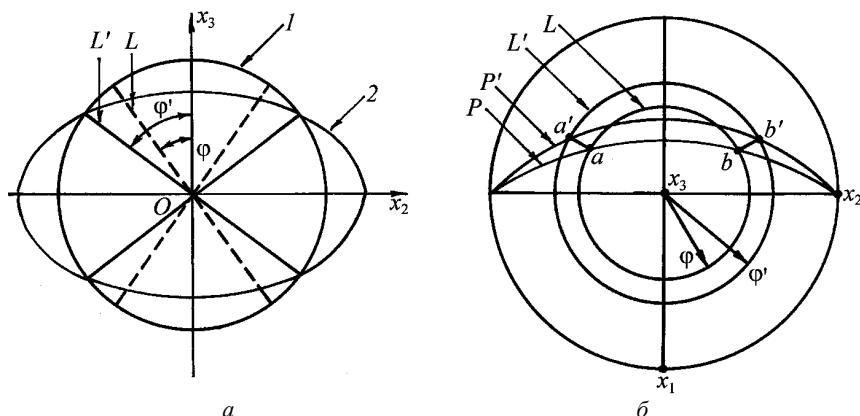


Рис. 1.91. Геометрическая интерпретация деформации Бейна:
 a – плоское сечение сферы единичного радиуса (1) переходит в эллипс (2);
 $б$ – на стереографической проекции

Инвариантная плоскость может быть получена при добавлении к деформации Бейна двойникования (рис. 1.92).

В качестве одного из неискаженных направлений можно выбрать направление b в плоскости двойникования K_1 , которое после приложения деформации Бейна перейдет в b' . Второе неискаженное направление c выбирают в плоскости двойникования K_2 , после двойникования оно переходит в c' и после деформации Бейна в c'' . Инвариантная плоскость P первоначально проходит через b и c , а после двойникования и деформации Бейна через b' и c'' (плоскость P'). Вращение инвариантной плоскости происходит вокруг оси u , расположенной на пересечении биссекторных плоскостей B_1 и B_2 .

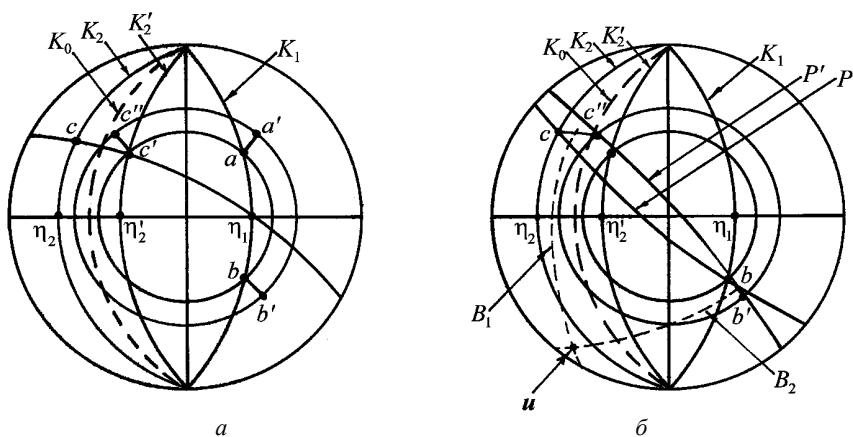


Рис. 1.92. Нахождение инвариантной плоскости при сочетании двойникования и деформации Бейна:
 а – двойникование по плоскостям K_1 и K_2 и направлениям η_1 и η_2 ;
 б – вращение инвариантной плоскости вокруг оси u

В обычных (массивных) образцах стали с содержанием 0,5–1,4 массовых процента углерода выполняются *ориентационные соотношения Курдюмова–Закса*:

$$(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$$

$$[10\bar{1}]_\gamma \parallel [11\bar{1}]_\alpha.$$

Габитусная плоскость находится в области $\{522\} - \{952\}$.

В сплавах выполняются *ориентационные соотношения Нисиямы*:

$$(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$$

$$[11\bar{2}]_\gamma \parallel [11\bar{1}]_\alpha.$$

Габитусная плоскость расположена около $\{15\ 10\ 3\}$.

Некоторые полиморфные превращения носят мартенситный характер. Так, при полиморфном превращении ОЦК ячейки β -Zr в ГПУ ячейку α -Zr выполняются *ориентационные соотношения Бюргерса*:

$$\{110\}_\beta \parallel \{0001\}_\alpha$$

$$\langle 111 \rangle_\beta \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha.$$

Более подробный анализ требует рассмотрения дислокационных механизмов, кинетики и термодинамики мартенситных превращений.

Контрольные вопросы

1. Что такое кристалл в современном понимании?
2. Что такое габитус кристалла, соответственные плоскости кристалла?
3. Сформулируйте закон постоянства углов.
4. Сформулируйте закон рациональных параметров.
5. Какие свойства кристалла являются макроскопическими?
6. Какие свойства кристалла являются микроскопическими?
7. Что такое гомологические точки кристалла?
8. Сформулируйте математические постулаты кристаллического пространства.
9. Что такое шар однородности и шар дискретности?
10. В чем отличие решетки и структуры кристаллов?
11. На стереографической проекции показана зона плоскостей. Как выглядит эта же зона плоскостей на гномостереографической проекции?
12. Что такое кристаллографические индексы направления?
13. Какие кристаллографические индексы у направлений, проходящих через точки соответственно $[[0\ 0\ 0]]$ и $[[1\ 1\ -1/2]]$; $[[1/3\ 1\ 1]]$ и $[[0\ 3/4\ 1]]$; $[[-2/3\ 0\ 1]]$ и $[[1\ 0\ 1/2]]$?
14. Что такое кристаллографические индексы плоскости?
15. Какие кристаллографические индексы у плоскости, отсекающей на осях координат x, y, z отрезки длиной соответственно 1, $-1/2$, $1/3$; $-1/3$, 1, $1/2$; $1/2$, $1/4$, $1/2$?
16. Покажите в элементарной ячейке плоскости $(3\bar{2}1)$, $(\bar{1}20)$.
17. Входят ли плоскости $(12\bar{3})$, (111) , $(01\bar{1})$ в зону плоскостей с осью $[111]$?
18. Покажите в элементарной ячейке гексагональной сингонии плоскости $(1\bar{1}02)$, $(11\bar{2}0)$ и направления $[1\bar{1}02]$, $[11\bar{2}0]$.
19. Каковы в трех- и четырехиндексном обозначении индексы оси зоны, содержащей плоскости $(01\bar{1}1)$ и $(000\bar{1})$?
20. Совпадает ли точка первого рода (011) с точкой второго рода $[011]$ в тетрагональных кристаллах?
21. Совпадает ли в гексагональных кристаллах точка первого рода в четырех индексах обозначении $\{hki0\}$ с точками второго рода $\langle hki0 \rangle$?
22. Какой сингонии принадлежит примитивная ячейка, выбранная в ГЦК решетке?

23. Чему равен угол между базисными векторами b_1 и b_2 , b_2 и b_3 в гексагональном кристалле?
24. Какие индексы имеют плоскости $(1\bar{1}0)$ и $[1\bar{1}0]$ кубического кристалла после перехода в систему координат, связанную с примитивной ячейкой?
25. Каково количество и каковы индексы плоскостей, образующих огранку ячейки Вигнера–Зейтца для ГЦК решетки?
26. Каково количество и каковы индексы плоскостей, образующих огранку ячейки Вигнера–Зейтца для ОЦК решетки?
27. Почему в кристаллах отсутствуют поворотные оси пятого порядка?
28. Перечислите групповые постулаты.
29. Что такое генератор группы?
30. Найдите для элемента a_i циклический группы порядка n обратный элемент.
31. Какой физический смысл вхождения элементов симметрии в один класс сопряженных элементов?
32. Почему в кубической сингонии отсутствуют базоцентрированные ячейки Бравэ?
33. Какая решетка Бравэ в ГПУ структуре α -Zr?
34. Чему равно координационное число алмаза?
35. Обладает ли сфалерит центром симметрии?
36. Какова сингония сверхструктуры Cu_3Au ?
37. Какова сингония сверхструктуры CuAu ?
38. Сформулируйте принцип суперпозиции Кюри?
39. Что такое диссимметрия по Шубникову?
40. Сформулируйте принцип Неймана.
41. Какой из ГЦК металлов является наиболее изотропным по упругим свойствам?
42. Какой из ОЦК металлов является наиболее изотропным по упругим свойствам?
43. Что такое прямые полюсные фигуры?
44. Что такое обратные полюсные фигуры?
45. Сколько параметров необходимо задать для описания бикристалла?
45. Что такое решетка совпадающих узлов?
46. Что такое деформация Бейна?
47. Что такое ориентационные соотношения Курдюмова–Закса?

Список использованной литературы

1. Современная кристаллография (в 4-х томах). Том 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. / Б.К. Вайнштейн – М.: Наука, 1979. – 384 с.

2. Современная кристаллография (в 4-х томах). Том 2. Структура кристаллов. / Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин., В.Л. Инденбом – М.: Наука, 1979. – 312 с.
3. Современная кристаллография (в 4-х томах). Том 4. Физические свойства кристаллов. / Л.А. Шувалов, А.А. Урусовская, И.С. Желудев и др. – М.: Наука, 1981. – 496 с.
4. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория /Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
5. Васильев Д.М. Физическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1972. – 280 с.
6. Васильев Д.М. Физическая кристаллография. – 2-е изд., пер. и доп. – М.: Металлургия, 1981. – 256 с.
7. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
8. Русаков А.А., Яльцев В.Н. Основы рентгенографии металлов. Ч. I. – М.: МИФИ, 1994. – 172 с.
9. Чупрунов Е.В., Хохлов А., Фаддеев М.А. Основы кристаллографии. – М.: Физматлит, 2004. – 500 с.
10. Кристаллография. Рентгенография и электронная микроскопия. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
11. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высш. школа, 1976. – 391 с.
12. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. 1. Дефекты решетки. – М.: Металлургия, 1982. – 280 с.
13. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. 2. Деформация. – М.: МИСИС, 1997. – 527 с.
14. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.
15. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 156 с.
16. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах / Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 496 с.
17. Физическое металловедение. /Под ред. Р.У. Кана. Вып. 1. Атомное строение металлов и сплавов. – М.: Мир, 1967. – 334 с.
18. Физическое металловедение. /Под ред. Р.У. Кана. Вып. 2. Фазовые превращения. Металлография. – М.: Мир, 1968. – 490 с.
19. Физическое металловедение. /Под ред. Р.У. Кана. Вып. 3. Дефекты кристаллического строения. Механические свойства металлов и сплавов. – М.: Мир, 1968. – 484 с.

20. Физическое металловедение. /Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. – 3-е изд., пер. и доп. – В 3-х т. – Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 640 с.
21. Физическое металловедение. / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. – 3-е изд., пер. и доп. – В 3-х т. – Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. /Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.
22. Физическое металловедение. / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. – 3-е изд., пер. и доп. – В 3-х т. – Т. 3. Физико-механические свойства металлов и сплавов. /Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 663 с.
23. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. / Пер. с польск. / Под ред.. В.А. Франк-Каменецкого – Л.: Химия, 1974. – 496 с.
24. Баррет Ч.С., Масальский Т.Б. Структура металлов. /Пер. с англ. в 2-х ч. – М.: Металлургия, 1984. – 352 с.
25. Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 384 с.
26. Яльцев В.Н., Скрытний В.И. Практикум по физической кристаллографии. Учебное пособие. – М.: НИЯУ МИФИ, 2011. – 88 с.

Глава 2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Реальный кристалл отличается от идеального наличием различного рода дефектов.

Дефекты кристаллического строения подразделяются по геометрическим признакам на четыре класса.

Точечные. Имеют атомарные размеры во всех трех измерениях. Их размеры во всех направлениях не больше нескольких атомных диаметров. К точечным дефектам относятся: вакансии, межузельные атомы и всевозможные их сочетания, их комплексы, атомы примеси.

Линейные. Имеют атомарные размеры в двух измерениях, а в третьем они значительно большего размера, который может быть соизмерим с длиной кристалла. К линейным дефектам относятся дислокации, дисклинации, цепочки вакансий и междоузельных атомов.

Поверхностные. Имеют атомарные размеры только в одном измерении. К ним относятся поверхность, границы зерен, фаз, двойников; дефекты упаковки; границы доменов в сверхструктуре и т.п.

Объемные. В отличие от перечисленных выше дефектов, имеют во всех измерениях относительно большие размеры, несоизмеримые с атомными. К ним относятся поры, трещины, выделения и т.д.

Дислокации являются особым типом несовершенств в решетке, резко отличным по своей природе от других, в том числе и линейных, несовершенств. В настоящее время с использованием теории дислокаций рассматриваются многие процессы, протекающие в кристаллах, такие, как пластическая деформация, кристаллизация из расплава, фазовые и структурные превращения в твердом состоянии и многие другие.

2.1. Точечные дефекты

Точечные дефекты влияют на многие физические свойства вещества и играют важную роль в процессах, связанных с диффузией.

ей, фазовыми превращениям, радиационными воздействиями. Механические характеристики также достаточно чувствительны к присутствию этих несовершенств, так как точечные дефекты взаимодействуют с дислокациями и тем самым влияют на их подвижность

2.1.1. Вакансии и межузельные атомы

В совершенном кристалле атомы расположены строго периодически. В реальном кристалле эта периодичность нарушена несовершенствами. Наиболее простыми структурными дефектами в чистом кристалле являются вакансии и межузельные атомы, которые весьма локализованы и характеризуются тем, что искажения решетки сосредоточены в районе одного узла.

Вакансия, как это следует из ее названия, представляет собой пустой узел кристаллической решетки (рис. 2.1), а *межузельный атом* – это атом, расположенный в межузлии. В то время как вакансии всегда расположены в узлах решетки, для межузельных атомов рассматривают более чем одну возможную конфигурацию, что связано с изменением энергии кристалла при образовании дефекта в зависимости от его расположения.

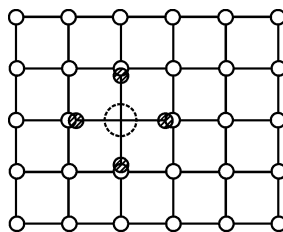


Рис. 2.1. Схематическое изображение вакансии

2.1.2. Энергия образования точечных дефектов

Одним из основных параметров, характеризующих точечный дефект, является *энергия образования* E^F , которая определяет их концентрацию в кристалле, находящемся в равновесном состоянии.

Существует ряд способов расчета *энергии образования вакансии*. Кратко остановимся на качественном описании некоторых из них.

Энергию образования вакансии проще всего рассчитать, рассмотрев кристалл, сдерживаемый центральными силами, и предположив, что перераспределение электронов или атомов вблизи вакансии отсутствует. В этом случае энергия образования вакансии равна энергии решетки твердого тела (в расчете на один атом).

Пусть $E(r)$ – потенциальная энергия взаимодействия атома с другим атомом решетки, находящимся от него на расстоянии r . Энергия решетки, или энергия связи на атом

$$E_c = -\frac{1}{2} \sum_k E(r_k),$$

где k – индекс суммирования по всем атомам решетки, а коэффициент $1/2$ необходим для того, чтобы избежать двукратного учета парных взаимодействий.

Итак, энергия образования вакансии $E_v^F = E_c$. Результат, который может быть получен из этих простых соображений, сильно завышен, так как не учитывается изменение энергии за счет перераспределения электронов и атомов вокруг вакансии. С учетом этого энергию образования вакансии можно записать как $E_v^F = (E_c - W)$, где W – суммарная энергия релаксации. Главной трудностью при расчете энергии образования дефектов является оценка W .

В теоретической физике твердого тела усилиями Хантингтона, Зейтца, Фуми, Зегера, Бросса и др. разработано несколько моделей оценки энергии решетки и суммарной энергии релаксации. В табл. 2.1 представлены различные теоретические оценки энергии образования вакансии в металлах.

Таблица 2.1

Расчетные значения энергии образования вакансии E_v^F в металлах

Металл	E_v^F , эВ	Автор
Cu	1–1,2	Хантингтон и Зейтц
Cu	0,9	Фуми
Cu	0,81	Зегер и Бросс
Cu	1,0	Зегер и Манн
Ag	0,6	Фуми
Ag	0,92	Зегер и Бросс
Au	0,6	Фуми
Au	0,77	Зегер и Бросс

В целом считают, что эти результаты согласуются удовлетворительно. После удаления атома из решетки атомы первой координационной сферы для сохранения равновесия должны сместиться, очевидно, к центру вакансии, что вызывает некоторое смещения

всех остальных атомов. Эту трансформацию решетки и образование вакансии можно описать с помощью *поля смещения* $U(\mathbf{r})$, в котором $\mathbf{r}$ – вектор, соединяющий центр вакансии с узлами решетки.

Величина смещения $U(\mathbf{r})$ должна убывать с расстоянием r , причем есть такое r_0 , что для $r > r_0$ смещения атомов описывает линейная теория упругости. Здесь вакансию можно заменить «эквивалентной схемой», где к каждому из смежных с вакансией атомов приложена точечная сила $\mathbf{F}(\mathbf{r})$, создающая в сплошной упругой среде заданные смещения $U(\mathbf{r})$. Их можно найти из *дискретной модели вакансии*. Отображающие вакансию точечные силы составляют пары противоположных сил на одной оси – упругие диполи. Для изотропной неограниченной сплошной среды известно поле упругого диполя. Известно и численное исследование анизотропной дискретной задачи о смещениях в гармоническом приближении. В кубических решетках вакансию характеризуют три равных взаимно перпендикулярных упругих диполя – *центр дилатации*. В изотропной среде его поле сферически симметрично. Тогда возможно дальнейшее упрощение: заменим шесть сил, изображающих вакансию, таким давлением, равномерно распределенным изнутри сферической полости радиуса $r \sim a$, чтобы на поверхности полости получились смещения $U(a)$. При сферической симметрии все смещения направлены по радиусу. В этом поле нормальные напряжения убывают с расстоянием как r^{-3} , плотность энергии как $\sigma_{ii}^2 \sim r^{-6}$ (σ_{ii} – нормальные деформации), а полная упругая энергия

как $U - \int_b^r \sigma_{ii}^2 r^2 dr - r^{-3}$, так что, например, разница между энергией

поля в сфере $r = 5a$ и во всем кристалле ($r \rightarrow \infty$) составляет меньше 1 %, т.е. вся энергия вакансии сосредоточена в её ближайших окрестностях ($r \sim 2a$), где всего несколько десятков атомов. Их линейные и дискретные взаимодействия и определяют энергию образования вакансии E_v^F .

При необходимости грубо оценить E_v^F можно по энергии *парной связи* $E_{AA} = 2H/z$, найденной через *теплоту сублимации* H и координационное число решетки z . Образование вакансии разрывает

z связей в первой координационной сфере, и $E_v^F \approx zE_{AA} = 2H$. Из сравнения H и энергии вакансии, определенной экспериментально, видно, что оценка завышает E_v^F в несколько раз. Причина заключается в том, что теплота сублимации приписывается связям только в первой координационной сфере и, кроме того, не учитывается, что после удаления одного атома система релаксирует.

Энергия образования вакансии для большинства металлов хорошо согласуется с температурой их плавления $T_{пл}$, т.е. $E_v^F \approx 8kT_{пл}$ (k – постоянная Больцмана).

Энергия образования межузельного атома зависит от того, какую позицию он занимает в кристаллической решетке. Различные конфигурации межузельных атомов рассчитывались с помощью моделирования на быстродействующих компьютерах. Для ГЦК структуры рассматривались три конфигурации: *объемно-центрированная*, *расщепленная* и *конфигурация краудиона*. Объемно-центрированная и расщепленная (гантельная) конфигурации представлены на рис. 2.2.

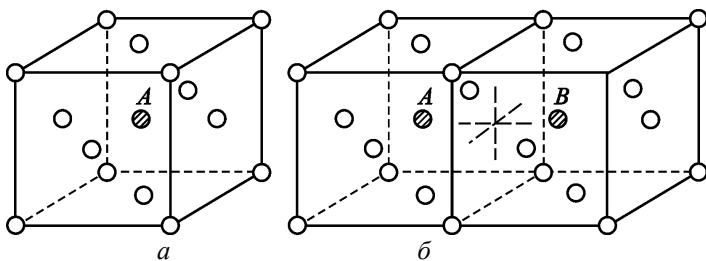


Рис. 2.2. Объемно-центрированная (а) и расщепленная (гантельная) (б) конфигурации межузельного атома в ГЦК структуре

Расщепленная (гантельная) конфигурация образуется при подходе межузельного атома A (рис. 2.2,а) к центру одной из граней, в результате чего атом из центра грани смещается и образует с межузельным атомом пару – гантель (рис. 2.2,б).

Краудион представляет собой межузельный атом, локализованный вдоль направления плотной упаковки так, что смещение атомов из равновесных положений линейно уменьшаются по мере

удаления от центра искажения, а движение всего краудiona может происходить только вдоль направления атомного ряда (рис. 2.3).

При компьютерном моделировании взаимодействия атомов прослежено движение смещенных атомов по отношению к равновесному положению. Установлено, что объемно-центрированная конфигурация межузельного атома (см. рис. 2.2,*a*) является нестабильной: атом, помещенный в эту позицию, быстро перемещается из центра куба в направлении к одному из ближайших узлов и образует расщепленную конфигурацию, сместив соседа с занимаемой им первоначально позиции. В случае меди расчет дал для расстояния между атомами в расщепленной конфигурации величину 0,6 постоянной решетки. Устойчивость расщепленной конфигурации в гранецентрированных металлах подтверждена рядом теоретических расчетов. Расчеты показали также, что разница энергий между расщепленной и объемно-центрированной конфигурациями невелика, порядка 0,2 эВ.

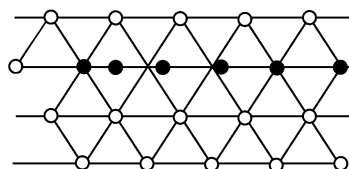


Рис. 2.3. Краудион в ГЦК структуре вдоль направления $\langle 110 \rangle$

В дальнейшем предполагается, что межузельные атомы имеют расщепленную конфигурацию, однако надо иметь в виду, что вследствие малого различия энергий двух конфигураций результаты теоретических расчетов нельзя считать окончательными. Точная величина энергии образования межузельного атома неизвестна. Наиболее достоверное значение для меди равно 3 эВ.

Компьютерные расчеты показали, что устойчивой формой межузельного атома в α -Fe (ОЦК решетка) является расщепленная конфигурация, показанная на рис. 2.4. Эксперименты и расчеты показывают, что энергия образования межузельного атома в несколько раз больше, чем энергия образования вакансии (несколько эВ). Это превышение связано со значительными искажениями решетки, возникающими при образовании межузельного атома.

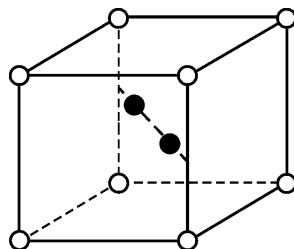


Рис. 2.4. Конфигурация межузельного атома в ОЦК структуре вдоль направления $\langle 110 \rangle$

Искажение кристаллической решетки, вызываемое точечными дефектами. Когда в решетке кристалла возникает дефект, атомы, расположенные в непосредственной близости от него, перестраиваются в конфигурацию с минимальной энергией. Это смещение атомов представляет собой искажение решетки, связанное с наличием дефекта, и является важным свойством последнего. Как говорилось выше, это искажение, называемое *атомной релаксацией*, существенно снижает энергию образования.

Для того чтобы провести точный расчет релаксации атомов вокруг дефекта, нужно рассмотреть не только смещение атомов, являющихся его ближайшими соседями, но и ближайших соседей последних и т.д. Также необходимо учесть влияние новых положений атомов во второй координационной сфере на конфигурацию атомов, ближайших к дефекту, и т.д. Таким образом, расчет релаксации сводится к определению расположения атомов, соответствующего минимуму энергии, во всех координационных сферах, которые дают существенный вклад в полную энергию. Первые расчеты такого рода проведены для меди с учетом релаксации только ближайших к дефекту соседей. По-

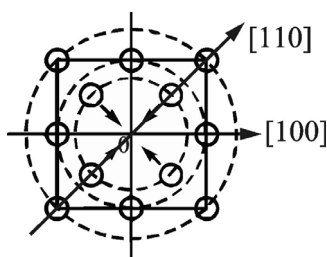


Рис. 2.5. Схема смещения атомов около вакансии в плоскости $\{100\}$ ГЦК структуры

лученные результаты показывают, что ближайшие к вакансии соседи релаксируют в сторону вакансии приблизительно на 2 % межатомного расстояния (рис. 2.5), в то время как релаксация ближайших соседей межузельного атома, для которого принимается объемно-центрированная конфигурация, составляет около 10 % (в направлении от дефекта).

Все проведенные расчеты сходятся в одном: искажения решетки при удалении от дефекта убывают немонотонно. Так, хотя искажения во второй координационной сфере, окружающей вакансию, по абсолютной величине малы по сравнению с искажением в первой, они имеют противоположный знак, т.е. атомы смещены не по направлению к вакансии, что означает *анизотропию* искажения вокруг точечного дефекта. Знак смещения атомов второй координационной сферы, окружающей межузельный атом, не определен, так как

смещения здесь малы и неточности расчетов играют большую роль. Существенно, однако, то, что смещения во второй координационной сфере оказываются значительно меньшими, чем в первой и третьей сферах.

Область вокруг дефекта, где создаются заметные смещения (порядка нескольких атомных параметров), называется *ядром дефекта*. Некоторые расчетные результаты по искажению решетки вокруг точечных дефектов приведены в табл. 2.2, из которой видно, что в ОЦК металлах эти релаксационные сдвиги значительно больше, чем в ГЦК металлах, так как ОЦК решетка не является плотноупакованной.

Таблица 2.2

**Искажение атомной структуры вокруг дефектов
(релаксация атомов в прилегающих к дефекту первых
координационных сферах, выраженная в долях расстояния
между ближайшими атомами)**

Металл	Тип решетки	Тип дефекта	Порядковый номер сферы		
			1	2	3
Cu Cu	ГЦК	Вакансия Межузельный атом (ОЦК конфигурация)	– 0,021 0,149	0,002	–0,002 0,032
Fe Na	ОЦК	Вакансия Межузельный атом	– 0,061 0,3	0,021	–0,003

Знак «–» означает смещение атомов в сторону дефекта.

Равновесная концентрация точечных дефектов. В идеальной кристаллической решетке, в которой все N узлов заняты N атомами, *конфигурационная энтропия* S равна нулю. Действительно, согласно соотношению Больцмана, $S = k \ln W$, где k – постоянная Больцмана, W – число способов, которыми можно осуществить данное состояние. Таким образом, *конфигурационная энтропия является мерой беспорядка в расположении элементов системы*.

В соответствии с принципами квантовой механики все одинаковые атомы неразличимы (тождественны). Поэтому перестановка двух атомов не изменяет систему, и N атомов в N узлах можно расположить единственным образом ($W = 1$), откуда и следует $S = 0$.

Рассмотрим тело из N узлов и $(N - 1)$ атомов, т.е. с одной вакансией. Пусть N достаточно велико, чтобы можно пренебречь по-

верхностными слоями и считать все узлы решетки тождественными. Тогда такое состояние можно осуществить, помещая вакансию в 1, 2, 3, ..., N -й узлы решетки, т.е. $W_1 = N$, $S = k \ln N$.

Аналогично тело, состоящее из $(N - 2)$ атомов и двух вакансий, имеет энтропию

$$S_2 = k \ln \left[\frac{1}{2} N(N-1) \right].$$

Множитель $\frac{1}{2}$ учитывает, что перестановка вакансий не изменяет конфигурации системы, ибо они неразличимы так же, как и атомы. Например, состояние, в котором первая вакансия находится в i -м узле, а вторая в j -м, и состояние, в котором первая находится в j -м, а вторая – в i -м, тождественны.

Проводя аналогичные рассуждения, получим:

$$\begin{aligned} W_1 &= N, & S_1 &= k \ln N, \\ W_2 &= \frac{1}{2} N(N-1), & S_2 &= k \ln \left[\frac{1}{2} N(N-1) \right], \\ &\vdots \\ S_n &= k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}, \end{aligned}$$

где n – число вакансий.

Термодинамическому равновесию системы, находящейся при постоянном внешнем давлении (условие, выполняемое для большинства твердых тел), отвечает минимум *свободной энергии тела* $G = H - TS$ (H – *энтальпия системы*; T – температура).

Если энергия образования одной вакансии равна E_v^F , то для изменения свободной энергии кристалла, при образовании n_v вакансий при температуре T имеем:

$$\Delta G = n_v E_v^F - T(S + n_v S').$$

Здесь предполагается, что n_v/N столь мало, что дефекты не взаимодействуют друг с другом. Добавочный энтропийный член $n_v S'$ отражает то обстоятельство, что каждый дефект может добавить кристаллу некую энтропию S' , благодаря влиянию на колебания соседних с ним атомов. Число вакансий n_v , обуславливающее минимальную свободную энергию ΔG , получим, если положим

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_v} = \frac{\partial}{\partial n_v} [n_v E_v^F - T(S + n_v S')] = 0$$

или

$$E_v^F - \frac{\partial}{\partial n_v} TS - TS' = 0. \quad (2.1)$$

Распишем выражение (2.1) с учетом того, что

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!}{n_v!(N - n_v)!}.$$

Преобразуя это выражение так, чтобы удобно воспользоваться приближениями Стирлинга ($\ln X! \approx X \ln X - X$ для больших X), имеем:

$$S = k [N \ln N - n_v \ln n_v - (N - n_v) \ln (N - n_v)].$$

Тогда выражение (2.1) запишется в виде

$$E_v^F - kT \frac{\partial}{\partial n} [N \ln N - n_v \ln n_v - (N - n_v) \ln (N - n_v)] - TS' = 0$$

или

$$\frac{n_v}{N - n_v} = \exp\left(\frac{S'}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right). \quad (2.2)$$

Так как в данном случае $n_v \ll N$, выражение (2.2) можно записать в виде

$$\frac{n_v}{N} = \exp\left(\frac{S'}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right). \quad (2.3)$$

В ГЦК металлах $\exp\left(\frac{S'}{k}\right)$ близко к единице, так что относительная концентрация вакансий C_v определяется выражением

$$C_v = \frac{n_v}{N} = \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right), \quad (2.3a)$$

где $\exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right)$ – вероятность *тепловой флуктуации* с энергией

E_v^F . Таким образом, $N \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right)$ определяет число вакансий.

Данное выражение, естественно, можно использовать и для определения равновесной концентрации межузельных атомов,

только под знаком экспоненты энергию образования вакансии надо заменить на энергию образования межузельного атома.

Равновесная концентрация точечных дефектов сильно зависит от величины энергии образования и повышается с увеличением температуры. Например, если для энергии образования вакансий принять значения 1,1 эВ (что близко к истинным значениям энергии образования вакансий для многих металлов), то расчетные величины относительной концентрации вакансий C_v в зависимости от температуры (T , К) следующие: при 300 К $C_v \sim 10^{-9}$; при 700 К 10^{-8} ; при 1100 К 10^{-5} ; при 1350 К 10^{-4} .

Концентрация вакансий при температуре плавления примерно постоянна для всех металлов и составляет $\sim 10^{-4}$, т.е. при повышенных температурах концентрация вакансии достигает достаточно высоких значений, что может оказать достаточно сильное влияние, а в ряде случаев (например, в случае диффузии) и определяет протекание физических процессов. Так как энергия образования межузельного атома в несколько раз больше энергии образования вакансии, то равновесная концентрация межузельных атомов даже при температуре, близкой к температуре плавления, очень мала. Поэтому при рассмотрении многих физических процессов равновесную концентрацию межузельных атомов можно не учитывать.

Легирование чистых металлов должно привести к изменению равновесной концентрации точечных дефектов. В качестве примера рассмотрим твердый раствор замещения. Поскольку размеры атома замещения всегда отличаются от размеров атома растворителя, то они вносят искажения в кристаллическую решетку. Поэтому энергия образования, например, вакансии в узле решетки, соседнем с атомом примеси, отличается от энергии образования вакансии в чистом металле. Из общих соображений можно предположить, что если атом замещения меньше матричного атома, то энергия образования вакансии в соседнем с ним узле будет больше по сравнению с чистым металлом и наоборот. Тогда, если энергия образования вакансии в чистом металле E_v^F , то энергию образования вакансии в соседнем с атомом замещения узле решетки запишем как $(E_v^F - E_{iv})$, где E_{iv} – энергия связи атома замещения и вакансии. Если концентрация инородных атомов C_i , то в кристалле заданного объема число узлов решетки соседних с этими атомами можно

определить следующим образом: $N_i = N_0 C_i z$. Здесь N_0 – общее число узлов решетки в кристалле данного объема; z – координационное число (число ближайших соседей). Проведя рассуждения, аналогичные используемым при выводе выражения (2.3,а), можно определить концентрацию вакансий в данном сплаве:

$$C_v = (1 - C_i z) \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right) + C_i z \left(\frac{E_v^F - E_{iv}}{kT}\right). \quad (2.4)$$

Выражение справедливо для достаточно малых концентраций примеси, когда первые координационные сферы вблизи атомов замещения не пересекаются. Можно показать, что даже для очень малых концентраций C_i , таких, что $C_i z \ll 1$, возможно образование основной части вакансий рядом с атомами замещения. Это соответствует условию

$$(1 - C_i z) \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right) < C_i z \left(\frac{E_v^F - E_{iv}}{kT}\right).$$

Из этого неравенства следует, что вакансии образуются в основном около атомов замещения при выполнении условия:

$$\left(\frac{E_{iv}^F}{kT}\right) > \ln \frac{1}{C_i z}.$$

Подвижность точечных дефектов. Точечные дефекты при определенных условиях могут перемещаться по кристаллической решетке. Рассмотрим сначала *миграцию вакансий*. Любой из атомов первой координационной сферы вакансии может совершить скачок и перейти на ее место. Это эквивалентно переходу вакансии на место одного из атомов первой координационной сферы.

Пусть, например, скачок совершает атом 2 (рис. 2.6,а). Ему надо разорвать связи со своими ближайшими соседями 5, 6 и 7. Кроме того, атомы 1, 3 и 4 расположены ближе к вакантному узлу, чем в идеальной решетке. Поэтому атому 2 требуется совершить некоторую работу, чтобы раздвинуть эти атомы (рис. 2.6,б). Соответственно, атомы, окружающие атом 2, смещаются к центру нового положения вакансии. Поэтому перемещение атома (и вакансии) требует некоторых обратимых затрат энергии.

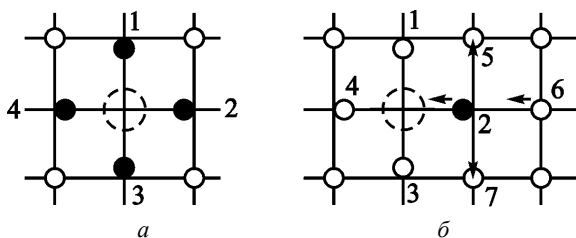


Рис. 2.6. Схематическое изображение процесса миграции вакансии:
а – атомы первой координационной сферы, которые могут перескочить на место вакансии; *б* – направление перемещения атома при скачке

Если нарисовать график зависимости энергии атома от положения ее центра тяжести, то получится периодическая функция (рис. 2.7).

В положениях, соответствующих узлам решетки, эта энергия имеет минимумы. Из соображений симметрии максимуму энергии должно соответствовать положение перескакивающего атома, равноудаленное от обоих узлов решетки (см. рис. 2.6), когда искажения максимальны. При дальнейшем движении атома (атом 2, рис. 2.6,*б*) энергия снова понижается за счет релаксации (сближения атомов 5 и 6). Разница энергий в точках с $x = 0$ и $x = 1/2a$ имеет, таким образом, смысл обратимой работы перемещения вакансий. Так как эта работа обычно больше kT , то для скачка вакансии требуется ожидание тепловой флуктуации, и обратимая работа приобретает смысл *энергии активации миграции вакансии* и обозначается E_v^m .

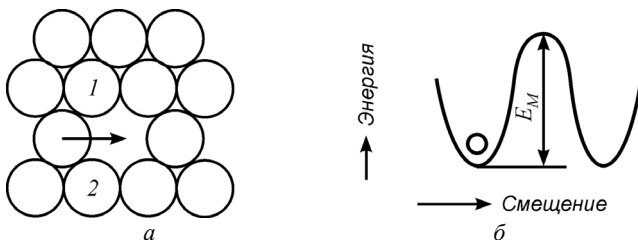


Рис. 2.7 Перемещение атома на вакантное место в слое плотнейшей упаковки (*а*), изменение энергии атома при перемещении его в вакантный узел (*б*)

Вероятность перемещения какого-либо из атомов первой координационной сферы на место вакансии будет, следовательно, равна

$$\bar{P}_{\text{ат}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^m}{kT}\right),$$

где $\nu_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – частота колебаний атома. Так как перескочить может любой из z атомов первой координационной сферы, то вероятность перескока вакансии будет равна

$$\bar{P}_{\text{в}} = z\bar{P}_{\text{ам}} = z\nu_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^m}{kT}\right),$$

а скорость

$$\nu_{\text{в}} = aP_{\text{в}} = z\nu_0 a \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^m}{kT}\right),$$

поскольку при каждом скачке вакансии перемещается на одну постоянную решетки a (z – координационное число).

Оценить значение из общих соображений довольно трудно. Экспериментально установлено, что для ГЦК металлов

$$E_{\text{в}}^m \approx 8kT_{\text{пл}} \approx E_{\text{в}}^F.$$

Энергию активации миграции вакансии можно оценить также из следующих соображений. Если смежный с вакансией атом колеблется с частотой ν_0 , а энергию $E_{\text{в}}^m$ может приобрести с вероятностью

$\exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^m}{kT}\right)$, то средняя частота перескока вакансии

$$\nu_{\text{в}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^m}{kT}\right).$$

За время $t = \nu_0^{-1}$, пока атом преодолевает потенциальный барьер, возмущение успеет дойти не далее $x = v_{\text{зв}} \nu_0^{-1} = 2a$ ($v_{\text{зв}}$ – скорость звука). Поэтому почти вся энергия $E_{\text{в}}^m$ кинетическая и принадлежит мигрирующему атому и n_k его соседям, «запирающим» барьер. Чтобы «открыть» перевал, их надо «раздвинуть». Перевал открывается на время τ . Чтобы проскочить перевал за это время, мигрирующий атом массы m должен приобрести скорость $v = qa/\tau$ и

кинетическую энергию $mv^2/2$ (множитель $q \approx 1$ учитывает, что скорость $v(t)$ переменна, а перевал открыт не весь период τ).

Тогда энергия активации миграции

$$E_v^m \approx \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} \left(\frac{qa}{\tau} \right)^2.$$

Наилучшее соответствие расчетных и измеренных значений E_v^m достигается при $q = 0,9$ для плотноупакованных решеток и $q = 0,8$ – для ОЦК решетки. Для ОЦК металлов энергия миграции вакансии несколько меньше, чем для ГЦК. Это объясняется более рыхлой решеткой, большими расстояниями между атомами, вследствие чего, атому при перескоке приходится преодолевать меньшее сопротивление со стороны соседей. Поэтому вакансии в ОЦК металлах более подвижны.

Таким образом, вакансии перемещаются по кристаллической решетке, что приводит, естественно, к перемещению атомов. Каждый атом какое-то время колеблется около определенного узла решетки, затем к атому подходит вакансия, и он перепрыгивает на ее место, меняя своих ближайших соседей. Такое перемещение атомов называется *диффузией по вакансионному механизму*. Перемещение атомов по собственной кристаллической решетке называется *самодиффузией*. Вообще для самодиффузии атомов в кристаллической решетке можно предположить несколько механизмов, но наиболее вероятным является вакансионный механизм.

При вакансионном механизме (см. рис. 2.6,б) вероятность перескока атома складывается из вероятности встретить около данного атома вакансию

$$\bar{P}_c = zC_v = z \exp \left(-\frac{E_v^F}{kT} \right)$$

и вероятности тепловой флуктуации, необходимой для перескока

$$\bar{P}_{ат} = v_0 \exp \left(-\frac{E_v^m}{kT} \right).$$

Таким образом, вероятность перескока атома по вакансионному механизму

$$\bar{P}_{\text{пер}} = \bar{P}_{\text{с}} \bar{P}_{\text{ат}} = z v_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^F + E_{\text{в}}^m}{kT}\right),$$

а скорость перемещения атомов

$$v_{\text{ат}} = a P_{\text{пер}} = z a v_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^F + E_{\text{в}}^m}{kT}\right),$$

ибо вводимая таким образом вероятность перескока просто равна числу перескоков атома в секунду.

Итак, зная частоту колебания атомов v_0 и энергию активации миграции вакансий, можно описать температурную зависимость самодиффузии. Если в решетке есть меченые атомы, например, радиоактивные изотопы и их концентрация изменяется вдоль оси x , то появляется *диффузионный поток вещества* J , пропорциональный градиенту концентрации $J = -D \text{grad} C$ (D – коэффициент самодиффузии, J – поток вещества в секунду через единицу площади). Тогда размерность коэффициента самодиффузии $[D]$ – $\text{м}^2/\text{с}$, а $[J]$ – $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Чтобы выразить D через константы кристалла, рассмотрим, например, две соседние параллельные плоскости $\{100\}$ в примитивной кубической решетке с периодом a . Если в слое 1 концентрация изотопа C_1 , то в слое 2 его концентрация $C_2 = C_1 + a \text{grad} C$. Каждый узел в слое 1 имеет один ближайший узел в слое 2. С вероятностью $\bar{P} = \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^F}{kT}\right)$ этот узел свободен. Тогда данный атом

может переходить в него и обратно с частотой $v_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^m}{kT}\right)$. При

переносе вещества через единичную площадку на ней будет находиться $N = 1/a^2$ атомов, из них атомов изотопа $N_1 = C_1 N$, рядом с которыми будут $C_1 N \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^F}{kT}\right)$ вакансий. Тогда скорость перехода

меченых атомов из слоя 1 в слой 2 будет определяться величиной

$$\dot{N}_{12} = v_0 C_1 N \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{в}}^m}{kT}\right),$$

а обратно

$$\dot{N}_{21} = v_0 C_2 N \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right).$$

После перехода данного атома «вперед» вакансия окажется «позади» него. Пока вакансия не уйдет в другой узел, всякая активация вернет данный атом в исходное положение. Кроме того, если этот атом не успеет передать свою кинетическую энергию окружающим атомам, возможно «отражение» его обратно через энергетический барьер в следующем же периоде колебаний. Оба эти эффекта вносят «*корреляционный*» множитель ≤ 1 , не меняющий порядка величины D . Результирующий поток вещества вдоль оси x через единичную площадку будет

$$J = \Omega/a^2 v_0 (C_1 - C_2) \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right).$$

Полагая, что объем одного атома $\Omega = a^3$, $\text{grad } C = (C_1 - C_2)/a$, получим

$$J = -a^2 v_0 \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right) (C_2 - C_1)/a = -D \text{ grad } C.$$

Отсюда коэффициент диффузии

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_v^F + E_v^m}{kT}\right),$$

где $D_0 = a^2 v_0$ — предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{сд}} = E_v^F + E_v^m$ — энергия активации самодиффузии.

Спонтанное рождение вакансий в некотором узле идеальной решетки исключено законом сохранения вещества, а рождение пары «вакансия — межузельный атом» требует энергии значительно больше, чем $E_{\text{сд}}$. В стационарном процессе диффузии концентрация вакансий сохраняется, и величина $\exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right)$ лишь определяет вероятность попадания блуждающей вакансии в данный узел.

По оценкам, сделанным выше, $E_v^F \approx E_v^m$, так что энергия активации самодиффузии значительно меньше, чем для других рас-

смаатриваемых микроскопических механизмов самодиффузии. Следовательно, вакансионный механизм самодиффузии является основным.

Диффузионная подвижность атомов по вакансионному механизму характеризуется *коэффициентом самодиффузии*

$$D_{\text{сд}} = a^2 v_0 \exp \left(-\frac{E_v^F + E_v^m}{kT} \right). \quad (2.5)$$

Атомы замещения занимают устойчивое положение в узлах кристаллической решетки. Следовательно, для их диффузии справедливы те же самые соображения, что и для самодиффузии собственных атомов. Поэтому вакансионный механизм диффузии называется для них основным, а коэффициент диффузии

$$D_i = a^2 v_0 \exp \left(-\frac{E_v^F + E_i^m}{kT} \right),$$

где E_i^m – энергия активации перескока атома замещения на место вакансии.

Если атом замещения больше основного атома, то ему труднее перескочить на место вакансии, и $E_i^m > E_v^m$, если же он меньше, то $E_i^m < E_v^m$. Но так как атом замещения обычно не сильно отличается по размеру от основного, то E_i^m и E_v^m одного и того же порядка величины.

Подвижность межузельных атомов должна быть значительно выше подвижности вакансий. Это следует из того, что объемно-центрированная и гантельная конфигурации близки друг другу по расположению атомов и энергии, и поэтому наиболее легкий путь перемещения межузельного атома есть последовательное изменение конфигурации: объемно-центрированная – гантельная – объемно-центрированная и т.д. (рис. 2.8), т.е. движение межузельного атома носит «эстафетный» характер.

Пусть, например, гантельная конфигурация обладает энергией, меньшей, чем объемно-центрированная. Тогда график зависимости энергии межузельного атома от смещения из исходного положения имеет вид, изображенный на рис. 2.9.

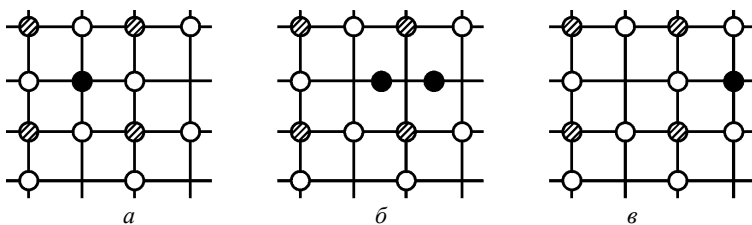


Рис. 2.8. Схематическое изображение перемещения межузельного атома в ГЦК структуре. Изображены проекции атомов на плоскость (100): объемно-центрированные (а, в) и гантельная (б) конфигурации

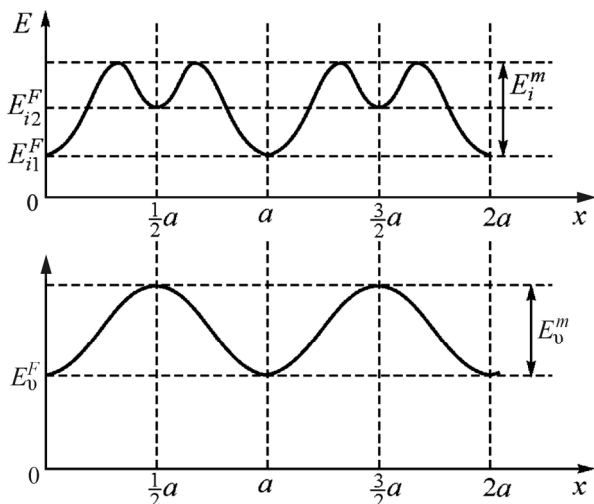


Рис. 2.9. Изменение энергии межузельного атома (а) и атома, мигрирующего по вакансионному механизму (б), при их перемещении по кристаллической решетке вдоль направления x :

E_{i1}^F и E_{i2}^F – энергии образования межузельного атома в гантельной и объемно-центрированной конфигурации соответственно;
 E_v^F – энергия образования вакансии; E_i^m и E_v^m – энергии активации миграций межузельного атома и вакансии соответственно

Видно, что на этой кривой появляется промежуточный минимум при $x = 1/2a$, связанный с объемно-центрированной конфигурацией. Поэтому высота потенциального барьера на кривой $E_i(x)$ должна быть существенно меньше, чем на кривой $E_v(x)$. Очевидно, что уменьшение высоты потенциального барьера приводит к увеличению подвижности атомов.

Краудионная конфигурация занимает промежуточное положение между точечными и линейными дефектами. Действительно, ей отвечает лишний атом в цепочке вдоль какого-либо направления, чаще всего направления, вдоль которого расстояния между атомами минимальны. При этом смещения вокруг внедренного атома анизотропны: они велики вдоль направления краудиона и малы перпендикулярно ему (см. рис. 2.3). Поэтому размеры краудиона велики (до $10a$) вдоль выделенного направления, т.е. похож на линейный дефект. Движение краудиона тоже отличается от обычного для точечных дефектов: его подвижность очень велика вдоль его направления и равна нулю для всех остальных направлений.

В настоящее время считается, что $E_i^m \approx 0,1$; $E_v^m \approx 0,1$ эВ.

2.1.3 Комплексы точечных дефектов

Равновесная концентрация комплексов. Дефекты, которые не являются *взаимодополняющими*, часто могут соединяться друг с другом, понижая при этом внутреннюю энергию кристалла. Например, если удаляется атом, соседствующий с вакансией так, что образуется вторая вакансия, то число связей, которые при этом надо разорвать на одну меньше, чем число связей, разрывааемых при образовании вакансий в изолированном положении. Поэтому для образования *дивакансий* требуется меньше энергии, чем для образования двух изолированных вакансий, причем разность этих энергий равна понижению внутренней энергии, получаемому при объединении двух вакансий в дивакансию. Можно записать

$$2 E_v^F - E_2 = E_v^{2F}, \quad (2.6)$$

где E_v^F – энергия образования вакансий; E_2 – энергия связи вакансий в дивакансии; E_v^{2F} – энергия образования дивакансии.

Аналогичный термодинамический расчет можно провести для простых комплексов, образованных вакансиями. В качестве примера и для того, чтобы продемонстрировать связь между равновесными концентрациями дефектов двух типов (моно- и дивакансий), приведем вывод формулы для концентрации дивакансий C_{v2} и соотношения, связывающего C_{v2} с концентрацией моновакансий C_{v1} (2.3а).

Если координационное число (т.е. число ближайших соседей в кристаллической решетке) равно z , то имеется $zN/2$ соседних пар узлов решетки в кристалле (N – число узлов).

Количество способов распределения дивакансий n_{v2} в N узлах можно рассчитать следующим образом:

$$W = \frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left(\frac{zN}{2} - n_{v2}\right)! n_{v2}!}.$$

Процедура, использованная при выводе формулы (2.3), дает

$$C_{v2} = \frac{n_{v2}}{N} = \frac{1}{2} z \exp\left(-\frac{E_v^{2F}}{kT}\right). \quad (2.7)$$

Выразив энергию образования дивакансии (E_v^{2F}) через (2.6), можно записать:

$$C_{v2} = \frac{1}{2} z C_{v1}^2 \exp\left(\frac{E_2}{kT}\right).$$

В случае ГЦК решетки, для которой $z = 12$, соотношение между концентрациями двух типов дефектов C_{v1} и C_{v2} , имеет вид

$$\frac{C_{v2}}{C_{v1}} = 6 C_{v1} \exp\left(\frac{E_2}{kT}\right), \quad (2.8)$$

где 6 – комбинаторный множитель, представляющий собой число независимых ориентировок *вакансионного комплекса*.

Те же рассуждения, что и при выводе формул (2.7)–(2.8), можно применить к любому *комплексу вакансий* (тривакансии, тетравакансии и т.п.).

Большинство вакансий в чистых металлах в условиях теплового равновесия являются моновакансиями. Доля моновакансий даже вблизи точки плавления превышает 90 % от общего числа вакансий. Роль дивакансии возрастает в условиях пересыщения кристалла вакансиями.

Конфигурация и энергия связи комплексов. Детальные расчеты показывают, что комплексы вакансий и межузельных атомов являются устойчивыми. Рассмотрены, например, три возможные конфигурации тривакансии в Cu. При линейном расположении

(рис. 2.10,*а*) каждая из трех вакансий не является ближайшим соседом остальных; вследствие того, что энергия связи между вакансиями положительна, эта конфигурация является наименее устойчивой.

Можно предположить, что конфигурация, показанная на рис. 2.10,*б* устойчива, так как все три вакансии являются ближайшими соседями и «выгодность» связей между ними проявляется в полной мере. Однако детальные расчеты показывают, что атом *A* релаксирует в центр тетраэдра (рис. 2.10,*в*) и тривакансия существует в виде трех вакансий, разделенных поровну между четырьмя атомными позициями, занимающими вершины тетраэдра, в середине которого находится дислоцированный атом. Такого рода релаксация дает большой вклад в энергию связи.

Стабильность различных комплексов точечных дефектов принято оценивать на основе компьютерного моделирования их устойчивости. Расчеты подтвердили устойчивость дивакансий и конфигураций, представленных на рис. 2.10,*в* для тривакансий. Результаты аналогичных расчетов для тетра- и пентавакансий приведены на рис. 2.11 и 2.12. Атомы, претерпевшие большие смещения, изображены в их прежних положениях звездочками, а малые смещения атомов не показаны.

Сравнивая энергии связи, можно предположить, что релаксация одного или более атомов в комплексе вакансий стабилизирует конфигурацию. Эта ситуация имеет место при октаэдрической форме тетравакансии, где наличие двух сильно срелаксированных атомов в центре приводит к тому, что энергия стабилизации оказывается значительно большей, чем при тетраэдрической конфигурации. Аналогичная ситуация имеет место в случае октаэдрической формы пентавакансий с одним срелаксировавшим атомом.

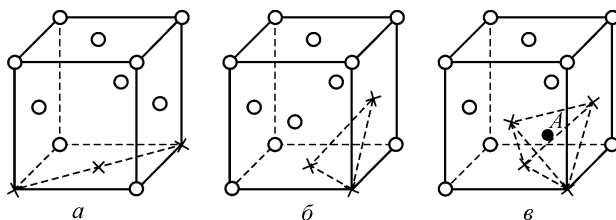


Рис. 2.10. Три возможные конфигурации тривакансии в ГЦК структуре:
а – линейное расположение; *б* – плоская конфигурация; *в* – тетраэдрическая конфигурация (атом ● релаксирует в центр тетраэдра)

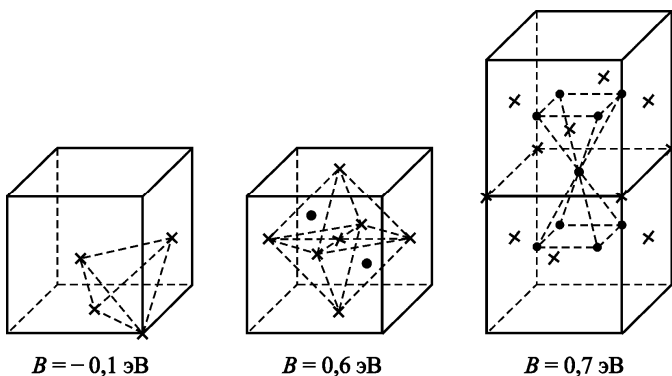


Рис. 2.11. Три возможные конфигурации тетравакансии в ГЦК структуре
(B – энергия связи вакансии в комплексе)

В обоих случаях сильно сдвинувшиеся атомы занимают асимметричные позиции приблизительно так, как это показано на рисунках (2.10–2.12).

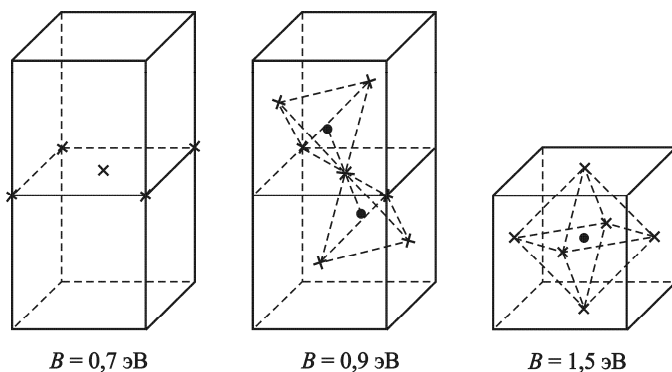


Рис. 2.12. Три возможные конфигурации пентавакансий

Надо полагать, что асимметрия распространяется и на окружающие атомы, хотя этот факт не доказан и, с первого взгляда, представляется сомнительным. Рассмотрены различные конфигурации двойных комплексов межузельных атомов, и установлено, что три из них должны быть устойчивыми. Эти конфигурации и соответствующие энергии связи комплекса показаны на рис. 2.13.

Видно, что энергии всех трех устойчивых конфигураций очень близки, так что нельзя точно указать преобладающую конфигурацию.

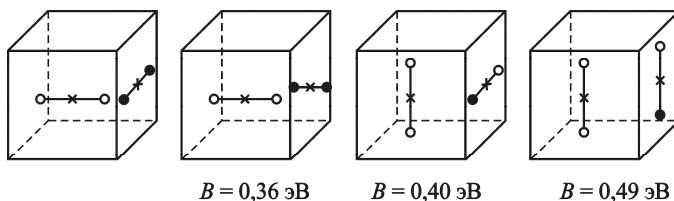


Рис. 2.13. Возможные конфигурации сдвоенных межузельных атомов в ГЦК структуре (B – энергия связи межузельных атомов в комплексе)

Подвижность простых комплексов. В металлах с плотной упаковкой дивакансии весьма подвижны вследствие уменьшения числа взаимодействий типа отталкивания, которые должны быть преодолены при перемещении этих дефектов.

Соответствующая энергия отталкивания является основным вкладом в энергию активации. Если один из атомов, образующих барьер, удален, и таким образом образуется дивакансия, то не только исчезает одно из взаимодействий типа отталкивания, но, кроме того, движущийся атом получает возможность избрать путь, более удаленный от оставшихся атомов барьера.

Энергия активации миграции для моновакансии и дивакансии в Cu составляют величины $\sim 0,97$ и $\sim 0,35$ эВ, соответственно. В ГЦК металлах тривакансии весьма устойчивы и имеют тетраэдрическую конфигурацию. Для того чтобы перемещаться, тривакансия должна частично диссоциировать. Геометрия этой конфигурации показана на рис. 2.14. В исходной устойчивой конфигурации атом, расположенный в узле $[[110]]$, находится после релаксации в центре тетраэдра (на рисунке нижний черный кружок).

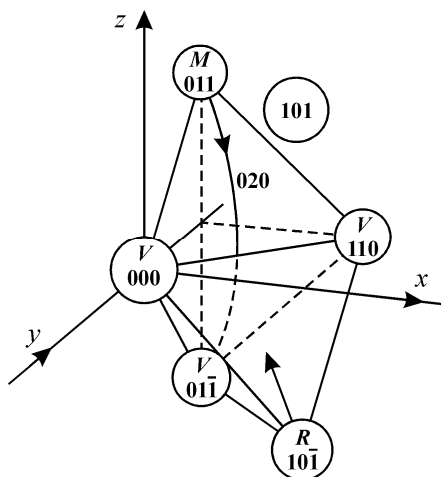


Рис. 2.14. Схема перемещения атомов при движении тривакансии в ГЦК структуре: V – вакансия, M – перемещающийся атом, R – релаксирующий атом

Исходным положением является тетраэдрическая конфигурация, в которой центральный атом (атом R, смещенный по стрелке в центр образующегося тетраэдра) окружен четырьмя «частичными» вакансиями ($[[000]]$, $[[01\bar{1}]]$, $[[10\bar{1}]]$, $[[110]]$). Если перемещающимся атомом является, например, атом M , то он движется в направлении узла $[[01\bar{1}]]$, вдоль показанной на рисунке линии. Во время перемещения атома M атом из центра тетраэдра передвигается обратно в узел $[[10\bar{1}]]$, а атом, расположенный в узле $[[01\bar{1}]]$, релаксирует в центр нового тетраэдра, образующегося из узлов $[[000]]$, $[[110]]$, $[[011]]$ и $[[10\bar{1}]]$. Энергия активации перемещения в этом процессе порядка 1,9 эВ, что приблизительно в 1,5 раза больше чем энергия перемещения моновакансии, определенная тем же методом.

Итак, теоретические расчеты показывают, что у тривакансии данной конфигурации энергия активации перемещения существенно больше, чем у моновакансий, и намного больше, чем у дивакансии. Следовательно, тривакансия является наименьшим комплексом вакансий, обладающим высокой устойчивостью и малой подвижностью. Расчеты показали, что основной вклад в энергию активации перемещения тривакансии дают значительные релаксации атомов. Аналогично значительные атомные релаксации, установленные в случае крупных комплексов вакансий, должны затруднять перемещение этих комплексов. Таким образом, подобная тривакансия, вероятно, является зародышем минимального размера при образовании вакансионных пор.

Интерес представляет рассмотрение перемещения сдвоенных межузельных атомов. В качестве исходной конфигурации интересна конфигурация, показанная на рис. 2.13 (0,49 эВ). Предполагалось, что две пары межузельных атомов движутся одновременно параллельно так, что образуются два соседних межузельных атома с объемно-центрированной конфигурацией (т.е. расщепленная конфигурация не сохраняется). Расчеты показывают, что сдвоенные межузельные атомы менее подвижны, чем одиночные.

2.1.4. Образование и отжиг точечных дефектов

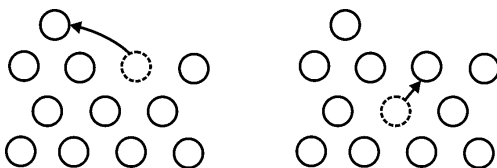
Источники и стоки точечных дефектов. Как показано, точечные дефекты существуют в металлах при любой температуре выше

абсолютного нуля, и их равновесная концентрация зависит от температуры.

Равновесная концентрация достигается и поддерживается за счет того, что дефекты диффундируют к *внутренним и внешним стокам* и от них. Поэтому в кристалле равновесие дефектов динамическое. Внутри совершенного кристалла, состоящего из атомов одного сорта, вакансии и межузельные атомы могут одновременно образовываться по известному *механизму Френкеля* – при уходе атома в межузлие из его нормального положения в узле решетки. Таким путем одновременно образуются вакансии и межузельные атомы при облучении металла частицами. Атом может выйти из узла в межузлие и в результате избытка энергии от соседей. Но вероятность этого процесса, как указывалось выше, крайне мала.

Более легко происходит образование тепловых вакансий по *механизму Шоттки* (рис. 2.15), когда атом поверхностного слоя, приобретая избыток энергии от соседей, легко испаряется из кристалла или переходит в адсорбционный слой. В последнем случае не происходит полного разрыва всех межатомных связей. Через некоторое время на место атома поверхностного слоя переходит соседний атом из более глубокого слоя. Так образуется вакансия, переходящая вглубь кристалла. Кристалл как бы растворяет пустоту.

Рис. 2.15. Образование
вакансии
по механизму
Шоттки



Источниками тепловых вакансий являются, таким образом, свободные поверхности кристалла, а также пустоты и трещины внутри него. В поликристалле границы зерен являются источниками вакансий с той же эффективностью, как и свободные поверхности. Вакансии могут образовываться и при взаимодействии и движении дислокаций. Если же кристалл пересыщен точечными дефектами, то эти источники могут действовать как стоки, т.е. места, куда мигрируют (стекают) точечные дефекты и где они исчезают. В таких случаях появляется термодинамическая движущая сила, которая

стремится уменьшить концентрацию дефектов до равновесной величины, соответствующей данной температуре кристалла.

Отжигом дефектов называется процесс исчезновения дефектов из перенасыщенного ими кристалла. Избыточные дефекты могут удаляться из кристалла двумя различными путями: перемещением к стокам и рекомбинацией. Если в кристалле имеются дефекты одного типа, например вакансии и их простые комплексы, то они исчезают только в стоках, простейшим из которых является внешняя поверхность. Однако в реальном кристалле всегда присутствуют внутренние поверхности, такие, как границы зерен. В свою очередь, точечные дефекты могут порождать дислокации, на которых сами же затем исчезают.

Если имеются дефекты двух типов, которые способны взаимно уничтожать друг друга, то возможно их исчезновение за счет прямой рекомбинации. Наиболее важным примером подобного процесса является совмещение межузельного атома и вакансии, в результате которого оба эти дефекта перестают существовать.

Только стоки, обладающие дальнodelствующими полями напряжений, действуют на вакансии на больших расстояниях ($X \gg a$) через упругое поле. В остальные стоки вакансии попадают путем случайных блужданий в решетке, и тогда для расстояний $X \gg a$ приближение к равновесию описывается уравнением диффузии для потока вакансий

$$\mathbf{J}_v = -D_v \nabla C_v \quad (2.9)$$

или (второй закон Фика)

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \nabla^2 C_v. \quad (2.10)$$

Коэффициент диффузии вакансий D_v под действием градиента их концентрации ΔC_v рассчитывается так же, как и для самодиффузии, с той лишь разницей, что для миграции вакансии не требуется, чтобы в соседнем узле была вакансия. Поэтому вместо (2.5) остается

$$D_{cd} = a^2 v_0 \exp \left(-\frac{E_v^m}{kT} \right).$$

Из сравнения с (2.5) следует, что $D_v/D_{cd} = C_v^{-1}$ – коэффициент диффузии вакансий на много порядков больше, чем самодиффузии за счет того, что не тратится время на ожидание вакансии в смежном узле.

Уравнение (2.10) описывает все случаи рождения и стока вакансий – это *уравнение теплопроводности*, для которого составлен полный свод аналитических решений при различных краевых и начальных условиях. Они различаются геометрией источника и его «зоной питания», краевыми условиями поглощения в стоке и начальным полем $C_v(\mathbf{r})$ в момент времени $\tau = 0$.

Обычно важно найти не само поле $C_v(\mathbf{r}, t)$, а только интеграл от него – среднюю по объему концентрацию вакансий

$$\bar{C}_v(t) = \frac{1}{V} \int_v C_v(\mathbf{r}, \tau) dV$$

(V – объем). Для отклонения от равновесия ΔC_v решение должно иметь вид

$$\Delta \bar{C}_v(t) = \Delta \bar{C}_v(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где τ – постоянная времени стока.

Постоянная времени стока τ должна зависеть от коэффициента диффузии вакансий D_v и характерного размера «зоны питания» стока R ($2R$ – среднее расстояние между стоками). Уже по соображениям размерности, если $[D_v] = \text{см}^2/\text{с}$, то время

$$\tau = \frac{\alpha R^2}{D_v}.$$

Для точечных стоков область радиусом R – примерно сфера (сток к центру); для линейных – цилиндр; для границ зерна – тоже сфера (но со стоком на поверхность); для свободной поверхности – плоский слой толщиной $2R$. Коэффициент пропорциональности для стока на поверхность сферы и слоя $\alpha = 1/\pi^2$. Для стока «внутри» α зависит от отношения R к внутреннему «радиусу захвата» r_0 :

$\alpha = R/(3r_0)$ для стока в точку и $\alpha = \left(\frac{1}{2}\right) \ln \frac{R}{r_0}$ – на линию. Это анало-

гично известной задаче электростатики: для потока в точку (через бесконечно малую поверхность) потребуется бесконечно большая скорость на этой поверхности. Поэтому решение должно содержать «размер физической точки».

При различных типах стоков обычно доминирует поток с кратчайшим расстоянием до стока R .

Поглощение вакансий всегда приводит к перемещению стока. Но в большинстве случаев перемещение стоков не существенны. В сплавах возможно «засорение» и выключение стока примесью, приносимой к нему вакансиями. При стоке на свободную поверхность важно ее состояние: на воздухе все металлы покрыты не только слоем адсорбированного газа, но и бесцветной пленкой оксида толщиной 2–5 нм, вырастающего за несколько минут при комнатной температуре. При нагреве даже в вакууме пленка растет (иногда растворяется). От ее сплошности, диффузионной проницаемости и сцепления с металлом зависит, выйдут вакансии наружу или будут накапливаться под пленкой, образуя поры.

Сток может ускоряться дальнедействующим полем. Случайные блуждания любых частиц после наложения любого внешнего поля, где их энергия $E(\mathbf{r})$ зависит от координаты, приобретает постоянную составляющую: сила $\mathbf{F} = -\text{grad } E = -\nabla E$ вызывает «дрейф» частицы с постоянной скоростью $\mathbf{v} = -\mu \nabla E$ (μ – подвижность частиц).

Если концентрация частиц C , то их дрейф вызывает поток $\mathbf{j}_1 = C\mathbf{v}$. Подвижность μ находится из условий равновесия: в замкнутом объеме поток $\mathbf{j} = C\mathbf{v}$ создает перепад концентрации ∇C и от него – встречный поток диффузии $\mathbf{j}_2 = -D\nabla C$, где D – коэффициент диффузии частиц. Условие равновесия $\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = 0$ в проекции на ось градиента x превращается в

$$C\mu \frac{dE}{dx} = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{или} \quad \frac{dC}{dE} = -\frac{C\mu}{D}. \quad (2.11)$$

Но при равновесии в поле $E(x)$ вероятность для частицы занимать положение x_n с энергией $E(x_n)$ описывается распределением

Гиббса $P_n = A e^{-\frac{E(x_n)}{kT}}$, и если в точке $x = 0$, где $E(x) = 0$, концентрация частиц $C(0)$, то отношение концентраций

$$\frac{C(x_n)}{C(0)} = \frac{P_n}{P_0} = \exp\left(-\frac{E(x)}{kT}\right),$$

откуда

$$C(x) = C(0) \exp\left(-\frac{E(x)}{kT}\right). \quad (2.12)$$

Подставив (2.12) в (2.11), найдем *подвижность* $\mu = D/kT$ и тогда закон дрейфа частиц в поле $E(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{CD}{kT} \nabla E$$

(соотношение Эйнштейна).

В частности, заменив $C \rightarrow C_v$, $D \rightarrow D_v$ и $\nabla E \rightarrow \Omega_v \Delta p$, для дрейфа вакансий в поле напряжений получим

$$\mathbf{j}_v = -\frac{C_v D_v \Omega_v}{kT} \nabla p,$$

где Ω_v – объем вакансии; p – гидростатическое давление.

В больших масштабах ускорение диффузии можно заметить, если вакансии непрерывно создаются внешними силами: облучением, пластической деформацией, полиморфным превращением. При скорости «нетеплового» рождения вакансий $\dot{C}_v$ установится стационарное пересыщение $\Delta C_v \sim \dot{C}_v$, существенное при низких температурах (больших τ).

Методы анализа кривых отжига. Если кинетика отжига дефектов определяется одной постоянной энергией активации перемещения, то изменение концентрации дефектов описывается простым уравнением

$$\frac{dC_v}{d\tau} = -F(C)K = -F(C)K_0 \exp\left(-\frac{E^m}{kT}\right), \quad (2.13)$$

где C_v – относительная концентрация дефекта; $F(C)$ – некоторая непрерывная функция; K – характеристический кинетический коэффициент, который можно разделить на предэкспоненциальный множитель K_0 и экспоненту, содержащую в показателе энергию активации процесса E^m .

Уравнение (2.13) основано на двух допущениях:

- а) фактор Больцмана $\frac{E^m}{kT}$ входит в K как множитель,
- б) энергия активации E^m перемещения не зависит от C_v .

При этих не слишком жестких ограничениях энергию активации E^m можно определить несколькими способами.

Метод сечения. Допустим, что экспериментально получены кривые *изотермического* отжига для нескольких температур с использованием серии идентичных образцов, т.е. образцов, характеризующихся одинаковой исходной концентрацией вакансий C_v^0 , как показано на рис. 2.16. Эти данные можно проанализировать следующим образом. Формальное интегрирование уравнения (2.13) дает

$$-\int_{n_0}^{n_1} \frac{dC}{F(C)} = K_0 \tau \exp\left(-\frac{E^m}{kT}\right). \quad (2.14)$$

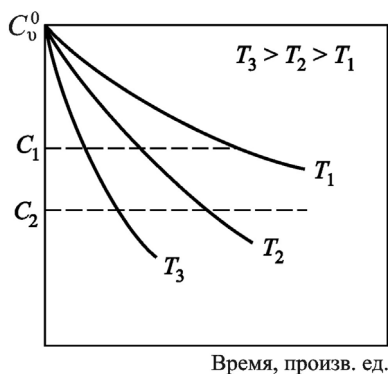


Рис. 2.16. Схематические кривые изменения концентрации дефектов в процессе изотермических отжигов

концентрации дефектов при температурах T_1 и T_2 соответственно, выражается формулой

$$\ln \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{E^m}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Если прямая $C_v = \text{const}$ пересекает несколько кривых, то для каждой точки пересечения имеем

$$\ln(\tau_i) = \ln A + \frac{E^m}{kT_i}, \quad (2.15)$$

Если на рис. 2.16 провести линию $C_v = \text{const}$ (например, линию $C_v = C_1$, показанную пунктиром), то левая часть выражения будет постоянной. При различных температурах для достижения заданной концентрации C , требуется разное время. Связь между временем и температурой

дается уравнением $\tau e^{\frac{E^m}{kT}} = \text{const} = A$.

Таким образом, отношение времен t_1 и t_2 , необходимых для получения заданной постоянной

т.е. логарифм τ_i является линейной функцией $\frac{1}{T_i}$, а коэффициент

пропорциональности равен $\frac{E^m}{k}$. Если $C_v = \text{const}$ проходит через

иное значение C_v (например C_2), то в уравнении (2.15) изменяется только величина постоянной A , и прямые, удовлетворяющие этим уравнениям, должны быть параллельны. Эта характерная особенность является следствием предположения, что имеем дело с простым процессом, характеризуемым постоянным значением энергии активации миграции.

Отношение угловых коэффициентов. Весьма сходный метод строится на резком изменении температуры в процессе отжига одного образца (рис. 2.17).

Пусть в точке A , соответствующей C_v , температура меняется скачком от T_1 до T_2 . Построим в точке A касательные к кривой $C_v(t)$, соответствующие T_1 и T_2 . Согласно уравнению (2.13) угловые коэффициенты этих касательных R_1 и R_2 задаются выражениями

$$R_1 = F(C_v) K_0 e^{-\frac{E^m}{kT_1}}, \quad R_2 = F(C_v) K_0 e^{-\frac{E^m}{kT_2}}.$$

Отсюда вытекает соотношение

$$\ln \frac{R_1}{R_2} = -\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

с помощью которого непосредственно определяется энергия активации миграции.

Этот метод, как и метод сечений, дает одну и ту же величину энергии активации миграции при различных C_v , но, конечно, при условии, что процесс характеризуется одним значением этой величины. На

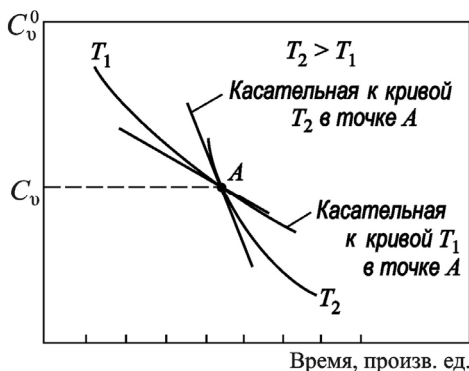


Рис. 2.17. Схематические кривые изменения концентрации вакансий при изотермических отжигах предварительно закаленных образцов

практике трудно построить касательные с большой точностью, и поэтому приходится проводить по несколько таких экспериментов.

Постоянная скорость нагрева. Во многих экспериментах образец, содержащий дефекты, нагревается с постоянной скоростью, и в процессе отжига измеряется какая-либо физическая характеристика P , зависящая от числа дефектов. Поскольку K в уравнении (2.13) экспоненциально зависит от температуры, производная dP/dt очень мала на низкотемпературной стадии процесса, затем довольно резко увеличивается, после чего в узкой области температур, близких к характеристической температуре отжига $\sim T_a$, исчезают фактически все дефекты, определяющие течение данной стадии отжига, и dP/dt падает до нуля (рис. 2.18).

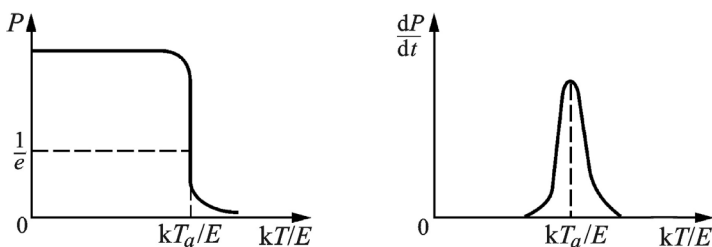


Рис. 2.18. Графики, иллюстрирующие отжиг при постоянной скорости нагрева образца. Кривая на правом графике получена дифференцированием кривой на левом. P – заданная величина физической характеристики

В том случае, когда нагревание производится ступенчатым отжигом, т.е. образец выдерживается определенное время при каждой температуре, этот процесс называется *изохронным отжигом*. В данном параграфе рассматривается непрерывный процесс. Полученные результаты применимы и к случаю изохронного отжига, если ступени изменения температуры достаточно малы. Более детальный анализ изохронного отжига дан в следующем параграфе.

Допустим, что температура повышается от абсолютного нуля с постоянной скоростью. При этом $T = \alpha\tau$, где τ – время, прошедшее от начала опыта, α – скорость нагрева. Тогда в уравнении (2.13) в качестве независимой переменной можно использовать не время, а температуру:

$$\frac{dC_v}{F(C)} = -\frac{K_0}{\alpha} e^{-\frac{E^m}{kT}} dT. \quad (2.16)$$

Решение этого уравнения может быть выражено интегральной показательной функцией

$$E_i(-x) = \int_{-\infty}^{-x} \frac{e^X}{X} dX.$$

Если C_v – значение C при $t = 0$, то

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{F(C)} = -\frac{K_0 E^m}{k\alpha} \left[\frac{kT}{E} e^{-\frac{E^m}{kT}} + E_i\left(-\frac{E^m}{kT}\right) \right]. \quad (2.17)$$

Эффективная частота K_0 много больше единицы. Это означает, что если отжиг длится слишком долго, то основная его часть завершается при температурах, много меньших, чем E^m/K . Следовательно, в выражении (2.17) надо положить

$$\frac{E^m}{kT} \gg 1$$

и использовать такое приближение для интегральной показательной функции:

$$E_i(-x) \approx e^{-x} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right),$$

которое справедливо при условии $x \gg 1$. Тогда выражение (2.17) принимает вид

$$\int_{C_0}^{C_v} \frac{dC}{F(C)} = -\frac{K_0 E}{k\alpha} \left(\frac{kT}{E^m} \right)^2 e^{-\frac{E^m}{kT}}.$$

Обозначим, интеграл в левой части через $h(C)$:

$$h(C) = \int_{C_0}^C \frac{dC}{F(C)} = -\frac{K_0 E}{k\alpha} \left(\frac{kT}{E^m} \right)^2 e^{-\frac{E^m}{kT}}. \quad (2.18)$$

Пусть α_1 и α_2 скорости нагрева в двух различных опытах. При равных значениях C величина $h(C)$ также одинакова в обоих случаях. Следовательно, правые части равенства (2.18) равны в обоих опытах одной и той же постоянной. Отсюда

$$\ln \left(\frac{\alpha_2 T_1^2}{\alpha_1 T_2^2} \right) = \frac{E^m}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где T_1 и T_2 – температуры, которым соответствует одна и та же концентрация C_0 при двух разных скоростях нагрева α_1 и α_2 , соответственно. Из этого соотношения легко определить E^m .

Комбинированный изохронный и изотермический отжиг. Рассмотрим случай изохронного отжига. Пусть образец выдерживается в течение одинаковых промежутков времени при ряде последовательно повышающихся температур (ступени изменения температуры не обязательно должны быть одинаковы). Обозначим через T_i температуру (постоянную в течение каждой изотермической выдержки), соответствующую i -й выдержке, через C_i – значение C_0 в конце этой выдержки и через t_i – время от начала отжига до конца i -й выдержки.

Введем параметр $\theta = t e^{\frac{E^m}{kT}}$. Длительность выдержки постоянна, т.е. $\Delta t_i = t_i - t_{i-1} = \text{const} = A$. Для начала и конца каждой выдержки (рис. 2.19) можно составить следующие соотношения:

$$\theta_i = t_i e^{\frac{E^m}{kT_i}} \text{ при } C_0 = C_i, \quad \theta_{i-1} = t_{i-1} e^{\frac{E^m}{kT_i}} \text{ при } C_0 = C_i, \quad \Delta \theta_i = \Delta t_i e^{\frac{E^m}{kT_i}}$$

или

$$\ln \Delta \theta_i = A' - \frac{E^m}{kT_i}, \quad (2.19)$$

где $A' = \ln \Delta t_i$.

Рассмотрим теперь кривую *изотермического* отжига, построенную в форме зависимости C от продолжительности отжига τ при постоянной температуре T_α (рис. 2.20). Согласно основным соотношениям (2.13) и (2.14) C зависит только от θ , и поэтому величину $\Delta \tau_i = \tau_i - \tau_{i-1}$ можно записать в виде

$$\Delta \tau_i = \Delta \theta_i e^{\frac{E^m}{kT_\alpha}}. \quad (2.20)$$

Используя данные, полученные на основании кривых отжига обоих типов, можно исключить $\Delta \theta_i$ из (2.19) и (2.20) и получить

$$\ln \Delta \tau_i = A' + A'' - \frac{E^m}{kT_i}, \quad (2.21)$$

так как $A'' = \frac{E^m}{kT_\alpha}$, то

$$\ln\left(\frac{\Delta\tau_i}{\Delta\tau_i}\right) = \frac{E^m}{k} \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_i} \right). \quad (2.22)$$

Согласно соотношению (2.21), график зависимости $\ln \Delta \tau_i$ от $\frac{1}{T_i}$ является прямой

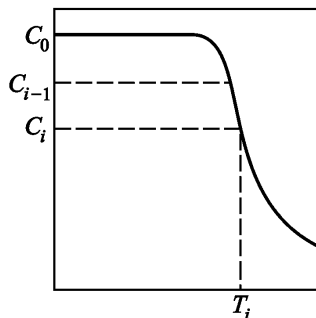
линией при условии, что течение процесса характеризуется одним значением энергии активации. Угловым коэффициентом этой прямой $\frac{E^m}{K}$.

В случае отжига, связанного с двумя различными значениями энергии активации, этот метод так же, как и предыдущие, дает переменную, зависящую от C величину энергии активации в тех областях, где оба элементарных процесса протекают одновременно. В условиях, характеризующихся преобладающей ролью одного из этих процессов, полученная энергия активации не будет зависеть от C .

2.1.5. Получение высокой концентрации точечных дефектов

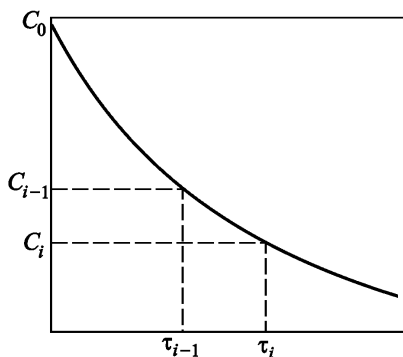
Точечные дефекты существуют в металлах при любой температуре выше абсолютного нуля, однако их число в условиях равновесия при комнатной температуре мало. Для изучения поведения дефектов и влияния их на свойства металла желательно получить их в большом количестве. Существуют три основных метода:

- 1) закалка;



Температура, произв. ед.

Рис. 2.19. Изменение концентрации вакансий при изохронном отжиге



Время, произв. ед.

Рис. 2.20. Изменение концентрации вакансий при изотермическом отжиге

- 2) пластическая деформация;
- 3) облучение частицами высокой энергии.

Закалка. Равновесная концентрация дефектов достигается и поддерживается за счет того, что дефекты диффундируют к внутренним и внешним поверхностям и от них. Дефекты, очень подвижные при высоких температурах, возникают и уничтожаются на этих поверхностях, и, следовательно, их концентрация поддерживается в кристалле за счет динамического равновесия. С понижением температуры равновесная концентрация вакансий уменьшается по экспоненциальному закону. При закалке этот процесс не успевает пройти, и фиксируется избыточная концентрация вакансий – металл пересыщается вакансиями.

В процессе закалки образец приводят в равновесное состояние при высокой температуре (температуре закалки T_3) и затем быстро охлаждают до низкой температуры T_k , настолько быстро, чтобы сохранилась концентрация дефектов, соответствующая высокой температуре. При выборе T_3 , T_k и скорости закалки V_3 следует учитывать ряд обстоятельств. Величина T_k должна быть настолько малой, чтобы предотвратить заметную убыль дефектов до завершения необходимых измерений; T_3 должна быть настолько большой, чтобы равновесная концентрация дефектов при T_3 была достаточна для проведения измерений при T_k ; скорость закалки v_3 должна быть достаточной для предотвращения процессов диффузии за время охлаждения от T_3 до T_k .

Большой избыток вакансий может возникнуть при обычной закалке в воду.

В период закалки в условиях пересыщения вакансиями они склонны к образованию дивакансий. Так как энергия образования у дивакансий больше, чем у вакансий ($E_v^{2F} = 2E_v^F - E_2$), концентрация дивакансий растет с температурой быстрее. Таким образом, хотя при низких температурах значение концентраций дивакансий C_{2v} много меньше, чем значение концентраций моновакансий C_{1v} , оно приближается к C_{1v} по мере повышения температуры.

При закалке с высоких температур, когда вакансии в первый период охлаждения еще очень подвижны, они могут образовывать и более крупные стабильные скопления. В частности, могут образо-

ываться диски вакансий диаметром около 10 нм, при захлопывании которых рождаются дислокации.

Вследствие большой подвижности вакансий при высоких температурах они могут исчезать в процессе закалки на соответствующих стоках. При некоторой температуре T скорость исчезновения вакансий за счет диффузии к фиксированному числу стоков выражается так:

$$\frac{dC_v}{d\tau} = - \left(\frac{C_v - C_v^0}{n} \right) \Gamma,$$

где C_v – концентрация вакансий в момент времени t в процессе закалки; C_v^0 – термодинамически равновесная концентрация вакансий при температуре T , соответствующей моменту времени t ; Γ – частота скачков вакансий при температуре T ; n – среднее число скачков, которое должна совершить вакансия для достижения стока (предполагается, что n не зависит от температуры). Так как концентрация вакансий $C_v^0 = \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right)$, частота скачков

$$\Gamma = v_0 \exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right), \text{ то}$$

$$\frac{dC_v}{d\tau} = - \left[C_v - \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right) \right] \frac{v_0}{n} \exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right).$$

Если принять экспоненциальный закон охлаждения, то

$$\frac{dT}{d\tau} = -\beta (T - T_k),$$

где β – скоость охлаждения, а T_k – температура до которой охлаждается образец.

Уравнение позволяет заменить независимую переменную τ переменной T . Тогда

$$\frac{dC_v}{dT} = \frac{v_0}{n\beta(T - T_k)} \exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right) \left[C_v - \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right) \right].$$

Если $\beta n/v_0$ заменить на γ (где γ – постоянные значения 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5} и т.д.) и взять интеграл в пределах от температуры закалки T_3 до температуры T , то можно определить концентрацию вакансий

при любой температуре. Показано, что эффективность закалки повышается с увеличением $\gamma = \frac{\beta n}{v_0}$, т.е. закалка тем эффективней, чем

больше скорость закалки β , меньше количество стоков (больше n).

Однако закалка всегда приводит к возникновению термических напряжений, так как внутренние и внешние части образца охлаждаются неодинаково быстро. Достаточно большие термические напряжения могут вызвать движение дислокаций. При движении дислокаций образуются точечные дефекты, но механизм их возникновения не является термодинамическим, и поэтому изложенный выше термодинамический анализ может привести к серьезным ошибкам. Термические напряжения можно понизить, изменив скорость закалки до значения, ниже которого не наблюдается пластическая деформация.

Ван-Бюрен вывел формулы для максимальной скорости закалки V и размеров образца, при которых не возникает пластическая деформация

$$V < V_{\max} = \frac{5(1-\nu)a_T\sigma_{\text{кр}}}{\alpha G r^2} \quad \text{или} \quad r < r_{\max} = \sqrt{\frac{5(1-\nu)a_T\sigma_{\text{кр}}}{\alpha G V}},$$

где V – скорость закалки, r – радиус проволоки; ν – коэффициент Пуассона; a_T – коэффициент температуропроводности; α – коэффициент теплового расширения; $\sigma_{\text{кр}}$ – критическое напряжение сдвига; G – модуль сдвига.

Результаты для разных металлов приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Максимально допустимые скорости закалки и радиусы проволоки

Металл	$V_{\max}$, 10^4 °C/с, при $r = 0,1$ мм	$r_{\max}$, мм, при $V = 10^4$ °C/с
Cu	1,7	0,13
Au	2,4	0,16
Ag	2,4	0,16
Al	1,0	0,1
Ni	0,8	0,09
Fe	0,6	0,08
W	1,1	0,033

Пластическая деформация. Под действием приложенных напряжений может происходить как перемещение существующих, так и образование новых дислокаций. Движение дислокаций, в свою очередь, может привести к возникновению точечных дефектов.

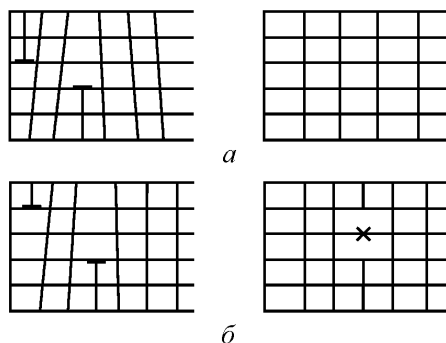


Рис. 2.21. Взаимное уничтожение положительной и отрицательной краевых дислокаций с образованием:
а – совершенной решетки;
б – цепочки вакансий

Рассмотрим несколько примеров образования точечных дефектов при движении дислокации. *Краевая дислокация* представляет собой край неполностью застроенной атомной плоскости (экстраплоскости). Края экстраплоскостей, введенных с противоположных сторон кристалла, можно произвольно назвать положительной и отрицательной дислокациями (рис. 2.21). Если движущиеся положительная и отрицательная краевые дислокации, расположенные на соседних горизонтальных плоскостях решетки, сближаются, как показано на рис. 2.21,а, то они *аннигилируют*. В результате этого образуется полная атомная плоскость. Однако в том случае, если дислокации находятся на атомных плоскостях, расположенных через одну, как видно на рис. 2.21,б, то при условии, что они выстраиваются друг над другом, возникает результирующая геометрическая конфигурация двух лишних полуплоскостей, эквивалентная одной полной плоскости, содержащей в точке x ряд вакансий, перпендикулярный рисунку. Таким образом, аннигиляция двух дислокаций происходит с образованием ряда вакансий.

Если две полуплоскости оканчиваются на одной и той же плоскости (рис. 2.21,в), то конечной конфигурацией будет полная атомная плоскость, проходящая через точку, обозначенную крестиком,

плюс ряд межузельных атомов, примыкающий к этой плоскости и перпендикулярный рисунку. Точное положение ряда межузельных атомов неизвестно; линия, соответствующая горизонтальной плоскости, разорвана, чтобы показать, что в этой точке расположение атомов не является периодическим.

Хотя энергии, необходимые для образования различных видов дефектов, неодинаковы, эта чисто геометрическая схема образования дефектов не приводит к преимущественному образованию дефектов какого-либо одного вида, так как здесь расходуется энергия внешних сил, производящих пластическую деформацию. Краевые дислокации, необходимые для реализации вышеописанного механизма, образуются в процессе пластической деформации различными способами. Полуколичественные оценки показывают, что атомная доля дефектов, образованных «геометрическим путем», пропорциональна величине пластической деформации с коэффициентом пропорциональности от 10^{-4} до 10^{-5} .

Образованные таким образом ряды вакансий распадаются вследствие теплового возбуждения на отдельные дефекты (диспергировать). Высказано предположение, что в конечном распределении, возможно, преобладают дивакансии и более крупные комплексы.

Образование точечных дефектов происходит также при перемещении дислокаций, имеющих пороги (более подробно об этом будет сказано ниже).

Определенно установлено, что точечные дефекты создаются в процессе пластической деформации, однако очень немного известно как о числе дефектов, возникающих на единицу деформации, так и об их конечном распределении и конфигурации. Кроме того, при пластической деформации возникает большое число дислокаций, и тот факт, что они взаимодействуют с точечными дефектами, очень затрудняет истолкование экспериментальных данных.

Дислокации служат также и стоками для точечных дефектов; механизм поглощения дефектов по существу обратен процессу их образования на ступеньках при движении дислокаций.

Обоим рассмотренным методам создания дефектов свойственны некоторые ограничения. Все имеющиеся данные показывают, что при закалке металлов возникают только вакансии и их комплексы, и, следовательно, этот метод не дает возможности исследовать по-

ведение межузельных атомов. Кроме того, концентрация вакансий, которую можно получить при закалке, очень мала из-за того, что мала концентрация этих дефектов в точке плавления, и на скорость закалки накладываются определенные ограничения, о которых говорилось выше. По-видимому, значительно большие концентрации вакансий и межузельных атомов можно получить путем пластической деформации, однако серьезным осложнением в этом случае являются структурные изменения, связанные с самой деформацией. В процессе пластической деформации изменяется количество и распределение дислокаций, и, поскольку точечные дефекты взаимодействуют с дислокациями, среда, в которой они находятся, отличается от той, которая имеется в хорошо отожженном кристалле. Кроме того, эффективность обоих рассмотренных способов образования дефектов сильно зависит от температуры.

Получение высокой концентрации точечных дефектов облучением. Влияние облучения на свойства материалов подробно рассмотрено ниже¹. В данном разделе изложен способ получения высокой концентрации точечных дефектов в материалах облучением. Данный метод получения высокой концентрации точечных дефектов лишен ряда указанных выше недостатков (например, позволяет вне зависимости от температуры получить высокую концентрацию вакансий и межузельных атомов), но имеет некоторые другие ограничения.

Прохождение заряженных частиц через твердое тело вызывает интенсивную *ионизацию и возбуждение* электронов.

Если в результате упругого столкновения с бомбардирующей частицей атом решетки приобретает энергию E_p , превышающую *пороговую энергию* смещения E_d , то покидает свое место в решетке. В большинстве случаев этот атом обладает энергией, достаточной для того, чтобы пройти несколько межатомных расстояний от своего исходного положения, прежде чем остановиться в межузлии. Таким образом, образуется основная пара (пара Френкеля): смещенный или межузельный атом и вакансия.

В большинстве твердых тел E_d имеет величину от 10 до 30 эВ. Это в несколько раз больше, чем те 3–6 эВ, которые требуются обычно для создания пары «межузельный атом – вакансия» термо-

¹ Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т.4. П. 12.7.

динамически обратимым путем. Если E_p немного больше E_d , то при каждом первичном соударении создается только одна пара межузельный атом – вакансия.

При больших значениях E_p *первично выбитый атом* (ПВА) имеет энергию, значительно превышающую значение E_d . При этом многие из смещенных атомов обладают энергией, достаточной для смещения других атомов, и вызывают каскады смещений.

В результате серии столкновений с замещением атомов межузельные атомы располагаются на некотором расстоянии от точки первичного соударения. Вакансии, для которых не существует подобного динамического механизма перемещения, остаются вблизи от места первичного соударения в довольно компактной конфигурации. В результате на периферии каскадов происходит образование межузельных атомов, а в центральной области каскадов вакансий и их комплексов. Наиболее важной характеристикой столкновения частицы и атома является энергия, передаваемая атому. В табл. 2.4 приведены значения пороговой энергии облучения различными частицами, при которых возникают смещения атомов.

Таблица 2.4

**Пороговая энергия частиц,
при которой возникают смещения атомов ($E_d = 25$ эВ)**

Бомбардирующие частицы	Атомная масса мишени			
	10	50	100	200
Нейтроны, протоны, эВ	70	325	638	1263
Электроны, γ -лучи, МэВ	0,1	0,41	0,68	1,10
α -частицы, эВ	31	91	169	3,25

Порядок величины пороговой энергии смещения атома в твердом теле можно оценить из следующих простых соображений, приведенных Зейтцем. Энергия сублимации (связи) E_c у твердых тел с наиболее прочными связями составляет примерно 5–6 эВ. При сублимации, однако, происходит удаление атомов с поверхности (разрывается только половина межатомных связей). Следовательно, для того, чтобы обратимым образом удалить атом из объема кристалла, нужна энергия около $2E_c$. При столкновениях атом выбивается из занимаемого им положения и внедряется в решетку необратимым путем; для осуществления такого процесса необхо-

дима энергия по меньшей мере порядка $4E_c$. Это соответствует пороговой энергии 20–30 эВ.

В приведенной оценке пренебрегли всеми эффектами, связанными с кристаллографией решетки. Теоретические расчеты показали, что пороговая энергия весьма существенно зависит от кристаллографического направления удара.

В случае столкновения с тяжелыми частицами высокой энергии можно ожидать возникновения каскада смещений. Среднее число смещенных атомов в единице объема N_d можно определить по формуле $N_d = \phi \tau n_0 \sigma_d \bar{V}$, где ϕ – плотность потока бомбардирующих частиц; τ – время бомбардировки; n_0 – число атомов в единице объема образца; σ_d – сечение столкновений (в расчете на атом), приводящих к смещению; $\bar{V}$ – среднее число смещений на каждый первично выбитый атом.

Все эти величины, за исключением $\bar{V}$, известны; приближенное же значение $\bar{V}$ определяется выражением по общепринятой модели Торренса–Робинсона–Норгетта (*TRN*-стандарт):

$$\bar{V} = \frac{\chi E_{\text{ср}}}{2E_d},$$

где χ – эффективность смещений, $E_{\text{ср}}$ – средняя энергия, передаваемая бомбардирующей частицей. Типичные значения $\bar{V}$ для нейтронов со средней энергией 1 МэВ, т.е. энергией, с которой обычно имеют дело при облучении в реакторе, приведены в табл. 2.5.

Бомбардировка электронами приводит к наиболее простому распределению вакансий и межузельных атомов, так как в этом случае первично выбитые атомы не обладают энергией, достаточной для образования пика смещения¹. Если энергия электронов составляет 1–3 МэВ, то значения $\bar{V}$ для большинства металлов близки к единице, так что на каждое первичное соударение возникает одна или самое большее несколько пар вакансия – межузельный атом.

То же относится и к облучению гамма-лучами, так как в этом случае смещения создаются за счет внутренней бомбардировки

¹ Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т. 4. Гл. 13.

комптоновскими электронами и фотоэлектронами. Облучение γ -лучами с целью получения дефектов значительно менее эффективно, чем бомбардировка электронами, однако благодаря тому, что γ -лучи в отличие от электронов обладают очень большой проникающей способностью, их воздействие на образец получается весьма однородным.

Таблица 2.5

**Теоретическое значение среднего числа смещенных атомов ($\bar{v}$),
приходящихся на одно первичное соударение, для различных веществ
при облучении нейтронами с энергией 1 МэВ**

Вещество	Атомная масса	$\bar{v}$
Fe	56	390
Cu	64	380
Ge	93	290
Au	197	140

2.1.6. Экспериментальные методы наблюдения и исследования точечных дефектов

При исследовании точечных дефектов реализованы два подхода: 1) прямое наблюдение и 2) измерение макроскопических физических свойств твердого тела, чувствительных к наличию дефектов.

Большая часть сведений о точечных дефектах получена вторым методом, т.е. в результате косвенных оценок. Известно, что многие физические свойства веществ в той или иной мере изменяются в зависимости от присутствия точечных дефектов. Это используется для изучения природы, состояния и концентрации дефектов. Так, точечные дефекты и искаженные области решетки вокруг них рассеивают электроны и нейтроны, что проявляется в изменении электросопротивления и характера прохождения нейтронов через вещество. Кроме того, дефекты вызывают изменения постоянной решетки, а вследствие того, что они характеризуются определенной энергией образования, увеличивают теплосодержание кристалла, т.е. запасенную в твердом теле энергию. Точечные дефекты взаимодействуют с дислокациями, и поэтому вызывают изменения механических свойств твердого тела.

К прямым методам, позволяющим изучать точечные дефекты, относятся *автоионная, атомно-зондовая и электронная микроскопия*¹ (т.3, гл.10). Следует отметить, что применение автоионной микроскопии ограничено в настоящее время исследованием таких металлов, для которых потенциал порогового поля автоэмиссии превосходит потенциал ионизации газа, используемого для отображения поверхности. Следует также иметь в виду, что сильные электрические поля, в случае автоионной, атомно-зондовой микроскопии, вызывают в образце большие механические напряжения. Тот факт, что все наблюдения проводятся на образцах, испытывающих высокие механические напряжения, не позволяет скольконибудь достоверно установить характер искажений вокруг дефектов.

Методы определения энергии образования и энергии активации миграции точечных дефектов. Экспериментальные методы определения энергии образования и энергии миграции точечных дефектов основаны на исследовании различных характеристик материалов, зависящих от концентрации точечных дефектов (параметр решетки, электросопротивление, рассеяние нейтронов, модуль упругости и др.), при различных температурах и в процессе нагрева. Рассмотрим, в качестве примера, некоторые из них.

Постоянная решетки и объемные изменения. При образовании дефекта в совершенном кристалле плотность последнего изменяется, так как изменяется число узлов решетки. Если образуется вакансия, то атом из объема кристалла переносится на его поверхность, и в результате объем кристалла увеличивается на один атомный объем, а плотность соответственно уменьшается. Естественно, что при образовании межузельного атома имеет место обратный эффект. Эти простые соображения позволяют правильно оценить изменения плотности, если атомная релаксация вокруг дефекта отсутствует. В этом случае межатомные расстояния, а следовательно и постоянная решетки, не изменяются.

Область релаксации можно рассматривать как точечный источник давления внутри кристалла, вызывающий искажение всего кристалла вплоть до его поверхности. Эшелби провел общий анализ этой проблемы, рассматривая кристалл как однородный изо-

¹ Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т.3. П. 3.10.36.

тропный упругий континуум. Показано, что центр давления, обусловленный, например, точечным дефектом, приводит к изменению постоянной решетки, которое точно соответствует увеличению объема, связанному с релаксацией вокруг дефекта. Таким образом, если V_x – изменение объема, вызванное деформацией вокруг одного дефекта, то изменение постоянной решетки

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{V_x}{V_a} C,$$

где C – атомная доля дефектов; V_a – атомный объем для совершенного кристалла.

Объем, приходящий на 1 атом кристалла

$$V = V_a (1 \pm C) + V_x C,$$

где знак «+» относится к вакансиям, а «–» к межузельным атомам. Изменение объема

$$\Delta V = \pm V_a C + V_x C = \pm V_a C + \frac{3V_0 \Delta a}{a},$$

и так как для малых деформаций $\frac{\Delta V}{V_a} = \frac{3\Delta L}{L}$, то получаем

$$C = \pm 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right).$$

Таким образом, можно вычислить концентрацию дефектов, сравнивая изменения постоянной решетки, определенные рентгенографическим методом, с объемными изменениями, найденными при помощи гидростатического взвешивания или измерения линейных размеров.

Электросопротивление. При введении примесей и дефектов в решетку чистых металлов их *электрическое сопротивление* возрастает. Это обусловлено в основном повышением остаточного сопротивления металла, хотя наблюдались и некоторые изменения термической составляющей. Остаточное электросопротивление очень чувствительно к присутствию несовершенств, так как любые искажения структуры приводят к рассеянию электронов проводимости и, следовательно, к увеличению электрического сопротивления (см. п. 3.7). Можно ожидать, что при малой концентрации дефектов увеличение остаточного электросопротивления пропорционально их концентрации. Изменение остаточного электросопротивления, таким

образом, является удобной мерой концентрации дефектов в металлах. Изменение термической составляющей электросопротивления зависит от изменения спектра колебаний, обусловленного присутствием дефектов в твердом теле. Так как вклад дефектов в термическую составляющую электросопротивления точно не определен (хотя известно, что он мал) и его трудно оценить теоретически, измерения обычно проводятся при достаточно низкой температуре.

Вклад точечных дефектов в остаточное электросопротивление зависит от типа дефекта и рода металла.

Если измерять зависимость электросопротивления исследуемого образца от температуры, то можно заметить, что при высокой температуре экспериментальные точки не укладываются на прямую, давая положительное отклонение от нее. Это добавочное электросопротивление ΔR обусловлено присутствием точечных дефектов (вакансий). Поскольку концентрация точечных дефектов определяется выражением

$$C \approx \exp\left(-\frac{E^F}{kT}\right),$$

(где E^F – энергия образования точечного дефекта), то можно записать, что

$$\Delta R \approx A \exp\left(-\frac{E^F}{kT}\right), \quad \ln \Delta R = \text{const} - \frac{E^F}{kT}.$$

В полулогарифмических координатах данная зависимость представлена на графике в виде прямой, по тангенсу угла наклона которой к оси абсцисс можно определить энергию образования точечного дефекта. Зная энергию образования точечного дефекта, легко определить их концентрацию в материале.

Также и по измерению остаточного электросопротивления в закалочных экспериментах можно определить энергию образования и концентрацию точечных дефектов. Так как избыточная концентрация вакансий, полученная при закалке с высоких температур, дает прирост удельного электросопротивления ΔR , то можно записать, что $\Delta R = A \exp\left(-\frac{E^F}{kT}\right)$ и, следовательно, $\ln \Delta R = \text{const} - \frac{E^F}{kT_3}$.

где T_3 – температура закалки.

Данная зависимость от температуры в полулогарифмических координатах представляет собой прямую линию, по тангенсу угла наклона которой к оси абсцисс, как и в эксперименте с нагревом, легко определить энергию образования точечных дефектов E^F . Преимущество закалочных экспериментов – высокая точность измерения электросопротивления и удельного объема при низких температурах, а недостаток – невозможность измерить исходную концентрацию моновакансий, так как в процессе закалки образуются дивакансии и более крупные комплексы, а часть моновакансий успевает аннигилировать на комплексах. В то же время высокотемпературные методы отличаются меньшей точностью в измерении физических свойств.

Экспериментальные методы определения энергии миграции точечных дефектов подробно описано в главе 2.1.4.

2.2. Дислокации

2.2.1. Основные типы дислокаций

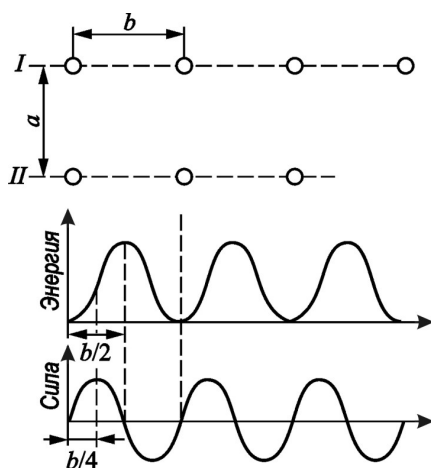


Рис. 2.22. Изменение энергии атомов и силы межатомного взаимодействия плоскостей I и II при смещении одной плоскости относительно другой

Можно считать, что предположение о существовании дислокаций возникло, когда было обнаружено, что пластическая деформация металлов происходит с образованием полос или «пачек» скольжения, когда одна часть образца сдвигается относительно другой. Вначале не удавалось объяснить это явление, пока с открытием кристаллической природы металлов не было установлено, что такого рода скольжение должно представлять собой сдвиг одной части кристалла относительно другой по некоторой кристаллографической плоскости.

Классическую работу в этой области выполнил Я.Л. Френкель, который использовал показанную на рис. 2.22 зависимость между касательным напряжением и смещением сдвига.

Френкель предположил, что в процессе пластического сдвига по рациональной плоскости кристалл проходит через серию эквивалентных состояний с одинаковыми энергиями и с периодом между состояниями, равным b – величине простого вектора трансляции решетки. Малыми граничными эффектами, связанными с образующимися на поверхности в результате сдвига ступеньками, Френкель пренебрегал. Касательное напряжение, которое необходимо приложить к кристаллу, чтобы произвести сдвиг на величину x , пропорционально dE/dx , где E – энергия перемещения на единицу длины в данной плоскости. Френкель предположил, что в первом приближении периодическая зависимость указанной энергии является синусоидальной, т.е.

$$\tau = \tau_{\text{теор}} \sin \frac{2\pi x}{b}. \quad (2.23)$$

Для малых деформаций сдвига x/a , где a — межплоскостное расстояние, выполняется закон Гука

$$\tau = G \frac{x}{a}. \quad (2.24)$$

G – модуль сдвига.

Приравнявая уравнения (2.23) и (2.24) в случае малых деформаций, когда

$$\sin \frac{2\pi x}{b} \approx \frac{2\pi x}{b},$$

для теоретического напряжения сдвига получаем

$$\tau_{\text{теор}} = \frac{Gb}{2\pi a} \approx \frac{G}{5}. \quad (2.25)$$

Экспериментальные значения касательного напряжения, которое требовалось для начала пластического течения в металлах, не превышали $10^{-3}G$, что заметно расходится с полученной величиной. Учитывая это, авторы более поздних работ отмечали, что уравнение (2.25), возможно, завышает величину $\sigma_{\text{теор}}$ по той причине, что согласно различным полуэмпирическим законам межатомного взаимодействия силы притяжения убывают с расстоянием гораздо быстрее, чем синусоидальная сила (см. рис. 2.22). Кроме

того, возможны дополнительные минимумы на кривой $E(x)$, соответствующие двойникованию или другим особым ориентациям.

Маккензи, используя для случая плотноупакованных структур модель центральных сил, нашел, что напряжение $\tau_{\text{теор}}$ может быть уменьшено до величины $G/30$. Эта оценка, вероятно, занижена из-за пренебрежения малыми силами, зависящими от направления, которые также существуют в решетках подобного типа. С другой стороны, термические напряжения уменьшают теоретические значения до величины, меньшей $G/30$, но только вблизи точки плавления. Таким образом, $\tau_{\text{теор}}$ при комнатной температуре должно принимать значения в диапазоне $G/5 > \tau_{\text{теор}} > G/30$, допустим, $G/15$. В *нитевидных* кристаллах, которые близки к совершенным кристаллам, наибольшие значения приведенного касательного напряжения, необходимые для начала пластического течения, составляют $\sim G/15$, что отлично согласуется с приведенными выше оценками.

В то же время выполненные экспериментальные работы на массивных образцах меди и цинка показывают, что пластическая деформация начинается при напряжениях порядка $10^{-9}G$. Следовательно, если не принимать во внимание нитевидные кристаллы, расхождение между $\tau_{\text{теор}}$ и экспериментальными значениями оказывается даже больше того, которое предполагалось сначала.

Краевая и винтовая дислокации. Для объяснения несоответствия между $\tau_{\text{теор}}$ и экспериментальным значением τ Тейлором впервые предложена модель краевой дислокации.

Наиболее простой и наглядный способ введения дислокаций в кристалл – сдвиг. На рис. 2.23 зафиксировано положение, когда сдвиг охватил не всю плоскость скольжения от правой грани до левой, а лишь часть плоскости скольжения. Участок $ABCD$ – участок плоскости скольжения, в котором произошел сдвиг на одно межатомное расстояние, AB – граница участка сдвига, b – вектор сдвига (вектор Бюргерса).

В результате сдвига на одно межатомное расстояние n вертикальных атомных плоскостей, расположенных выше плоскости скольжения, оказываются напротив $(n-1)$ вертикальных атомных плоскостей, расположенных ниже плоскости скольжения (рис. 2.24).

Одна вертикальная атомная плоскость в верхней половине не имеет продолжения в нижней половине кристалла. *Такую неполную атомную плоскость называют экстраплоскостью.* Наиболее существенно то, что в некоторой области непосредственно вблизи края экстраплоскости внутри кристалла решетка сильно искажена. Выше края экстраплоскости межатомные расстояния меньше нормальных, а ниже края – больше. Атом на самой кромке экстраплоскости имеет меньше соседей, чем внутри совершенного кристалла. Таким образом, вдоль края экстраплоскости тянется область с несовершенной решеткой. *Область несовершенства кристалла вокруг края экстраплоскости называется краевой дислокацией.*

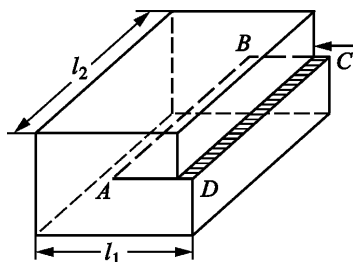


Рис. 2.23. Сдвиг, создавший краевую дислокацию AB . Стрелкой обозначен вектор сдвига

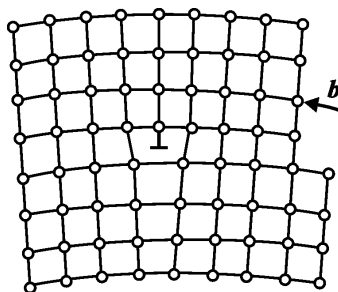


Рис. 2.24. Краевая дислокация в примитивной кубической решетке

В одном измерении область несовершенства такая же, как и длина края экстраплоскости. В плоскости, перпендикулярной краю экстраплоскости, область рассматриваемого несовершенства имеет малые размеры: до десяти атомных диаметров. Можно мысленно представить, что рассматриваемая область несовершенства находится внутри трубы, осью которой является край экстраплоскости. Эта область называется *ядром дислокации*. Истинное положение атомов в ядре дислокации расчетным путем не удалось пока установить, и в металлических кристаллах оно остается неизвестным. Если разрез провести снизу и вставить полуплоскость, то вся картина изменится на обратную. Для обозначения дислокаций общего вида принят символ $\perp$. «Ножка» этого символа направлена в сторону расположения избыточного материала. Принято, что $\perp$ – положительная, а $\top$ – отрицательная дислокация, хотя это чисто условно. Основное, что надо отметить, это то, что линия краевой дислока-

ции перпендикулярна вектору сдвига. Так как вектор сдвига определяется вектором $\mathbf{b}$, то отсюда следует, что $\mathbf{b} \perp \mathbf{t}$, где $\mathbf{t}$ – единичный вектор в направлении линии дислокации.

Теперь сделаем в кристалле надрез по $ABCD$ и произведем сдвиг одной части кристалла вниз на один период решетки (рис. 2.25).

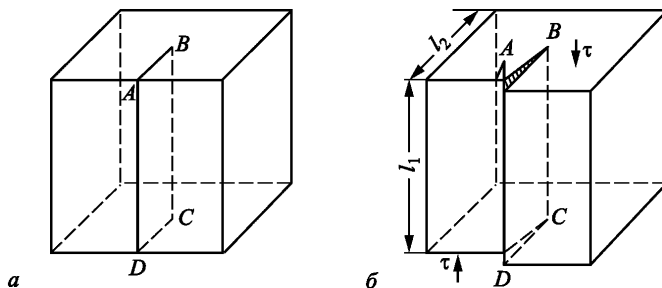


Рис. 2.25. Сдвиг, создавший винтовую дислокацию:

a – кристалл до сдвига (надрезан по $ABCD$), b – кристалл после сдвига;
 $ABCD$ – зона сдвига

Образовавшаяся при таком сдвиге ступенька на верхней грани не проходит через всю ширину кристалла, оканчиваясь в точке B . У переднего края кристалла (вблизи точки A) сдвиг произошел ровно на один период решетки так, что верхняя атомная плоскость справа от точки A сливается в единое целое со второй сверху плоскостью слева от точки A . Так как надрез $ABCD$ дошел только до половины кристалла, то правая часть кристалла не может целиком сдвинуться по отношению к левой на один период решетки. Величина смещения правой части по отношению к левой уменьшается по направлению от точки A к B . Верхняя атомная плоскость оказывается изогнутой. Точно также деформируется вторая, третья и т.д. атомные плоскости. Если до деформации (сдвига) кристалл состоял из параллельных горизонтальных атомных слоев, то после несквозного сдвига по плоскости $ABCD$ он превратился в одну атомную плоскость, закрученную в виде геликоида (винтовой лестницы). Ось BC называется линией *винтовой дислокации*. При обходе вокруг линии винтовой дислокации поднимаемся или опускаемся на один шаг винта, равный межатомному расстоянию. *Правовинтовая* дислокация – это когда линию дислокации от верхнего горизонта к нижнему следует обходить по спирали по часовой стрелке. Если $\mathbf{b} \uparrow \uparrow \mathbf{t}$,

то это – правовинтовая дислокация. *Левовинтовая* дислокация – это когда линию дислокации от верхнего горизонта к нижнему следует обходить по спирали против часовой стрелки. Если $\mathbf{b} \uparrow \downarrow \mathbf{t}$, то дислокация левовинтовая. Правую дислокацию нельзя превратить в левую винтовую дислокацию простым переворачиванием кристалла (рисунка), как это можно сделать для превращения положительной краевой дислокации в отрицательную и наоборот.

Вектор Бюргерса. Будем определять вектор смещения – *вектор Бюргерса* $\mathbf{b}$ по методу, предложенному Франком. Вводимое формально, это определение справедливо для произвольной упругой среды при любом распределении дислокаций, хотя обычно оно применяется для отдельных дислокаций или небольшого числа.

Рассмотрим простую кубическую решетку. На рис. 2.26,*а* показано ее сечение, перпендикулярное к краевой дислокации. На рис. 2.26,*б* изображена исходная идеальная решетка, в которой узлы определяются вектором трансляции $m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$, где $m = 1, 2, 3 \dots$ и $n = 1, 2, 3 \dots$

Кристалл на рис. 2.26,*а* разделен на «хорошую» область, в которой смещения относительно исходной упаковки обусловлены лишь малыми упругими деформациями и тепловыми колебаниями, и «плохую» область вблизи линии дислокации, где смещения велики. Определение вектора $\mathbf{b}$ зависит от выбора направления линии дислокации. Этот выбор произволен. Определим знак дислокации,

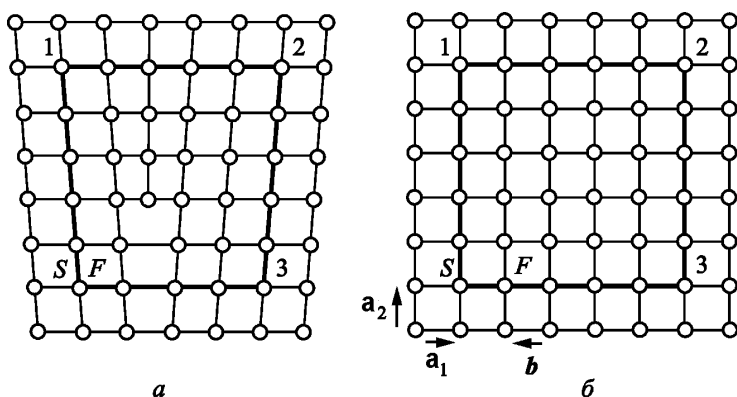


Рис. 2.26. Правовинтовые контуры Бюргерса в реальном кристалле (*а*) и в исходном идеальном кристалле (*б*). Вектор $\mathbf{t}$ направлен за плоскость рисунка

вводя касательный к линии дислокации единичный вектор t и принимая за положительное направление дислокации положительное направление t .

Вектор b определяется способом, показанным на рис. 2.26, где принято, что положительное направление t уходит за плоскость рисунка. Прежде всего, образуем в реальном кристалле замкнутый (по часовой стрелке) контур Бюргерса S -1-2-3- F , который целиком лежит в «хорошем» материале и охватывает дислокацию (см. рис. 2.26,а). Затем построим тот же самый контур в исходной идеальной решетке (рис. 2.26,б). Вектор, который надо провести от конца F к началу S , чтобы замкнуть контур (рис. 2.26,б), называется действительным вектором Бюргерса b . Так как обход контура выбран по правилу правого винта, этот способ определения вектора b называется правилом «конец–начало по правому винту». Отсюда можно дать еще одно определение дислокации: дислокация есть линейный дефект, который разрывает любой контур Бюргерса, охватывающий его ось.

На рис. 2.27 показан более простой метод определения вектора b , который полезен при рассмотрении одиночных дислокаций.

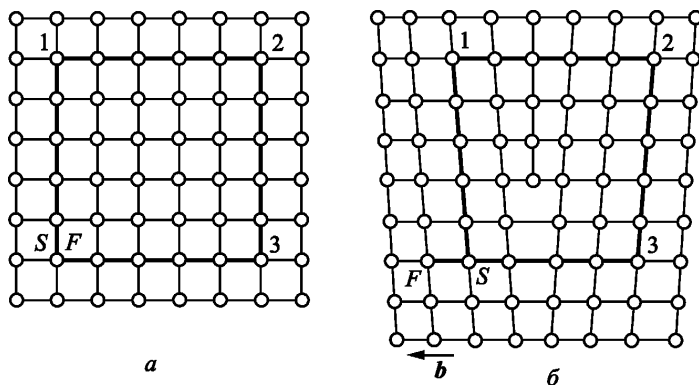


Рис. 2.27. Правовинтовые контуры Бюргерса в исходном идеальном кристалле (а) и в реальном кристалле (б). Вектор t направлен за плоскость рисунка

В реальном кристалле проведем по часовой стрелке контур, который замкнут в идеальном исходном кристалле. Замыкающий вектор SF представляет собой локальный вектор b , который отличается от действительного, так как на первый влияют упругие де-

формации и тепловые колебания. Однако различие между указанными определениями становится малым, если выбрать контур Бюргерса достаточно большим. Заметим, что для согласования приведенных выше определений локальный вектор $\mathbf{b}$ также должен определяться по правилу «начало–конец по правому винту». Эквивалентное определение локального вектора $\mathbf{b}$ дается, как показано на рис. 2.28, интегралом по замкнутому контуру, обходящему по правому винту относительно $\mathbf{t}$, от упругого смещения U вокруг дислокации: $\oint dU = \mathbf{b}$.

В литературе нет согласия относительно выбора знака $\mathbf{b}$. Из приведенных определений прямо следует аксиома: перемена типа линии дислокации путем изменения направления единичного вектора $\mathbf{t}$ изменяет направление вектора $\mathbf{b}$ на противоположное. Эту аксиому легко проверить, направив на рис. 2.28 вектор $\mathbf{t}$ от плоскости рисунка к себе и повторив затем построение контура Бюргерса.

Возвращаясь к сказанному выше, можем теперь более формально определить типы дислокаций через характеризующие их вектор линии дислокации $\mathbf{t}$ и вектор $\mathbf{b}$. Для краевой дислокации $\mathbf{b}\mathbf{t} = 0$, для правой винтовой дислокации $\mathbf{b}\mathbf{t} = \mathbf{b}$, для левой винтовой дислокации $\mathbf{b}\mathbf{t} = -\mathbf{b}$. Если вектор $\mathbf{b}$ не перпендикулярен и не параллелен вектору $\mathbf{t}$, то дислокация является смешанной.

Дислокации с одинаковыми векторами $\mathbf{t}$ и $\mathbf{b}$ ($\mathbf{t}_1 \uparrow \uparrow \mathbf{t}_2$, $\mathbf{b}_1 \uparrow \uparrow \mathbf{b}_2$) называются одноименными. Одноименными дислокациями являются и дислокации с векторами $\mathbf{t}_1 \uparrow \downarrow \mathbf{t}_2$, $\mathbf{b}_1 = -\mathbf{b}_2$.

Два контура Бюргерса, построенные вокруг дислокации, называются эквивалентными, если их можно совместить друг с другом посредством деформации или трансляции таким образом, что в процессе совмещения они не будут пересекать областей "плохого" кристалла. Отсюда следует, что эквивалентные контуры характеризуются одним вектором $\mathbf{b}$. При смещении контура Бюргерса вдоль дислокации так, чтобы вектор оставался эквивалентным самому себе, проявляется основное свойство дислокации – вектор $\mathbf{b}$ вдоль

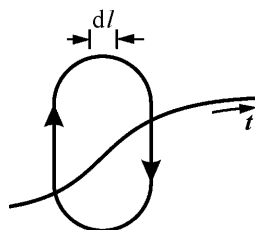


Рис. 2.28. Контур интегрирования для определения смещения

линии дислокации постоянен. Из этого свойства непосредственно следует, что дислокация не обрывается внутри кристалла. Дислокация может выйти на поверхность; замкнуться сама на себя, образуя петлю; разветвиться в узле на две дислокации. Необходимо отметить еще одно свойство дислокаций: сумма векторов Бюргерса в узле дислокаций $\sum_i \mathbf{b}_i = 0$.

2.2.2. Движение дислокаций

Движение дислокации может осуществляться консервативным и неконсервативным путями. Консервативное движение дислокации – скольжение – не сопровождается переносом массы вещества, неконсервативное движение – переползание – обусловлено переносом вещества.

Скольжение краевой дислокации. Давно установлено, что изменение формы кристалла при пластической деформации легко объяснить сдвиговым процессом. По аналогии со сдвигом карт или монет в стопке, когда направление смещения каждой карты или монеты по отношению к соседней вызывает изменение формы и размеров всей колоды или стопки, проходит направленное скольжение одних тонких слоев кристалла по отношению к другим. Это скольжение отчетливо проявляется на полированной поверхности кристалла в виде линий сдвига.

В додислокационной теории скольжение представлялось в виде одновременного смещения всех атомов одного слоя по отношению к атомам соседнего слоя. Как показано, расчетное значение критического скалывающего напряжения для пластической деформации с одновременным смещением всех атомов одного слоя относительно другого слоя значительно превышают экспериментально определенные значения, т.е. аналогия со сдвигом карт в колоде удовлетворительно объясняет лишь результат пластической деформации, а атомный механизм «сдвига» более сложен.

Рассмотрим механизм скольжения краевой дислокации – перемещение дислокации по направлению вектора $\mathbf{b}$. В этом случае плоскость, определяемая двумя взаимно перпендикулярными векторами $\mathbf{b}$ и $\mathbf{t}$, является единственной и называется *плоскостью скольжения*. В процессе скольжения краевая дислокация плоскость

скольжения менять не может. На рис. 2.29,б в исходном состоянии положение атомов обозначено светлыми кружками, а в конечном – черными (рис. 2.29).

Чтобы дислокация из исходного положения 1 переместилась в соседнее положение 14, не нужно сдвигать всю верхнюю половину кристалла на одно межатомное расстояние. Достаточно, чтобы произошли следующие перемещения атомов: атом 1 в положение 2, 3 – в 4, 5 – в 6, 7 – в 8, 9 – в 10, 11 – в 12, 13 – в 14, 15 – в 16, 17 – в 18. Аналогично смещаются атомы во всех плоскостях, параллельных плоскости рисунка. Только одна плоскость 7–17 разрывается на две части. Ее нижняя часть объединяется с экстраплоскостью в целую плоскость 8–6, а верхняя превращается в экстраплоскость 14–18. Под действием касательных напряжений дислокация перемещается в плоскости скольжения путем указанных выше перемещений атомов.

Скольжение дислокации не обусловлено диффузионными перемещениями атомов и может происходить, в принципе, при каких угодно низких температурах.

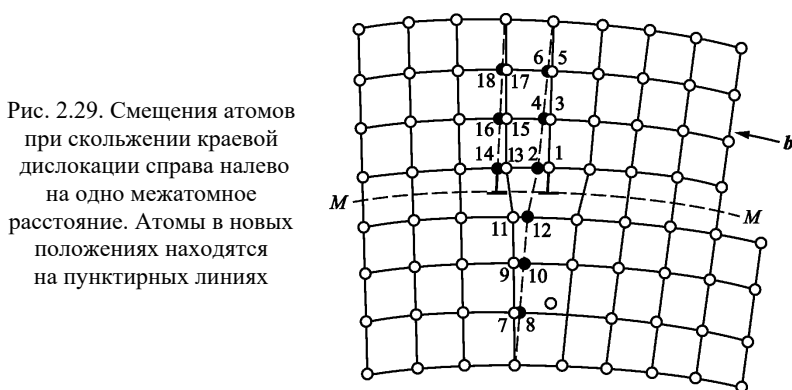


Рис. 2.29. Смещения атомов при скольжении краевой дислокации справа налево на одно межатомное расстояние. Атомы в новых положениях находятся на пунктирных линиях

Рассмотрим теперь силу, которая препятствует скольжению дислокации. Напряжения, приложенные к кристаллу, вызывают, как видно ниже, появление сил, действующих на линию дислокации и вынуждающих ее к скольжению. Сила скольжения F параллельна плоскости скольжения P и перпендикулярна линии дислокации (рис. 2.30). Сила F , действующая на дислокацию, как показано ниже при выводе формулы Пича–Келлера, равна скалярному

произведению касательного напряжения τ_{Π} (τ_{Π} – напряжение Пайерлса), действующего в плоскости скольжения и обусловленного приложенными напряжениями, на b : $F = \tau_{\Pi} b$. Эта формула соответствует экспериментальному закону Шмида для пластической деформации.

На рис. 2.30 представлена схема скольжения дислокации, параллельной плотно упакованному ряду в простой кубической решетке и расположенной перпендикулярно плоскости чертежа. Чтобы произошло скольжение от положения, показанного на рис. 2.30,а, в идентичное положение, показанное на рис. 2.30,в, линия дислокации должна пройти через промежуточные положения, показанные на рис. 2.30,б. В общем случае эти конфигурации характеризуются почти одинаковой энергией, так как они отличаются друг от друга только в области «плохого» кристалла в центре линии дислокации. В положениях с минимальной энергией линия дислокации будет находиться в устойчивом положении.

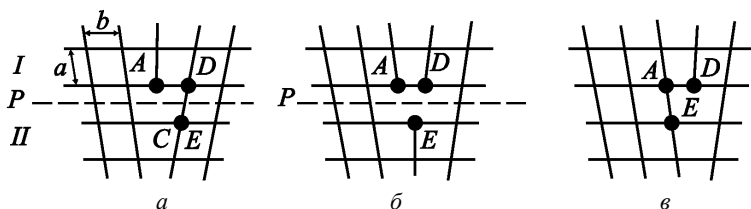


Рис. 2.30. Движение дислокации путем скольжения

Для того чтобы дислокация прошла через положение с максимальной энергией, необходима дополнительная энергия, получаемая за счет действия на дислокацию достаточной по величине силы. Очевидно, что вызывающее эту силу соответствующее касательное напряжение τ_{Π} , которое действует в плоскости скольжения, зависит от того, в какой плоскости происходит скольжение. В случае плоскости плотной упаковки (b мало) межатомные силы малы и мало изменяются при переходе дислокации из положения 1 в положение 2. Поэтому энергия активации и напряжение невелики, но они оказываются большими в случае неплотно упакованных плоскостей скольжения (b велико).

Более точно этот результат можно получить, рассматривая области I и II как сплошную среду, описываемую классической теорией

упругости. Взаимодействие атомов через разделяющую эти области плоскость скольжения учитывали в виде синусоидальной функции их относительных смещений – $\sigma = \frac{Gb}{2\pi a} \sin \frac{2\pi x}{b}$. При таких

допущениях оценены энергия активации E_d на единицу длины линии дислокации и *критическое напряжение сдвига* (*напряжение*

Пайерлса) $\tau_{\text{П}}$, которые изменяются экспоненциально с $\frac{a}{b}$:

$$E_d \approx \frac{Gb^2}{2\pi k} \exp\left(-\frac{2\pi a}{kb}\right), \quad \tau_{\text{П}} = \frac{2G}{k} \exp\left(-\frac{2\pi a}{kb}\right), \quad (2.26)$$

где k равно 1 для винтовой и $(1 - \nu)$ для краевой дислокации, ν – коэффициент Пуассона.

Напряжение $\tau_{\text{П}}$, найденное таким образом, определенно меньше, чем теоретический предел упругости для плотно упакованных плоскостей. Например, в случае ГЦК структуры для наиболее плот-

но упакованной плоскости $\{111\}$ с $a = b\sqrt{\frac{2}{3}}$ получим $\tau_{\text{П}} = 10^{-3}G$.

Конечно, эта модель, предложенная Пайерлсом и Набарро, является приближенной. Поэтому выражения, полученные выше, могут дать только порядок величины и то лишь для достаточно простых решеток.

Надежные оценки можно получить только после детального изучения атомной структуры в области «плохого» кристалла и изменения энергии в процессе скольжения. Эта задача чрезвычайно трудна и несколько упрощается лишь в простых случаях чисто вандер-ваальсовских (в инертных газах), ионных и, возможно, ковалентных связей. Она была решена приближенным методом только для ионных кристаллов; напряжение оказалось примерно в 10 раз больше, чем соответствующее формуле (2.26)

Напряжения Пайерлса, вероятно, малы для дислокаций с малыми векторами Бюргерса, т.е. вдоль плотно упакованных рядов в элементарных решетках, если искаженные связи в «плохом» кристалле носят главным образом металлический или мультипольный характер. Дело в том, что связи такого типа не являются направленными и, следовательно, должны сравнительно мало меняться при переходе от одной из конфигураций атомов к другой

(см. рис. 2.30). Во всех других случаях – как в элементарных решетках, где рассматриваемые связи имеют ионный или ковалентный характер, так и в более сложных структурах, – напряжения Пайерлса могут быть выше.

В ионных кристаллах напряжения Пайерлса возникают вследствие взаимодействия ионов одного знака, проходящих один мимо другого при скольжении. Это может привести к значительному увеличению энергии кулоновского взаимодействия, по крайней мере, для плоскостей скольжения, в которых ионы противоположных знаков не компенсируют своих зарядов на очень малом расстоянии. Точно так же ковалентные связи, будучи направленными, должны предпочтительно устанавливаться лишь в некоторых конфигурациях из встречающихся при скольжении. Для перехода же через другие конфигурации требуется разрыв некоторых связей.

Наконец, в сложных структурах вдоль плоскости скольжения имеется обычно более одного атома на элементарную ячейку. В таких условиях скольжение часто затруднено так же, как скольжение в элементарных решетках по неплотно упакованным плоскостям.

В соответствии с этими теоретическими предположениями чистые кристаллические вещества можно разделить на три класса.

1. Кристаллы, в которых скольжение происходит легко при всех температурах: «обычные» металлы и металлические сплавы (например, Na, Cu, Al...), слоистые структуры вдоль плоскостей их слоев (например, графит).

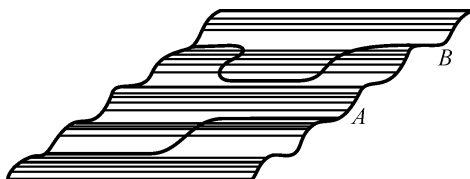
2. Кристаллы, в которых скольжение происходит легко при комнатной температуре и выше, но при очень низких температурах становится более трудным: ОЦК переходные металлы с заметной долей ковалентной связи (например, Cr) и ионные кристаллы.

3. Кристаллы, в которых скольжение происходит только при высоких температурах: ковалентные структуры (например, алмаз); слоистые структуры – поперек слоев; сложные структуры (интерметаллидные фазы и т.п.).

Теория предсказывает, что в кристалле, свободном от других дефектов, дислокация может скользить и при напряжениях меньше напряжения Пайерлса. Потенциальная энергия дислокации является периодической функцией ее положения в решетке. Минимальные значения потенциальной энергии (канавки потенциальной ре-

льефа) соответствуют положениям дислокации вдоль направлений плотнейшей упаковки. Для перемещения дислокации из одной канавки в соседнюю требуется преодолеть потенциальный барьер, приложив напряжения Пайерлса.

Рис. 2.31. Рельеф поверхности потенциальной энергии дислокации, обусловленной действием силы



Иная картина предполагается в случае, когда одна дислокация расположена в соседних канавках *потенциального рельефа*, т.е. имеет *перегибы* (рис. 2.31). Движение перегиба вдоль линии дислокации может привести к последовательному (участок за участком) переходу всей дислокации в соседнее положение с минимумом энергии. Напряжение, требуемое для движения перегиба параллельно направлению плотнейшей упаковки, очень мало (меньше напряжения Пайерлса). «Выбрасывание» полупетли в соседнюю канавку (образование двойного перегиба) происходит под действием термической активации, а дальнейшее расхождение перегибов в разные стороны – под действием очень малых приложенных напряжений.

Скорость скольжения дислокации v , движущейся вследствие образования двойных перегибов, зависит от частоты и, соответственно, энергии образования этих перегибов $E_{\text{пг}}$:

$$v = A \exp\left(-\frac{E_{\text{пг}}}{kT}\right), \quad (2.27)$$

где k – постоянная Больцмана.

Таким образом, основная идея теории дислокации – представление о *неодновременности* протекания акта скольжения распространяется и на перемещение самой линии дислокации.

Итак, скольжение начинается при достижении приведенным напряжением сдвига критического значения, и деформация скольжения происходит в направлении наиболее плотных упаковок атомов по плотноупакованным плоскостям, по так называемым системам скольжения (см. п. 1.6.1).

Переползание краевой дислокации. Рассмотрим случай, когда дислокация движется перпендикулярно плоскости скольжения. Если обратиться к рис. 2.24, то это означает «прораствание» или «растворение» экстраплоскости.

Механизм такого перемещения, называемого переползанием, принципиально отличен от механизма скольжения. Для перемещения положительной краевой дислокации из своей плоскости скольжения в вышестоящую соседнюю плоскость необходимо, чтобы цепочка атомов на самой кромке экстраплоскости отделилась и ушла вглубь кристалла. Такое растворение кромки экстраплоскости (положительное переползание) является *диффузионным* процессом. Возможны два варианта:

- 1) при подходе вакансий к краевой дислокации атомы с кромки экстраплоскости перемещаются в соседние вакантные места;
- 2) атомы с кромки переходят в межузлия и диффундируют от дислокации.

Первый вариант более вероятен, если учесть, что в металле легче появляется избыточная концентрация вакансий, а энергия образования межузельных атомов относительно велика. Перемещение положительной краевой дислокации вниз в соседнюю плоскость скольжения означает, что к краю экстраплоскости присоединился один атомный ряд. Такая достройка атомной экстраплоскости (отрицательное переползание) может осуществляться также двумя путями:

- 1) присоединением межузельных атомов, диффундирующих к дислокациям;
- 2) присоединением соседних атомов, находящихся в регулярных положениях, с одновременным образованием вакансий, которые затем мигрируют вглубь кристалла. Этот вариант маловероятен.

Таким образом, перемещение краевой дислокации по нормали к своей плоскости скольжения осуществляется путем диффузионного перемещения атомов.

В отличие от скольжения (консервативного движения), не связанного с переносом массы, переползание (неконсервативное движение) происходит путем переноса массы. Диффузия является термически активируемым процессом, следовательно, переползание также термически активируемый процесс, скорость которого сильно зависит от температуры. В действительности перенос массы к

кромке экстраплоскости или от нее происходит путем миграции отдельных вакансий или межузельных атомов или небольших их комплексов, и дислокация переползает в новую плоскость скольжения не одновременно по всей длине, а по частям с образованием *порогов* на дислокации (рис. 2.32).

Такой процесс образования порогов – термически активируемый. В условиях термодинамического равновесия при данной температуре T число порогов на единице длины дислокации

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{п}}}{kT}\right),$$

где $E_{\text{п}}$ – энергия образования порога (~ 1 эВ для порога высотой в одно межузельное расстояние); n_0 – число атомов на единице длины дислокации.

Переползание дислокации состоит в зарождении порогов и движении их вдоль линии дислокации. В этом случае энергия активации переползания дислокации $E = E_{\text{п}} + E^m$, где E^m – энергия активации перемещения точечного дефекта.

Когда, например, к образовавшемуся порогу присоединяется вакансия, порог смещается вдоль кромки экстраплоскости.

Если на дислокации уже имеется большое число порогов, например, в результате пересечения с другими дислокациями, то

$$E = E^m.$$

Приведем общее описание переползания дислокации.

Рассмотрим два соседних атома P и Q в узлах решетки и плоскость, которую *замечает* дислокация при своем движении (рис. 2.33).

Рис. 2.33. Схема движения дислокации: a – дислокация DD' , движущаяся в направлении стрелки d и проходящая между атомами P и Q ; b – к определению знака вектора Бюргерса

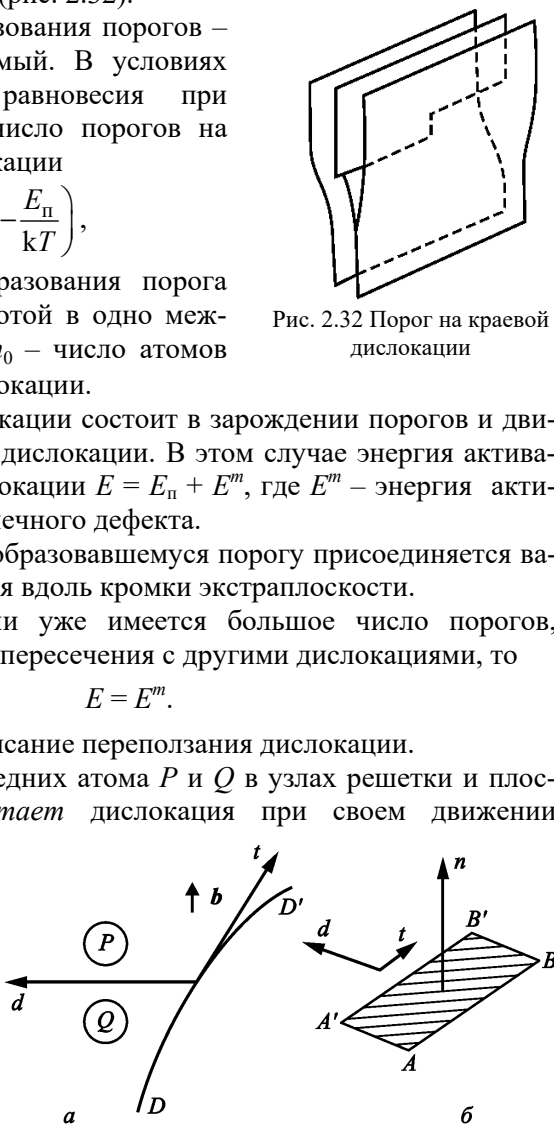


Рис. 2.32 Порог на краевой дислокации

Допустим, что дислокация проходит между P и Q . При таком движении атомы P и Q смещаются относительно друг друга на величину $\mathbf{b}$. При определении знака относительного смещения надо проявить осторожность. Определим положительное направление QP через векторное произведение $\mathbf{t} \times \mathbf{d}$, иначе говоря, направления $\mathbf{t}$, $\mathbf{d}$ и QP связаны между собой как правая тройка осей координат x , y , z . Здесь $\mathbf{t}$ – вектор, параллельный линии дислокации, которым пользуются при определении вектора Бюргерса, $\mathbf{d}$ – вектор, соответствующий направлению движения дислокации. Если принять эти определения, то смещение атома P на положительной стороне по отношению к атому Q на отрицательной стороне равняется $+\mathbf{b}$, если дислокация, как показано на рис. 2.33,а, проходит между P и Q . Этим результатом воспользуемся, чтобы изучить относительное смещение материала по обе стороны от поверхности, которую замечает дислокация при своем движении.

Допустим, что сегмент линии дислокации AB передвигается в положение $A'B'$, замечая плоскую поверхность с единичной нормалью $\mathbf{n}$. Согласно только что принятому определению, знак $\mathbf{n}$ обусловливается знаком векторного произведения $\mathbf{t} \times \mathbf{d}$. Атомы над площадкой $ABB'A'$ смещаются на $\mathbf{b}$ по отношению к атомам, находящимся под ней. Если скалярное произведение $\mathbf{bn}$ положительно, то атомы над плоскостью отодвигаются от атомов под плоскостью, в результате чего образуется пора, объем которой равен $\mathbf{bn}$ на единицу площади, замечаемой дислокацией.

Если $\mathbf{bn} < 0$, то для движения дислокации требуется перенос избыточного материала объемом $\mathbf{bn}$ на единицу площади. Следовательно, если $\mathbf{bn} \neq 0$, движение дислокации сопровождается диффузией, в результате которой при $\mathbf{bn} > 0$ атомы подходят, или же при $\mathbf{bn} < 0$ – избыточные атомы уходят.

Переползание дислокации может протекать быстро, если работа, производимая при ее перемещении, по крайней мере, равна энергии, затрачиваемой на создание пустоты или дополнительного слоя материала. Поскольку эта энергия велика, смещение подобного типа возможно только в особых условиях.

Если дислокационная линия L (рис. 2.34), переполюющаяся в направлении, перпендикулярном ее плоскости скольжения P , замечает площадь dS , то дислокация оставляет за собой пустоту (или

дополнительный слой материала) объемом $dV = dS \cdot b \cdot \sin \varphi$, где φ – угол между L и вектором b .

Далее, если $V = a^3$ – объем атома, то несовершенство кристалла, образующееся при переползании, можно рассматривать как совокупность точечных дефектов – вакансий или межузельных атомов, число которых, при условии $a \approx b$,

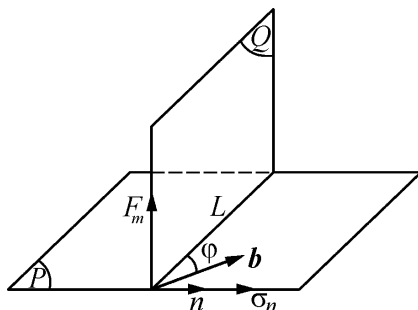


Рис. 2.34. Схема переползания дислокации

$$dN = \frac{dV}{b^3} = \frac{dS}{b^2} \sin \varphi.$$

Атомная концентрация дефектов в плоскости переползания Q , равная $c = b^2 dN/dS = \sin \varphi$, непрерывно уменьшается при переходе от краевой дислокации $\varphi = \frac{\pi}{2}$, когда образуется сплошной слой де-

фектов, к винтовой ($\varphi = 0$), когда дислокация скользит, не создавая никаких дефектов. Сила F (действующая на единицу длины дислокационной линии), необходимая для осуществления переползания, равна:

$$F = \frac{E^F dN}{dS} = \frac{E^F}{b^2} \sin \varphi, \quad (2.28)$$

где E^F – энергия образования точечного дефекта.

Ту же формулу можно получить, рассматривая дислокацию как последовательность краевых и винтовых отрезков атомной длины (для смешанной дислокации). Переползанию препятствуют только краевые части, длина которых пропорциональна $\sin \varphi$.

Для дислокаций, не являющихся почти винтовыми, т.е. в случаях, когда φ заметно отличается от нуля, сила F значительна и по порядку величины близка к теоретическому пределу упругости. Исходя из анализа полученного выражения, можно выявить условия, способствующие переползанию дислокации.

Рассмотрим случай пересыщения вакансиями и межузельными атомами. В присутствии дислокационной линии L , находящейся

под действием силы F , энергия образования дефектов E^F в плоскости Q уменьшается на $FdS/dN = Fb^2/\sin\phi$. Равновесная концентрация дефектов в присутствии такой дислокации будет, согласно сказанному выше:

$$C \approx \exp\left(-\frac{E^F(Fb^2/\sin\phi)}{kT}\right) = C_0 \exp\left(\frac{Fb^2}{kT \sin\phi}\right), \quad (2.29)$$

где C_0 – равновесная концентрация дефектов в совершенном кристалле.

Ближним взаимодействием между дефектом и дислокацией здесь пренебрегают. При учете этого взаимодействия несколько изменится E^F и, следовательно, C_0 вблизи дислокации, но выражение останется прежним.

Если концентрация дефектов C отличается от равновесной величины для данной температуры, перенасыщение или не насыщение действует на дислокацию как сила F_S , нормальная к плоскости скольжения и определяемая из того же соотношения:

$$F_S = \frac{kT \sin\phi}{b^2} \ln \frac{C}{C_0}. \quad (2.30)$$

Разумеется, в это выражение входит только концентрация C на пути дислокации, т.е. в плоскости Q . Таким образом, слой пор, остающийся за переползающей дислокацией, соответствует $C = 1$. Тогда $F_m = F_S$, где

$$F_m = \frac{E_F dN}{dS} = \frac{E_F}{b^2} \sin\phi \quad \text{и} \quad F_S = \frac{kT \sin\phi}{b^2} \ln \frac{1}{C_0}. \quad (2.31)$$

Если снять приложенные напряжения, то линия L должна двигаться в обратном направлении так, чтобы пора или избыточный материал снова исчезли.

Обычно концентрация C значительно меньше, чем в рассмотренном предельном случае, а поэтому соответствующая сила F_S меньше F_m и сама по себе недостаточна, чтобы сместить дислокацию, тем не менее, может играть важную роль. Например, закалка при температурах от T_1 до T_2 создает пересыщение

$$\frac{C_1}{C_2} = \exp\left[-\frac{E^F}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (2.32)$$

и силу

$$F_S = \frac{\sin \varphi}{b^2} E^F \frac{T_1 - T_2}{T_1} = F \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (2.33)$$

которая может составлять значительную долю от F .

Холодная деформация создает концентрацию вакансий и межузельных атомов того же порядка, что и нагрев до температур близких к точке плавления. Таким образом, в результате пластической деформации можно получить силу F_S того же порядка, что и после закалки. Тогда, чтобы вызвать переползание дислокации, достаточно приложить напряжения много меньше, чем в отсутствие пересыщения.

Движение винтовой дислокации. Винтовая дислокация в отличие от краевой перемещается по механизму скольжения по направлению перпендикулярно вектору Бюргерса. Схема механизма перемещения винтовой дислокации на атомном уровне показана на рис. 2.35, где изображено расположение атомов в двух вертикальных плоскостях, проходящих непосредственно по обе стороны от плоскости сдвига $ABCD$. Если смотреть на них со стороны правой грани кристалла то черные кружки обозначают атомы на вертикальной плоскости слева от плоскости сдвига, а светлые кружки – атомы на вертикальной плоскости справа от плоскости сдвига. Заштрихована образовавшаяся при сдвиге ступенька на верхней грани кристалла.

Плоскость скольжения $ABCD$ совпадает с плоскостью чертежа; атомы, обозначенные черными кружками, находятся под плоскостью чертежа, а обозначенные светлыми кружками – над ней. Стрелка, направленная сверху вниз, обозначает сдвигающие напряжения, приложенные к той части кристалла, которая находится над плоскостью чертежа, т.е. правее плоскости $ABCD$ (см. рис. 2.25).

Стрелка, направленная снизу вверх, обозначает сдвигающие напряжения, приложенные к той части кристалла, которая находится под плоскостью чертежа на рис. 2.35, т.е. левее плоскости $ABCD$ на рис. 2.25.

Правее линии BC (см. рис. 2.35), между атомными рядами 7 и 14, положения белых, и черных кружков совпадают, т.е. соответствующие атомы находятся на одном горизонте. Та же картина наблюдается на некотором расстоянии слева от линии BC , между

атомными рядами 1 и 5. Вокруг же линии BC , между атомными рядами 5 и 7, атомы, обозначенные черными и белыми кружками, т.е. находящиеся под плоскостью чертежа и над ней, образуют винтовую поверхность.

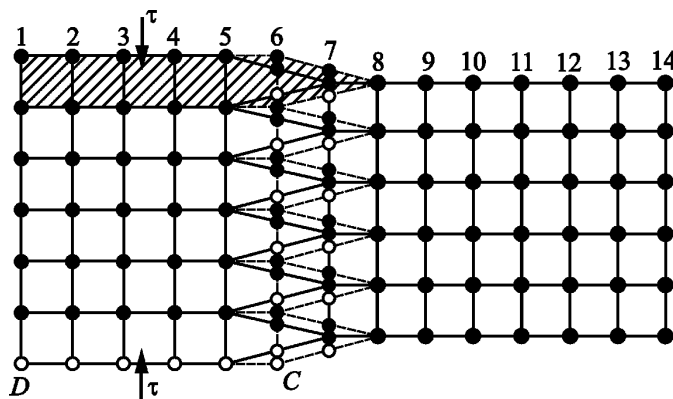


Рис. 2.35. Смещения атомов при скольжении винтовой дислокации слева направо на одно межатомное расстояние

Следует подчеркнуть, что это только схематическая модель расположения атомов в ядре дислокации, позволяющая рассматривать некоторые процессы, протекающие в кристаллах. Точное расположение атомов в ядре дислокации неизвестно, хотя в последнее время появляются работы, как правило, расчетного характера с применением компьютерного моделирования, посвященные этому вопросу.

Пунктирные линии на рис. 2.35 соединяют атомы после перемещения (скольжения) винтовой дислокации на один период решетки вправо. Если в исходном положении область несовершенства находилась между атомными рядами 5 и 7, то после смещения на один период решетки вправо эта область находится между рядами 6 и 8. Атомы над плоскостью чертежа (белые кружки) под действием сдвигающих напряжений, обозначенных верхней стрелкой, смещаются вниз. Атомы под плоскостью чертежа (черные кружки) под действием сдвигающих напряжений, обозначенных нижней стрелкой, смещаются вверх.

Необходимо обратить внимание на три важных обстоятельства. Во-первых, дислокация перемещается на один период решетки

вправо в результате передвижений атомов только внутри области несовершенства; атомы вне области несовершенства остаются на своих местах. Во-вторых, дислокация перемещается на один период решетки вследствие передвижения атомов внутри ядра дислокации всего лишь на доли периода решетки. В этом отношении скольжение винтовой дислокации аналогично скольжению краевой дислокации. В-третьих, в области ядра винтовой дислокации атомы смещаются в направлении действующих на них сил (вниз и вверх на рис. 2.35), а сама дислокация перемещается перпендикулярно этому направлению. Последнее также отличает винтовую дислокацию от краевой.

Перемещение винтовой дислокации увеличило площадь ступеньки и площадь *зоны сдвига*. При продвижении винтовой дислокации слева направо область сдвига постепенно распространяется на всю ширину кристалла. На рис. 2.36 показан сдвиг на одно межатомное расстояние при пробеге правой винтовой дислокации через весь кристалл.

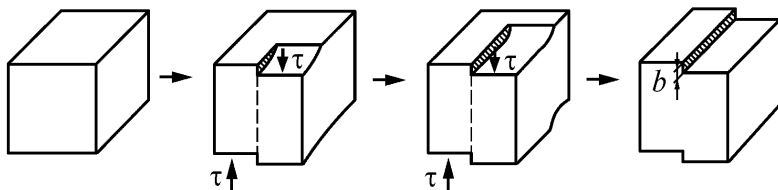


Рис. 2.36. Схема сдвига правой части кристалла относительно левой на одно межатомное расстояние при пробеге винтовой дислокации от передней грани до задней

Под действием одинаковых сдвигающих напряжений винтовые дислокации разного знака скользят в прямо противоположных направлениях (рис. 2.37,а). Винтовая дислокация не характеризуется однозначно плоскостью сдвига. Действительно, винтовая дислокация обладает цилиндрической симметрией. Плоскостью сдвига может быть любая вертикальная плоскость, проходящая через линию *BC* (см. рис. 2.35). Соответственно схема перемещений атомов на рис. 2.37, обеспечивающих скольжение винтовой дислокации, также справедлива для любых плоскостей, проходящих через линию *BC* (см. рис. 2.35).

В отличие от краевой винтовая дислокация может переходить из одной плоскости скольжения в другую без переноса массы. Если на пути движения винтовой дислокации в плоскости P (рис. 2.37, *б*) встречается какой-то барьер, то дислокация начинает скользить в другой атомной плоскости R , находящейся под углом к первоначальной плоскости скольжения P . Этот процесс называют *поперечным скольжением*.

Пройдя некоторый путь в плоскости поперечного скольжения и удалившись от барьера, винтовая дислокация может перейти в атомную плоскость S , параллельную первоначальной плоскости скольжения P . Этот процесс называют *двойным поперечным скольжением*. Многократное его повторение называют *множественным поперечным скольжением*.

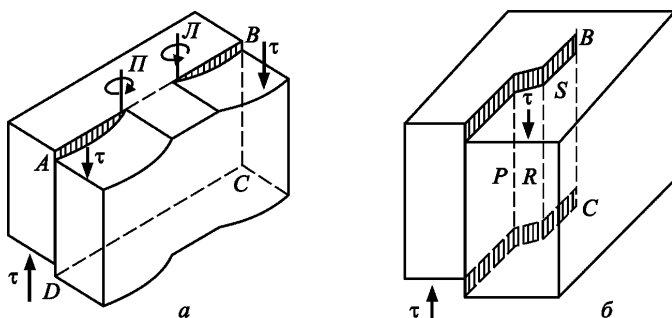


Рис. 2.37. Скольжение винтовых дислокаций разного знака (*а*) и двойное поперечное скольжение винтовой дислокации (*б*)

Смешанные дислокации и их движение. Дислокации, вектор Бюргерса которых не параллелен и не перпендикулярен линии дислокации, являются *смешанными*. Пример смешанной дислокации представлен на рис. 2.38.

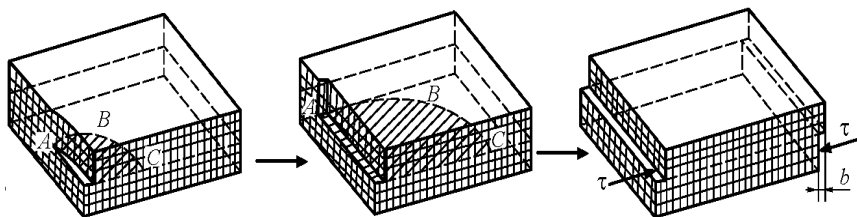


Рис. 2.38. Схематическое изображение последовательных этапов скольжения смешанной дислокации (ABC)

Здесь кривая AC является линией смешанной дислокации, ограничивающей внутри кристалла зону сдвига ABC . В общем случае дислокацию можно ввести как границу раздела между двумя частями кристалла, где уже произошел и где еще не произошел сдвиг. Заштрихована ступенька, образовавшаяся на передней грани кристалла при сдвиге верхней его части относительно нижней по площади ABC . Под действием приложенных касательных напряжений зона сдвига, заштрихованная на рис. 2.38, расширяется.

Участок дислокации с чисто краевой ориентацией вблизи точки C (вектор Бюргерса перпендикулярен линии дислокации) скользит в направлении приложенной силы, а участок с чисто винтовой ориентацией вблизи точки A – перпендикулярно этому направлению. Когда вся линия смешанной дислокации выйдет на внешние грани, верхняя часть кристалла окажется сдвинутой относительно нижней в направлении действующих касательных напряжений на один период решетки. Ясно, что в общем случае отдельные участки смешанной дислокации выходят на поверхность кристалла неодновременно.

Как видно, выход любой дислокации на поверхность кристалла приводит к сдвигу одной части кристалла относительно другой на величину вектора Бюргерса данной дислокации.

Пластическая деформация как движение дислокаций. Возьмем кубический кристалл (рис. 2.39,*а*) и сдвинем его верхнюю половину по плоскости AA на величину вектора сдвига b (рис. 2.39,*б*).

При этом длина образца увеличивается: $L' = L + \Delta L$, где $\Delta L = b$. Из исходного состояния в состояние, показанное на рис. 2.39,*б*, можно перейти двумя способами:

1) сдвинув одновременно всю верхнюю часть кристалла относительно нижней (для этого надо приложить скалывающее напряжение, равное теоретической прочности);

2) образовав на плоскости AA краевую дислокацию с вектором b (рис. 2.39,*в*) и продвинув ее с левого края кристалла на правый (рис. 2.39,*г*).

И в том, и в другом случае удлинение кристалла одинаково: $L' = L + b$. Видно, что постепенное перемещение дислокации с вектором b по какой-либо плоскости эквивалентно одновременному

сдвигу одной части кристалла относительно другой на b вдоль плоскости скольжения дислокации.

Пластическая деформация при таком перемещении одной дислокации

$$\varepsilon_{\Pi}^{(1)} \approx \frac{b}{L},$$

а при перемещении n дислокаций

$$\varepsilon_{\Pi}^{(n)} \approx n \frac{b}{L}.$$

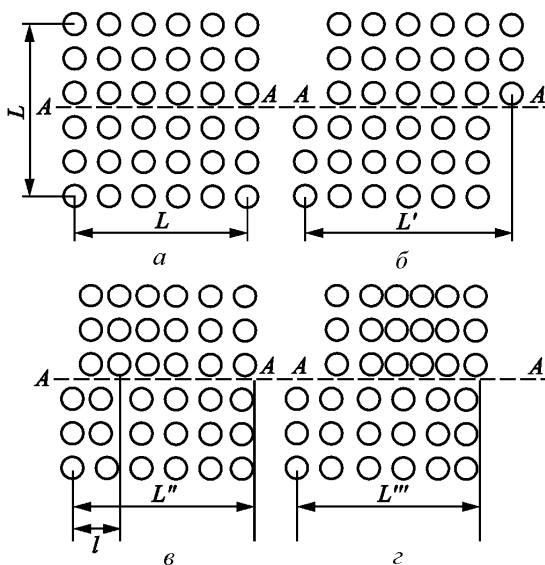


Рис. 2.39. Схема пластической деформации кристалла:

- a – исходный образец; $б$ – сдвинутый по плоскости AA на постоянную решетки;
- $в$ – образование краевой дислокации с вектором b ;
- $г$ – движение дислокации по плоскости AA

При движении по плоскости AA дислокация может пройти путь $l < L$ и затормозиться на каком-либо препятствии (см. рис. 2.39,г). Величина l в таком случае называется длиной пробега дислокации, а сдвиг – незавершенным. Отметим, что само представление о дислокациях возникло в связи с наблюдением незавершенных сдвигов в кристаллах. Термин «дислокация» взят из геологии, где так назы-

вались незавершенные сдвиги горных пород. В теории упругости показано, что при этом удлинение образца

$$\Delta L = L'' - L = b \frac{l}{L}.$$

Аналогично при перемещении n дислокаций на l

$$\epsilon_{\pi} = bl \frac{n}{L^2} = \rho_{\pi} bl, \quad (2.34)$$

где $\rho_{\pi} = n/L^2$ – плотность подвижных дислокаций, аналогичная полному числу дислокационных трубок, пересекающих 1 см^2 поверхности кристалла.

Данное выражение (2.34) играет большую роль в теории дислокаций, связывая плотность подвижных дислокаций ρ_{π} , их вектор Бюргерса $\mathbf{b}$, длину свободного пробега l и производимую ими пластическую деформацию ϵ_{π} .

Продифференцировав данное выражение по времени, получаем выражение для скорости пластической деформации $\dot{\epsilon}_{\pi}$:

$$\dot{\epsilon}_{\pi} = \rho_{\pi} b v + \dot{\rho}_{\pi} b l, \quad (2.35)$$

где v – скорость дислокаций, зависящая от напряжения, $\dot{\rho}_{\pi}$ – изменение плотности подвижных дислокаций со временем.

Если напряжения в процессе пластической деформации невелики, то обычно $\dot{\rho}_{\pi}$ мало и вторым членом можно пренебречь, т.е.

$$\dot{\epsilon}_{\pi} = \rho_{\pi} b v.$$

Строго говоря, следует учитывать, что пластическая деформация осуществляется движением дислокаций разных ориентации $\mathbf{t}$ и с разными векторами Бюргерса $\mathbf{b}$, причем они движутся со скоростями разных направлений. О скорости v , с которой дислокация может двигаться в идеальном кристалле, для большинства материалов еще мало данных. Но из-за дисперсии звуковых волн, средняя скорость дислокации, движущейся под действием внешнего приложенного напряжения, по-видимому, не может превышать весьма малой доли средней скорости звука c . Поэтому, вероятно, можно пренебречь релятивистскими эффектами, которые могли бы быть существенными при более высоких скоростях. В кристаллах с не слишком большими силами Пайерлса сопротивление движению

дислокации не должно очень заметно уменьшать предельную скорость.

Конечно, в реальном кристалле, содержащем примеси или другие дислокации, движущиеся дислокации испытывают гораздо большее сопротивление, особенно при перемещениях на значительные расстояния. Непосредственные наблюдения с помощью электронного микроскопа показывают, что дислокации могут двигаться с различной скоростью: от очень малой до довольно большой в зависимости от приложенного к ним напряжения.

Скорость не зависит от длительности импульса и непрерывно увеличивается с ростом напряжения σ . В обоих материалах v изменяется одинаково: очень быстро увеличивается с напряжением σ , начиная со статического предела упругости, сначала как v в большой степени, а затем несколько медленнее. При больших напряжениях рост скорости v замедляется, и она, по-видимому, асимптотически стремится к величине, близкой скорости звука (рис. 2.40).

Эмпирически установлено, что для скоростей 10^{-7} – 10^{-1} см/с в логарифмических координатах *скорость движения дислокации* является функцией приложенного напряжения:

$$v = v_0 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^n, \quad (2.36)$$

где τ_0 – касательное (скалывающее) напряжение, при котором скорость скольжения дислокации $v = 1$ см/с; τ – компонента приложенного скалывающего напряжения в плоскости скольжения; n – константа материала.

Исходя из выведенного выражения $\dot{\epsilon}_n = \rho_n b v$, можно оценить *скорость пластической деформации* $\dot{\epsilon}_n$.

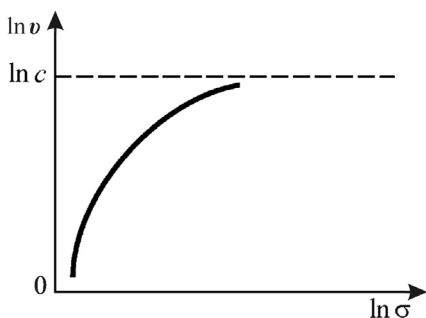


Рис. 2.40. Зависимость скорости движения дислокации v от приложенного напряжения в кристаллах

При больших напряжениях подвижными становятся почти все дислокации $\rho_{\text{п}} = \rho$. Плотность дислокаций может достигать величины $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Положим $c \sim 3 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ (очевидно, что $v \leq c$ – скорости звука). Подставив $\rho = 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $b = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $v = 10^5 \text{ см/с}$, получим: $\dot{\epsilon}_{\text{п}} = 3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Это соответствует удлинению тела вдвое за $\sim 3 \cdot 10^{-9} \text{ с}$. Обычно скорости деформации редко превышают величину $\dot{\epsilon}_{\text{п}} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, можно заключить, что обычной плотности дислокации достаточно, чтобы обеспечить самые быстрые из наблюдающихся пластических деформаций.

2.2.3. Упругие свойства дислокации

Образование дислокации в кристалле характеризуется *искажениями кристаллической решетки*. Искращения, возникающие при образовании дислокации, можно разбить на две области: *ядро дислокации* (для $r < r_0$, r_0 – радиус ядра дислокации), где смещение атомов из положения равновесия порядка межатомных расстояний и не выполняются законы упругости, и область $r > r_0$, характеризующаяся упругими искажениями. Рассмотрим поля деформации и напряжений дислокации, которые описываются законами упругости ($r > r_0$). Там, где это возможно, учитывается вклад ядра дислокации.

Для описания упругих свойств дислокации используются понятия тензора напряжения и деформации (см. п. 1.5; 1.6; 1.12). Тензор напряжений связывает между собой вектор силы, действующий на единицу площади, и ориентацию этой элементарной площадки в напряженном теле. Тензор деформации связывает смещение точки в деформированном теле с положением этой точки.

Тензоры деформаций и напряжений винтовой и краевой дислокаций. По определению, дислокация создает такое поле смещений $U(\mathbf{r})$, что для контура Бюргерса любого радиуса $\oint d\mathbf{U} = \mathbf{b}$

Тогда очевидно, что смещения U с расстоянием r от оси дислокации убывают и для больших r поле смещений можно исследовать с помощью линейной теории упругой среды. Полным описанием по-

ля является тензор деформаций $\epsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right)$, удовлетво-

ряющий основному уравнению теории упругости в перемещениях $(1 - 2\nu)\nabla^2 \mathbf{U} + \nabla(\nabla \mathbf{U}) = 0$ и определению дислокации $\oint d\mathbf{U} = \mathbf{b}$. Из закона Гука для изотропной среды:

$$\sigma_{ij} = 2G\varepsilon_{ij}, \quad \sigma_{ii} = 2G\left(\varepsilon_{ii} + \frac{\nu}{1-2\nu}\varepsilon_{ll}\right), \quad (2.38)$$

где $\varepsilon_{ll} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ – дилатация (относительное изменение объема), ν – коэффициент Пуассона.

Сначала исследуем качественно возможный вид решения (симметрию поля и структуру тензора деформаций) для простейшего случая бесконечной прямолинейной дислокации в неограниченной однородной изотропной упругой среде. На рис. 2.41 представлена схема обозначения компонент напряжения в декартовых (*a*) и цилиндрических (*б*) координатах.

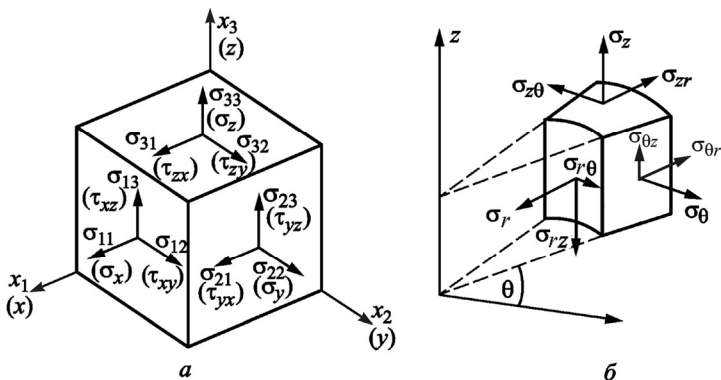


Рис. 2.41. Определение компонент напряжения в декартовых (*a*) и цилиндрических (*б*) координатах

Упругие напряжения вокруг винтовой дислокации можно представить, если рассмотреть деформацию цилиндрического кольца изотропного материала.

Здесь по известным причинам исключаем из рассмотрения ядро дислокации (r_0 – радиус ядра). Рассмотрим винтовую дислокацию *AB* в кристалле (см. рис. 2.25) и сопоставим ее с деформированным цилиндрическим кольцом изотропного материала. Можно видеть, что искажения в обоих случаях подобны (рис. 2.42). В кольце сделан радиальный разрез, параллельный оси *z* (или дислокации в кристалле). Затем поверхности разреза жестко смещены по отношению

друг к другу на расстояние b , равное величине вектора Бюргерса в направлении z . В кольце $(r - r_0)$ образуется однородная деформация сдвига, причем смещение в любой точке будет параллельно дислокации. Из-за реальной симметрии этой конфигурации полное смещение b должно быть одинаковым на круговом пути вокруг дислокации, т.е. при любом r ($r_1 > r > r_0$).

У винтовой дислокации с осью l вдоль оси z одна компонента вектора Бюргерса: $b_z = b$. Поскольку направления b и l совпадают, ось x можно направить произвольно – поле имеет симметрию цилиндра (ось дислокации – ось симметрии бесконечного порядка). Тогда при $b_x = b_y = 0$ смещения по x и y в любой точке поля $U_x = 0$, $U_y = 0$ (иначе по условию $\oint dU_x = 0$ существовали бы точки, где $U_x > 0$ и $U_x < 0$, что нарушает симметрию).

Единственная компонента смещения, отличная от нуля, U_z . Винтовая дислокация характеризуется симметрией переноса относительно оси z , т.е. $\frac{\partial U_i}{\partial z} = 0$ и $\epsilon_{zz} = 0$. Из условия $U_x = 0$, $U_y = 0$ и $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right)$ следует $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 0$. В любой точке r тензор деформации поля винтовой дислокации имеет вид:

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \epsilon_{xz} \\ 0 & 0 & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.39)$$

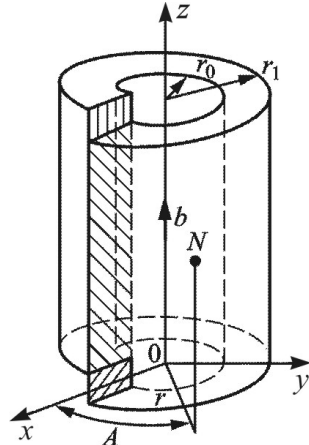


Рис. 2.42. Создание поля упругих искажений, характеризующих винтовую дислокацию

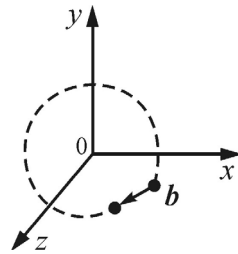


Рис. 2.43. Контур Бюргерса для винтовой дислокации

Поле деформации винтовой дислокации находится непосредственно из определения $\oint dU = b$ (рис. 2.43).

Рассмотрим смещение U_z на окружности $r = \text{const}$. В силу симметрии задачи его изменение $\frac{\partial U_z}{\partial \theta} = 0$ не должно зависеть от выбора начала отсчета θ . Значит $U_z(\theta) \sim \theta$, а из условия $\oint dU_z = b$ следует, что $U_z = \frac{b}{2\pi} \theta$. Поскольку $\theta = \arctg \frac{y}{x}$, в прямоугольных координатах в результате дифференцирования U_z из формулы

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(r) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \\ \text{получим:} \quad \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} &= \left(\frac{b}{4\pi} \right) \left[\frac{x}{(x^2 + y^2)} \right], \\ \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} &= - \left(\frac{b}{4\pi} \right) \left[\frac{y}{(x^2 + y^2)} \right], \\ \tau_{ij} &= 2G \varepsilon_{ij} \\ \tau_{yz} = \tau_{zy} &= \left(\frac{Gb}{2\pi} \right) \left[\frac{x}{(x^2 + y^2)} \right], \\ \tau_{xz} = \tau_{zx} &= - \left(\frac{Gb}{2\pi} \right) \left[\frac{y}{(x^2 + y^2)} \right]. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Еще проще вид σ_{ij} в цилиндрических координатах. Поскольку выбор направления $\mathbf{r}$ безразличен, положим $r = x$, $y = 0$. Тогда из выражения следует, что

$$\tau_{rz} = \tau_{zr} = 0, \quad \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = Gb/2\pi r, \quad (2.41)$$

т.е. существует всего одна пара ненулевых компонент касательных напряжений $\tau_{\theta z}$.

В любой системе координат любые компоненты поля напряжений – линейные функции от напряжений. Поэтому с удалением от оси дислокации все напряжения монотонно убывают как $1/r$.

Поле напряжений краевой дислокации более сложно, чем у винтовой, но его можно представить также с помощью упругого кольца (рис. 2.44).

Для краевой дислокации с осью z и вектором Бюргерса по оси x $b_y = b_z = 0$; $\oint dU_x = b$. Смещение по оси z $U_z = 0$ (иначе U_z зависело бы от выбора положительного направления оси z , которое нельзя обусловить направлением b). Вместе с условием $\frac{\partial U_i}{\partial z} = 0$ это дает тензор деформации для поля краевой дислокации:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.42)$$

Тензор напряжений σ_{ij} получается из тензора деформаций с помощью закона Гука. Его единственное отличие от ε_{ij} по структуре заключается в том, что $\sigma_z \neq 0$ (поскольку $\varepsilon_{\theta\theta} \neq 0$, пуассоново поперечное сжатие запрещено, растяжение по осям x и y вызывает напряжения по оси z):

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \neq 0.$$

Компоненты напряжения, определенные в теории упругости, в полярных координатах будут следующие:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_r = \sigma_\theta &= -D \frac{\sin \theta}{r}, \\ \tau_{\theta r} = \tau_{r\theta} &= D \frac{\cos \theta}{r}, \\ \sigma_z &= \nu(\sigma_r + \sigma_\theta), \\ \tau_{rz} = \tau_{zr} = \tau_{z\theta} = \tau_{\theta z} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.43)$$

Здесь

$$D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)},$$

где G – модуль сдвига.

В прямоугольных координатах компоненты напряжений имеют вид:

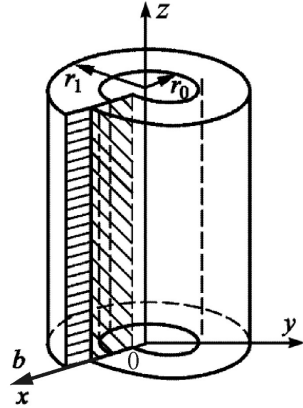


Рис. 2.44. Создание поля упругих искажений, характеризующих краевую дислокацию

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -Dy \frac{(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \sigma_{yy} &= Dy \frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \tau_{xy} &= \tau_{yx} = Dx \frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}), \\ \tau_{xz} &= \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{zy}. \end{aligned} \right\} \quad (2.44)$$

Итак, тензоры напряжений для винтовой и краевой дислокаций имеют, соответственно, следующий вид:

$$\sigma_v = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \tau_{xz} \\ 0 & 0 & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & 0 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad \sigma_{кр} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2.45)$$

Сравнение вида тензоров указывает на важные качественные различия поля краевой и винтовой дислокаций. Во-первых, только в поле краевой дислокации деформация плоская (нет деформации по оси z). Во-вторых, первые инварианты тензора деформации $\varepsilon_{ll} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ и напряжения σ_{ll} для винтовой дислокации всюду равны нулю (для краевой не равны). В поле винтовой дислокации нет областей гидростатического давления $p = \frac{\sigma_{ll}}{3} = 0$. У краевой

дислокации оно есть. Отсюда, в частности, следуют коренные различия во взаимодействиях винтовой и краевой дислокаций с точечными дефектами.

В бесконечной среде поле напряжений дислокации убывает как $1/r$, не достигая нуля на любом расстоянии от оси дислокации. Поэтому в ограниченном объеме со свободной поверхностью S поле напряжений должно быть другое. Чтобы его найти, надо вычислить напряжения $\sigma_{ij}(S)$ на поверхности S (как для бесконечной среды) и приложить к поверхности напряжения $\sigma_{ij}(S)$, противоположные им по знаку, чтобы уничтожить силы на поверхности. Результат, вообще говоря, будет сложным образом зависеть от формы кристалла. Поле сил, распределенных на поверхности тела, не нарастает

вглубь тела, а поле дислокации нарастает как r^{-1} . Поправка существенна лишь там, где до поверхности ближе, чем до оси дислокации, и в большинстве задач пользуются выражением для поля в бесконечной среде. Также малы поправки и когда оси дислокации выходят на поверхность.

Условия на поверхности важны, когда дислокация движется к поверхности (или от нее). Для дислокации в полупространстве ясно, что энергия всего поля убывает с приближением ее к поверхности (чем ближе граница к оси дислокации, тем большая часть поля заменена пустотой). Следовательно, дислокация притягивается к свободной поверхности. Силу притяжения вычисляют, как в электростатике, как «силу изображения» от фиктивной «дислокации зеркального отражения» в бесконечной среде.

Все выражения для поля дислокации имеют вид $\sigma \sim 1/r$. Они явно неприемлемы вблизи оси дислокаций, поскольку предсказывают

$\sigma \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow 0$. Во-первых, деформации $e \sim \frac{b}{4\pi r}$ найдены в приближении линейной упругости, которое верно лишь при малых деформациях ($e \leq 0,05$), т.е. при $\frac{r}{b} \geq 3$. Поэтому, кроме упругого поля,

следует отдельно рассматривать ядро дислокации – область около оси радиусом $r_0 \sim (2 - 3)b$, где линейная теория упругости неприменима. Во-вторых, в ядре не применимо и само приближение упругой среды: размеры ядра соизмеримы с межатомными расстояниями b . Надо исследовать парные взаимодействия, «сшив» поле смещений по периметру ядра $U(r)$ с известным упругим полем $U(r)$ вне ядра, чтобы найти энергию ядра и напряжение $\tau_{\text{п}}$ – силу Пайерлса, достаточную для смещения оси ядра на период b (условие старта прямолинейной дислокации при температуре $T = 0$).

Энергия дислокации. Так как вокруг дислокации существует поле напряжений, следует предположить, что с дислокацией связана энергия искажения, равная работе, выполненной при образовании дислокации. Общую энергию искажений можно разделить на две части – упругую энергию ($E_{\text{упр}}$) и энергию ядра дислокации ($E_{\text{яд}}$), т.е.

$$E = E_{\text{упр}} + E_{\text{яд}}.$$

Упругую энергию искажений можно подсчитать, взяв значения компонент напряжения из выражения, $\tau_{\theta z} = \tau_z \theta = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos \theta}{r}$

для краевой дислокации (2.49) и $\tau_{\theta z} = \tau_z \theta = \frac{Gb}{2\pi r}$ для винтовой дислокации (2.41).

Для винтовой дислокации работа, выполненная при перемещениях граней кристалла единичной длины на расстояние b в направлении скольжения друг относительно друга равна (см. рис. 2.42):

$$E_{\text{упр}} = \int_{r_0}^{r_1} \frac{\tau}{2} dSb = \int_{r_0}^{r_1} \frac{1}{2} \tau_{\theta z} b dr = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \frac{Gb^2}{2\pi r} dr = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right), \quad (2.46)$$

где r_1 – внешний радиус кристалла.

В период сдвига напряжение линейно возрастает от 0 до τ . Поэтому надо брать среднюю за весь период сдвига величину напряжения, равную $1/2 \tau$. Произведение этого напряжения на площадь, по которой происходит сдвиг, дает нам силу сдвига, а произведение силы сдвига на величину смещения дает искомую работу сдвига. Но касательные напряжения на разном расстоянии от оси дислокации различны (они убывают с увеличением этого расстояния). Поэтому приходится брать интеграл касательных напряжений по всей площади сдвига. При числовой оценке $E_{\text{упр}}$ необходимо учитывать, что в реальных кристаллах дислокации располагаются различным образом, так что их поля напряжений местами усиливаются, местами компенсируются. Можно считать, что в среднем расстояние r_1 , на котором поле данной дислокации компенсировано полями соседних, порядка среднего расстояния между ними $r_1 \approx \rho^{-1/2}$ (ρ – плотность дислокаций).

Для краевой дислокации

$$E_{\text{упр}} = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \tau_{r\theta} b dr = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \tau_{r\theta} b dr = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \frac{Gb^2 \cos \theta}{2\pi(1-\nu)} \frac{dr}{r}$$

(см. рис. 2.44). Если разрез сделан вдоль плоскости скольжения $\cos \theta = 1$, то

$$E_{\text{упр}} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right). \quad (2.47)$$

Таким образом, упругая энергия краевой дислокации больше, чем у винтовой в $\frac{1}{(1-\nu)}$ раз ($\nu \approx 0,25$). Если взять $r = 1$ см, $r_0 = 10^{-7}$ см, $G = 40$ ГПа, $b = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см, получим значение упругой энергии искажений для краевой дислокации около 8 эВ на каждую атомную плоскость, пронизываемую дислокацией.

Оценки энергии ядра дислокации являются очень приближенными. Они позволяют предположить, что энергия ядра дислокации составляет величину порядка 0,5–1,5 эВ на каждую атомную плоскость, пронизываемую дислокацией, т.е. это всего лишь небольшая доля упругой энергии. Как уже отмечалось, большинство дислокаций имеют смешанный краевой и винтовой характер. При подсчете энергии таких дислокаций их можно рассматривать как сумму этих двух дислокаций. Вектор $\mathbf{b}$ смешанной дислокации можно разложить на вектор Бюргерса краевой дислокации $\mathbf{b}_1$ и винтовой дислокации $\mathbf{b}_2$. Если θ – угол между вектором Бюргерса смешанной дислокации и линией дислокации, то векторы Бюргерса этих дислокаций имеют компоненты $b_1 = b \sin \theta$, $b_2 = b \cos \theta$. Тогда общая энергия представляет сумму собственных энергий краевой и винтовой дислокаций:

$$\begin{aligned} E_{\text{упр}} &= \left(\frac{Gb^2 \sin^2 \theta}{4\pi(1-\nu)} + \frac{Gb^2 \cos^2 \theta}{4\pi} \right) \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right) = \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right) (1 - \nu \cos^2 \theta). \end{aligned} \quad (2.48)$$

Эта величина является промежуточным значением между энергиями краевой и винтовой дислокаций. По виду выражений для энергии краевой, винтовой и смешанной дислокаций можно заключить, что величина энергии на единицу длины относительно не чувствительна к характеру дислокации. Взяв реальные величины r_1 и r_0 , все уравнения можно записать в виде

$$E_{\text{упр}} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right) (1 - \nu \cos^2 \theta) = \alpha Gb^2, \quad (2.49)$$

где $\alpha = 0,5 - 1,0$.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: энергия дислокации пропорциональна квадрату величины вектора Бюргерса; энергия дислокации пропорциональна ее длине. По порядку величины энергии различных дислокаций совпадают.

Энергия дислокации даже длиной $L = b$ велика:

$$E = \frac{1}{2} G b^2 L = \frac{1}{2} G b^3. \quad (2.50)$$

При $G = 30$ ГПа и $b = 3 \cdot 10^{-8}$ см энергия такой дислокации равна $E \approx 2,5$ эВ.

Как известно, термодинамическому равновесию отвечает концентрация дефектов $N = N_0 \exp\left(-\frac{E^F}{kT}\right)$, где E^F – энергия образования дефекта, а N_0 – число мест, где он может зародиться. Вычислим, например, термически равновесную концентрацию дислокационных петель с радиусом $3b$ при комнатной температуре ($kT = 2,5 \cdot 10^{-2}$ эВ):

$$E = \frac{1}{2} G b^3 \frac{2\pi R}{b} = 56,5 \text{ эВ.}$$

Если $N_0 = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (не может быть больше, чем число атомов), то

$$N = 10^{22} \exp\left(-\frac{56,5}{2,5 \cdot 10^{-2}}\right) \approx 10^{-960} \text{ см}^{-3},$$

т.е. одна термическая равновесная петля на куб материала ребром около 10^{315} км (больше размера видимой Вселенной). Таким образом, дислокации ни при каких условиях испытаний не могут быть термически равновесными дефектами, они являются следствием предшествовавших силовых воздействий на материал.

Термическому равновесию отвечает плотность дислокаций, равная нулю, но вследствие высоких энергетических барьеров полное термодинамическое равновесие оказывается обычно недостижимым, в результате чего ни при каких отжигах плотность дислокаций не уменьшается до нуля.

Силы, действующие на дислокацию. Движение дислокации вызывает пластическую деформацию кристалла, т.е. дислокация

совершает работу. Учитывая это, будем оперировать представлением о действии некоторой силы на линию дислокации как на самостоятельный физический объект. Фактически же дислокация не частица, не тело, а особая конфигурация в расположении атомов. Следовательно, речь идет о силе, действующей на эту конфигурацию. Такую силу не следует смешивать с силами, действующими на атомы.

При рассмотрении атомного механизма перемещения правовинтовой дислокации в области ядра дислокации атомы смещаются вниз и вверх в направлении действующих на них сил, а сама конфигурация, называемая винтовой дислокацией, перемещается вправо перпендикулярно этому направлению. В рассматриваемом случае можно говорить о силе, действующей на дислокацию и направленной перпендикулярно приложенным касательным напряжениям.

Введение понятия силы, действующей на линию дислокации, — это всего лишь способ описания тенденции дислокационной конфигурации к движению через кристалл. Не существует физической силы, действующей на дислокацию, в том смысле, как, например, сила, которая перемещает стержень. Определение силы, действующей на дислокацию, может быть дано следующим образом: *действующие на дислокацию силы являются виртуальными силами, представляющими изменение свободной энергии системы при движении дислокации.*

В общем случае на дислокацию действуют силы разного происхождения: внешние силы, приложенные к поверхности кристалла; внутренние силы от действия поля напряжений вокруг соседних дислокаций, инородных атомов и других несовершенств.

Сначала определим работу, которая совершается внешними силами на сдвиг одной части кристалла относительно другой на величину b . Затем предположим, что эта же работа совершается в результате пробега дислокации с одной части кристалла на другой. Приравняв полученные выражения, определим силу, действующую на дислокацию.

Запишем силу, действующую на единицу площади отрицательной стороны нашей поверхности: $-F_i = \sigma_{ij} n_j$. В векторной форме $\mathbf{F} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}$ ($\boldsymbol{\sigma}$ — тензор напряжения, а $\mathbf{n}$ — единичный вектор нормали к

этой поверхности) (рис. 2.45). Знак определяется векторным произведением $\mathbf{t} \times \mathbf{d} = \mathbf{n}$.

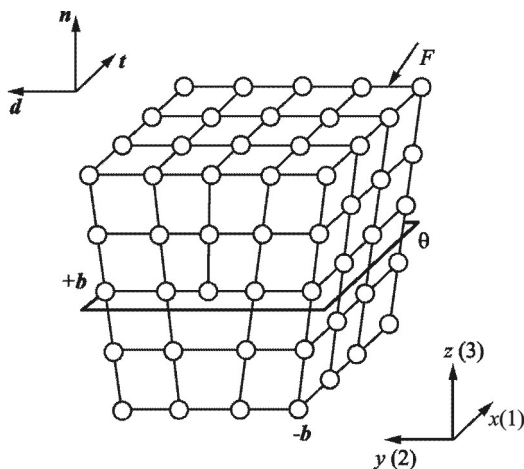


Рис. 2.45. К определению силы, действующей на дислокацию:
 $\mathbf{F}$ – сила; $\mathbf{b}$ – вектор Бюргерса;
 $\mathbf{t}$ – единичный вектор линии дислокации; $\mathbf{d}$ – единичный вектор в направлении движения дислокаций;
 $\mathbf{n}$ – нормаль к плоскости движения дислокации

При движении дислокации одна часть кристалла смещается относительно другой на $\mathbf{b}$, так что работа, совершаемая в кристалле, оказывается равной $A = (\sigma \mathbf{n}) \mathbf{b}$. Так как σ – симметричный тензор, это равенство можно записать $A = (\sigma \mathbf{b}) \mathbf{n} = (\sigma \mathbf{b})(\mathbf{t} \times \mathbf{d})$, или, если воспользоваться теоремой о смешанном векторно-скалярном произведении векторов, можно записать $A = (\sigma \mathbf{b}) \mathbf{t} \times \mathbf{d}$.

Запишем теперь работу, которая совершается в кристалле, когда дислокация единичной длины перемещается на единичное расстояние – $A = \mathbf{f} \mathbf{d}$. Отсюда получаем силу $\mathbf{f}$, действующую на единицу длины дислокации

$$\mathbf{f} = (\sigma \mathbf{b}) \times \mathbf{t}. \quad (2.51)$$

Эта формула называется *формулой Пича–Келлера*.

В качестве примера применения этой формулы (2.51) рассмотрим краевую дислокацию, находящуюся в кристалле, на который действует напряжение (рис. 2.46). Допустим, что дислокация направлена вдоль оси x_2 , и ее вектор Бюргерса $\mathbf{b}$ направлен вдоль оси x_1 – $[100]$. Тогда сила, действующая на дислокацию,

$$\mathbf{f} = \mathbf{t} \times (\sigma \mathbf{b}) = b \sigma_{31} \mathbf{i} - b \sigma_{11} \mathbf{k},$$

где $\mathbf{i}$ и $\mathbf{k}$ – единичные векторы по осям x_1 и x_3 , соответственно.

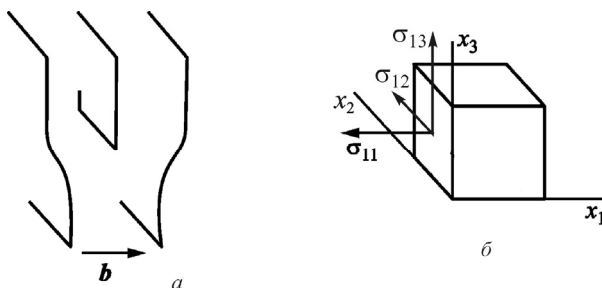


Рис. 2.46. Геометрическое изображение заданного напряженного состояния кристалла

Компонента силы, обусловленная напряжением σ_{12} , параллельна t и поэтому не вносит вклада в произведение $t \times (\sigma b)$. Компонента σ_{31} создает усилие в направлении b и компонента силы, действующей на дислокацию, направленная вниз (по оси x_3), — $\sigma_{11}b$. Если σ_{11} — сжимающее напряжение, то сила $\sigma_{11}b$ направлена вверх. Тем самым подтверждается интуитивное представление о том, что сжимающее напряжение стремится выдавить экстроплоскость из кристалла, а растягивающее напряжение втягивает ее в кристалл.

Компонента силы, нормальная к плоскости скольжения, называется *силой переползания*. Сила, вызывающая скольжение, действует в плоскости скольжения; в этом случае она задается компонентой σ_{31} . Величина этой силы на единицу длины дислокации равна $\sigma_{31}b$ и направлена вдоль оси x_1 . Иногда бывает важно знать только силу, создающую скольжение, т.е. компоненту действующей силы по плоскости скольжения. Следовательно, для любой дислокации эта компонента просто в b раз больше компоненты напряжения, действующего в плоскости скольжения в направлении скольжения.

Когда краевая дислокация переползает под действием какого-либо напряжения, образуется или пустота, или скопление избыточного материала. Интуитивно ясно, что переползание прекратится, если избыточный материал накапливается или если пора не заполняется. Это приводит к представлению о действии на дислокацию «химической» силы, обусловленной, например, отсутствием атомов в некоторых узлах решетки вблизи дислокации.

Находящийся в равновесии кристалл содержит некоторое количество узлов решетки, не занятых атомами — вакансий. Чтобы определить химическую силу, найдем сначала равновесную кон-

центрацию вакансий в присутствии краевой дислокации, находящейся под напряжением. Если концентрация вакансий достигла равновесного значения, то у дислокации нет тенденции к генерированию и поглощению вакансий путем переползания, поэтому можно считать, что химическая сила равна и противоположна по величине той силе, которая создается напряжением.

Предположим, что когда вакансия создается путем добавления атома из решетки к краю экстраплоскости краевой дислокации, отрезок αb дислокации переползает на βb (α и β – константы порядка единицы, зависящие от структуры кристалла). Тогда если рождается вакансия, напряжение, действующее с силой переползания f на единицу длины дислокации, совершает работу, равную $A = f\alpha\beta b^2$ (здесь не учитывается изменение объема из-за ухода атомов). Следовательно, равновесная концентрация вакансий растет от ее значения C_0 в отсутствие силы переползания до величины $C = C_0 \exp(f\alpha\beta b^2/kT)$.

Химическую силу, равную и противоположную f , создаваемую концентрацией вакансий, определяем как

$$-f = -\left(\frac{kT}{\alpha\beta b^2}\right) \ln\left(\frac{C}{C_0}\right). \quad (2.52)$$

В отсутствие напряжения концентрация C , не равная C_0 , создает химическую силу, которая не уравнивается силой, создаваемой напряжением. В этом случае дислокация (см. рис. 2.46) переползает вверх, если $C/C_0 > 1$, т.е. имеет место пересыщение вакансиями.

Интересно сравнить величину «химического напряжения» f/b с величиной типичного механического напряжения. Подставляя $\alpha = \beta = 1$, $Gb^3 \sim 5$ эВ, где G – модуль сдвига, $kT = 1/40$ эВ при комнатной температуре, получаем

$$\frac{f}{b} \approx \left(\frac{G}{200}\right) \ln\left(\frac{C}{C_0}\right). \quad (2.53)$$

Немногие кристаллы способны выдержать напряжение больше, чем $G/200$, поэтому совсем незначительные пересыщения, даже те, что создаются закалкой от температур, близких к температуре

плавления, могут вызвать рост небольших призматических петель. Это наблюдается, например, в алюминии.

Силы взаимодействия между дислокациями. Начнем с простого качественного рассмотрения. Возьмем две параллельные краевые дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$, лежащие в одной и той же плоскости скольжения. Они могут иметь как одинаковые знаки, так и разные. Когда дислокации находятся на большом расстоянии друг от друга, их общая упругая энергия в обоих случаях равна –

$2 \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right)$, если предположить, что дислокации имеют единичную длину.

Когда дислокации одного знака сливаются, их можно рассматривать в некотором приближении как единичную дислокацию с вектором $2\mathbf{b}$, следовательно, упругая энергия равна $E_{\text{упр}} = \frac{G(2b)^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right)$, что вдвое больше энергии дислокаций, разделенных большим расстоянием.

В этом случае дислокации отталкиваются. При взаимодействии дислокаций разных знаков их эффективный вектор Бюргерса равен нулю, соответственно, равна нулю и энергия упругого поля. Таким образом, дислокации разного знака притягиваются, взаимно уничтожая друг друга. Если две дислокации лежат в плоскостях скольжения, разделенных несколькими атомными расстояниями, то дислокации не могут полностью уничтожить друг друга. В этом случае образуется ряд вакансий или межузельных атомов. Величины сил, действующих между дислокациями, подсчитаны для нескольких простых случаев расположения дислокаций. При этом в основном используется метод определения работы, которую необходимо совершить при введении дислокации в кристалл, уже содержащий одну дислокацию.

При определении взаимодействия дислокаций можно воспользоваться формулой Пича–Келлера, считая, что дислокация 2 размещается в поле напряжения дислокации 1. Тогда сила, действующая на дислокацию 2 будет $-\mathbf{f}_2 = \mathbf{t}_2 \times (\boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{b}_2)$; где $\mathbf{t}_2$ – единичный вектор в направлении дислокации 2; $\mathbf{b}_2$ – вектор Бюргерса дислока-

ции 2; σ_1 – тензор напряжения, описывающий поле напряжения дислокации 1, в котором расположена дислокация 2.

Рассмотрим две параллельные одноименные краевые дислокации (рис. 2.47,а). Считая, что одну дислокацию помещаем в поле напряжений дислокации другой, на основании выше изложенного можем записать компоненты силы взаимодействия между дислокациями: $f_x = \tau_{yx}b$ и $f_y = \sigma_x b$. Здесь b – вектор Бюргерса, а τ_{yx} и σ_x – компоненты поля напряжения дислокации, которые равны

$$\tau_{yx} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \quad (2.54)$$

$$\sigma_x = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}. \quad (2.55)$$

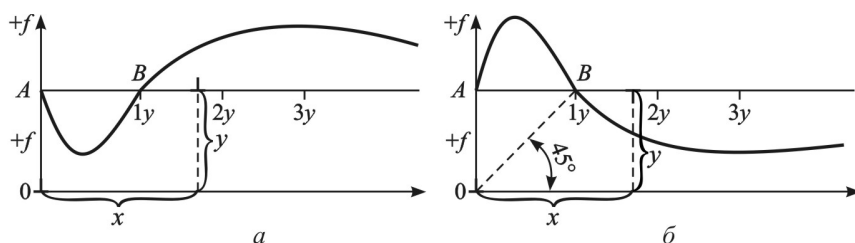


Рис. 2.47. Схема отталкивания $+f$ и притяжения $-f$ краевых дислокаций в параллельных плоскостях скольжения:

a – одноименные дислокации; $б$ – разноименные дислокации;

x – расстояние между дислокациями в направлении плоскости скольжения;

y – расстояние между плоскостями скольжения

Так как краевая дислокация может перемещаться скольжением только в плоскости, содержащей линию дислокации и ее вектор Бюргерса, для определения поведения дислокаций наиболее важна компонента силы f_x . Величина f_x положительна при всех значениях $x > y$ для двух дислокаций одного знака, и дислокации отталкиваются. Для дислокаций разного знака f_x положительна при $x < y$, дислокации притягиваются при $x > y$ (см. рис. 2.47,б).

Если дислокации имеют одну плоскость скольжения ($y = 0$), то

$$f_x = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)x}. \quad (2.56)$$

Сила взаимодействия между двумя краевыми дислокациями равна нулю при $x = 0$ и $x = y$. Легко видеть, что при $x = 0$ достигается стабильное равновесие в расположении одноименных краевых дислокаций, а при $x = y$ – нестабильное. Отсюда следует, что дислокации стремятся расположиться вертикально друг над другом, образуя стенку дислокации.

Рассмотрение сил, действующих между винтовыми параллельными дислокациями проще, так как поле напряжений винтовых дислокаций имеет осевую симметрию. Единственная компонента силы, действующая вдоль линии, соединяющей дислокации в плоскости $z = \text{const}$, равна $f_r = \tau_{\theta_z} b$ или, подставляя значение τ_{θ_z} для

винтовой дислокации (2.41) $\tau_{\theta_z} = \frac{Gb}{2\pi r}$, $-f_r = \frac{G}{2\pi r} b^2$. Эта сила

определяет величину притяжения для дислокаций разного знака и величину отталкивания для дислокаций одного знака.

Взаимодействие точечных дефектов с дислокациями. Все точечные дефекты, такие, как вакансии и межузельные атомы, создают искажения в окружающей решетке и поэтому должны взаимодействовать с дислокациями. Если точечный дефект диффундирует к дислокации или дислокация движется к дефекту, энергия искажения всей системы может понижаться, а дислокация затормозится.

Для того чтобы отделить дефект от дислокации или дислокацию от дефекта, для дальнейшего движения потребуется дополнительная работа, следовательно, кристалл упрочняется.

Простейший пример – осаждение на краевой дислокации чужеродных атомов. Гидростатические сжимающие напряжения вокруг атомов уменьшаются, если их поместить в растянутую область под лишней полуплоскостью краевой дислокации. Атом притягивается к растянутой области и отталкивается сжатой областью. Это можно видеть из энергии взаимодействия дислокации с примесным (легирующим) атомом. Энергию взаимодействия можно определить из следующего. Рассмотрим примесный атом, имеющий радиус $R_{\text{п}} = R(1 + \epsilon)$, помещенный на место атома с радиусом R в изотропном упругом материале.

При $\epsilon \neq 0$ возникает симметричное гидростатическое искажение окружающего материала. Энергия взаимодействия ($E_{\text{вз}}$) определяется работой по преодолению локального поля напряжения:

$$E_{B3} = p\Delta V,$$

где $p = -\frac{1}{3}(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)$ – гидростатическое давление поля напряжений в данной точке; $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ – нормальные компоненты напряжений; $\Delta V = 4\pi\epsilon R^3$ – изменение объема при помещении инородного тела в матрицу (квадратами и кубами ϵ пренебрегаем, так как ϵ мало). Поэтому

$$E_{B3} = -\frac{4}{3}\pi\epsilon R^3(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z).$$

Для случая атома, помещенного в точку с прямоугольными координатами (x, y, z) относительно краевой дислокации, лежащей параллельно оси z и имеющей вектор Бюргерса, параллельный оси x (рис. 2.48):

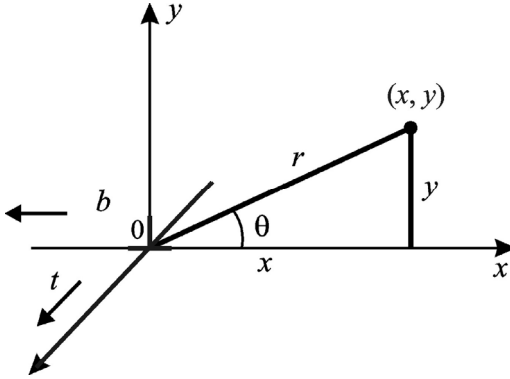


Рис. 2.48. К определению энергии взаимодействия дислокации с атомами примеси

$$\sigma_x = -Dy \frac{(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2};$$

$$\sigma_y = Dy \frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2};$$

$$\sigma_z = v \left[-\frac{Dy(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)} + \frac{Dy(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \right];$$

$$D = \frac{Gb}{2\pi(1 - v)}.$$

Тогда, подставляя $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, получим

$$E_{B3} = \frac{4(1 + v)}{3(1 - v)} \frac{Gb\epsilon R^3 y}{(x^2 + y^2)}, \quad (2.57)$$

или в полярных координатах

$$E_{B3} = \frac{4(1 + v)}{3(1 - v)} \frac{Gb\epsilon R^3 \sin \theta}{r}, \quad (2.58)$$

так как
$$x^2 + y^2 = r^2, \quad \sin \theta = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}.$$

$E_{\text{вз}}$ имеет максимальную положительную величину ($\epsilon > 0$), когда растворенный атом помещен непосредственно выше плоскости скольжения $\left(\theta = \frac{1}{2}\pi\right)$ и как можно ближе к центру дислокации, и максимальную отрицательную величину, когда растворенный атом находится непосредственно под лишней полуплоскостью $\left(\theta = \frac{3}{2}\pi\right)$.

Такое положение приводит к максимальному уменьшению напряжения.

Разница энергий атома в данном положении и атома, находящегося на расстоянии от дислокации, есть энергия связи дефекта с дислокацией.

В случае взаимодействия дефекта с краевой дислокацией простая модель, описанная выше, дает хорошее представление о физической сущности процесса и достаточно реальную величину энергии связи (~ 1 эВ). Но для чисто винтовой дислокации $E_{\text{вз}} = 0$, так как поле винтовой дислокации не имеет гидростатической компоненты. Если растворенный атом искажает решетку в разных направлениях неодинаково, то он может взаимодействовать не только с гидростатической, но и с тангенциальной составляющей поля напряжений. Такой атом должен притягиваться к винтовой дислокации.

Рассмотрим внедренные атомы С или N в ОЦК решетке Fe. Наиболее благоприятное положение внедренного атома в позиции типа $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, т.е. в центре грани куба, приведет к тетрагональным искажениям. Поэтому атом, помещенный в это положение, образует поле гидростатического и касательного напряжений, которое взаимодействует с чисто краевыми и чисто винтовыми дислокациями. Для прямолинейной винтовой дислокации, лежащей вдоль $\langle 111 \rangle$ в ОЦК решетке, для упругого взаимодействия с атомами, расположенными в октаэдрических пустотах, получено выражение

$$E_{\text{вз}} = \frac{\sqrt{2}}{3\pi} GbR^3 (\epsilon_1 - \epsilon_2) \frac{\cos \theta}{r},$$

где ϵ_1 – деформация вдоль оси z , ϵ_2 – деформация вдоль осей x и y . Для углерода в железе $\epsilon_1 = 0,38$, $\epsilon_2 = 0,26$ и $E_{вз} \sim 0,75$ эВ.

Смешанная дислокация притягивает к себе любые атомы, в том числе и атомы со сферической симметрией поля искажений, так как смешанная дислокация имеет краевую компоненту. Чем ближе к 90° угол между линией смешанной дислокации и ее вектором Бюргерса, тем сильнее притяжение к ней атомов.

Гетерогенное распределение атомов примесей в объеме материала, вызванное их взаимодействием с дислокациями, называется *атмосферами*. Различают атмосферы Коттрелла, Снука, Сузуки.

Атмосферы Коттрелла. Наличие краевых дислокаций приводит к притяжению атомов примеси к краю экстраплоскости. Такое гетерогенное распределение инородных атомов у края экстраплоскости называется атмосферой Коттрелла.

В условиях термодинамического равновесия при температуре T в точке, для которой характерна энергия связи E , концентрация примесных атомов около дислокации

$$C = C_0 e^{\frac{E}{kT}}, \quad (2.59)$$

где C_0 – концентрация примеси в металле, k – константа Больцмана.

Отсюда следует, что линии равной энергии упругого взаимодействия краевой дислокации и примесного атома (рис. 2.49) одновременно являются изоконцентрами примеси в поле дислокации в условиях равновесия. Чем дальше от дислокации, тем меньше концентрация притянутой к ней примеси. С повышением температуры атмосфера Коттрелла *растасывается*.

При понижении температуры концентрация примеси около дислокации возрастает, и по достижении предела растворимости вблизи ядра дислокации могут образоваться дисперсные выделения второй фазы. Рассмотрим влияние температуры на концентрацию примесных атомов в атмосфере Коттрелла в положениях, характеризующихся максимальной энергией связи дислокации и примес-

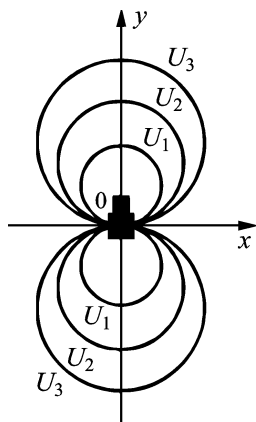


Рис. 2.49. Линии равной энергии упругого притяжения краевой дислокации и атома растворенного элемента ($U_1 > U_2 > U_3$)

ного атома ($E_{\max}$), например, под краем экстраплоскости для примеси внедрения или примеси замещения, у которой размер атомов больше, чем у основного металла. Согласно формуле (2.59)

$$C_{E_{\max}} = C_0 \exp\left(\frac{E_{\max}}{kT}\right). \quad (2.60)$$

Для сплава данного состава (C_0 и $E_{\max}$ неизменны) $C_{E_{\max}}$ зависит только от температуры. При понижении температуры $C_{E_{\max}}$ возрастает, наступает такой момент, когда все возможные положения с $E_{\max}$ для примесных атомов вдоль линии дислокации заняты (при условии, что для этого хватает общего количества примесных атомов в сплаве). Такую атмосферу Коттрелла называют насыщенной или конденсированной. У нее $C_{E_{\max}} = 1$, в отличие от разбавленной атмосферы, у которой $C_{E_{\max}} < 1$. Подставив в формулу значение $C_{E_{\max}} = 1$, получим выражение для температуры T_n , ниже которой атмосфера Коттрелла становится насыщенной:

$$T_n = \frac{E_{\max}}{k \ln \frac{1}{C_0}}. \quad (2.61)$$

Энергия связи с дислокацией атомов внедрения значительно выше, чем атомов замещения, и поэтому при одинаковой общей концентрации C_0 в растворах внедрения T_n выше, чем в растворах замещения. Иными словами, в растворах замещения при нагревании атмосфера Коттрелла перестает быть насыщенной при более низкой температуре.

Чем больше плотность дислокации, тем больше требуется атомов примеси, чтобы образовать насыщенные атмосферы. Концентрация примесных атомов, расположенных в виде непрерывных одноатомных цепочек вдоль линий дислокаций, $C = \rho a^2$; где ρ – плотность дислокаций, a – межатомное расстояние. Если в отожженном металле плотность дислокаций порядка 10^8 см^{-2} , а в наклепанном 10^{11} см^{-2} , то $C \sim 10^{-7}$ и 10^{-4} ат. %. Следовательно, и в сильно наклепанном металле технической чистоты количество атомов примесей достаточно, чтобы они могли создать насыщенные атмосферы на всех дислокациях при температурах ниже T_n .

Например, в железе примеси углерода и азота, образующие раствор внедрения ($E_{\max} = 0,5$ эВ), при комнатной температуре образуют насыщенные атмосферы.

Низкие значения $E_{\max}$ в растворах замещения с ГЦК решеткой могут компенсироваться высокой общей концентрацией раствора C_0 , и в этом случае температура T_n также может оказаться довольно высокой. Например, α -латунь содержит 1 ат. % Zn; при $E_{\max} = 0,1$ эВ – $T_n = 300$ К, т.е. при комнатной температуре атмосферы вокруг дислокации насыщены атомами Zn.

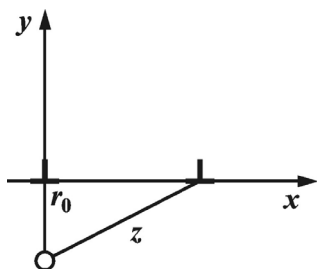


Рис. 2.50. К определению напряжения, необходимого для отрыва дислокации от атмосферы Коттрелла

Очевидно, что наличие любых атмосфер тормозит движение дислокаций. Величина напряжения, необходимого для отрыва дислокаций от атмосферы Коттрелла, зависит от насыщенности атмосферы. Рассмотрим отрыв краевой дислокации от блокирующих ее атомов примеси (рис. 2.50).

Энергия взаимодействия дислокации и атомов примеси описывается выражением $E_{вз} = B \frac{\sin \theta}{r}$. Отсюда работу, которую необходимо затратить для перемещения дислокации в плоскости скольжения на расстояние x от атомов примеси, можно определить как $A = \frac{Br_0}{x^2 + r_0^2}$, так как $\sin \theta = \frac{r_0}{r}$, $r = \sqrt{x^2 + r_0^2}$.

Тогда сила, приходящаяся на одну атомную плоскость, пересекаемую дислокацией, необходимая для того, чтобы передвинуть дислокацию на расстояние x , равна

$$F_x = - \frac{\partial A}{\partial x} = \frac{2Br_0x}{(x^2 + r_0^2)^2}.$$

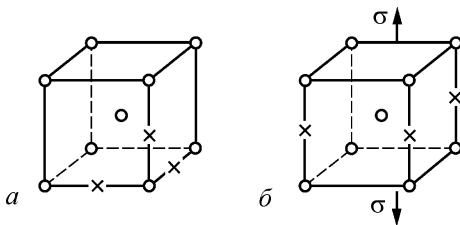
Если продифференцировать это выражение и приравнять его нулю, то можно найти расстояние дислокаций до ряда примесных атомов в случае максимальной величины силы F_x . При этом полу-

чим, что $x = \frac{r_0}{\sqrt{3}}$, а соответствующая величина силы, приходящейся на одну атомную плоскость, будет

$$F_{\max} = \frac{3\sqrt{3}}{8r_0^2} B. \quad (2.62)$$

Атмосферы Снука. В ОЦК структуре железа при отсутствии напряжений атомы углерода и азота с одинаковой вероятностью заполняют октаэдрические пустоты вдоль трех различных кристаллографических осей (рис. 2.51). Приложенные внешние напряжения слегка увеличивают расстояние между двумя атомами железа вдоль одного из направлений, и тогда атомы внедрения располагаются преимущественно в этом направлении. Такой эффект упорядочения в расположении атомов (эффект Снука) должен наблюдаться и в поле напряжений вокруг краевой и винтовой дислокаций. Область упорядоченного расположения примесных атомов внедрения вокруг линии дислокации называют атмосферой Снука. Ее образование уменьшает свободную энергию кристалла. В отличие от несравненно более медленного образования атмосферы Коттрела, связанного с диффузией атомов на значительные расстояния, упорядочение Снука быстро возникает при перескоках атомов из одних октаэдрических пустот в соседние октаэдрические пустоты.

Рис. 2.51. Расположение атомов внедрения (×) в октаэдрических пустотах ОЦК структуры без напряжений (а) и при растягивающих напряжениях (б)



Атмосферы Сузуки. В ГЦК решетке дефект упаковки расщепленной дислокации является тонкой прослойкой с чередованием слоев, характерным для ГПУ структуры. Растворимость элемента в общем случае должна быть разной в ГЦК и ГПУ структурах. При достаточно высокой температуре атомы перераспределяются диффузионным путем между дефектом упаковки и ГЦК решеткой аналогично перераспределению элементов между двумя фазами. По-

этому такое перераспределение атомов названо Сузуки химическим взаимодействием расщепленной дислокации с растворенными атомами. Примесные атомы или диффундируют в дефект упаковки, или уходят из него, при этом средняя концентрация в основном объеме с ГЦК решеткой остается практически постоянной. Измененную концентрацию примесных атомов или атомов легирующего элемента в дефекте упаковки расщепленной дислокации называют атмосферой Сузуки.

Взаимодействие дислокаций с вакансиями и межузельными атомами. Поле напряжений краевой дислокации взаимодействует с полем упругих напряжений вакансии и межузельного атома. Межузельный атом притягивается к области гидростатического растяжения, а вакансия – к области гидростатического сжатия. Упругое взаимодействие вакансий с дислокациями слабее. Вакансии и межузельные атомы, притянувшись к дислокации, могут аннигилировать на порогах. Результат взаимодействия краевой дислокации с примесными атомами принципиально отличен от результата ее взаимодействия с вакансиями и межузельными атомами основного металла. Если последние могут аннигилировать, то примесные атомы сохраняют свою индивидуальность, образуя атмосферы. Если скорость подхода вакансий и межузельных атомов к дислокации больше скорости исчезновения их на порогах, то эти дефекты могут образовать атмосферу вокруг линии дислокации типа коттрелловской примесной атмосферы.

Электрическое взаимодействие дислокации с атомами примеси. Энергия связи краевой дислокации с примесными атомами обусловлена не только упругим (коттрелловским) взаимодействием, но и *электрическим взаимодействием* и взаимодействием с неупругими искажениями в ядре дислокации.

Область разрежения вблизи края экстраплоскости из-за избытка электронов имеет слабый отрицательный заряд, а область сжатия – положительный. Краевая и смешанная дислокации являются слабым электрическим линейным диполем. Поэтому существует электрическое взаимодействие между дислокацией и примесными атомами, несущими заряд. Это взаимодействие оценено количественно. В металлах электрическое взаимодействие дислокации с примесным атомом значительно слабее, чем упругое.

Вклад неупругого взаимодействия в ядре дислокации количественно не оценен. Ошибка в расчетах энергии взаимодействия, основанных на теории упругости, составляет 10 %, если примесный атом удален на два межатомных расстояния от ядра, и 50 %, если удален на одно межатомное расстояние. Общее и весьма приближенное представление о величине энергии связи краевой дислокации с точечными дефектами разного вида дает табл. 2.6 (точный дефект удален от дислокации на одно межатомное расстояние).

Таблица 2.6

Энергия связи точечных дефектов с краевой дислокацией

Точечный дефект	$E_{\text{упр}}$, эВ	$E_{\text{эл}}$, эВ
Межузельный атом	0,2 – 0,5	0,02
Атом замещения	0,05 – 0,1	0,02
Вакансия	0,02	0,02

Примесные атомы внедрения значительно сильнее притягиваются к дислокации, чем атомы замещения.

2.2.4. Образование дислокаций

Механизм образования дислокаций – один из наименее изученных вопросов теории несовершенств кристаллической решетки. До сих пор этот вопрос находится на стадии рабочих гипотез. Некоторые из них получили косвенные экспериментальные подтверждения и на сегодня кажутся весьма логичными. Другие гипотезы, ранее казавшиеся убедительными, теперь полностью или частично отвергнуты. У исследователей нет единой точки зрения по поводу механизма образования дислокаций. Ясно лишь, что дислокации могут образовываться разными способами.

Энергия дислокации длиной порядка параметра решетки составляет несколько электрон-вольт. Поэтому термическая активация не может помочь образованию дислокаций.

Сразу же после кристаллизации металлические моно- и поликристаллы содержат, как правило, большое число дислокаций. Следовательно, дислокации могут возникать непосредственно у фронта кристаллизации или же при охлаждении кристаллов после исчезновения жидкой фазы. Ниже кратко рассмотрено несколько возможных механизмов образования дислокаций.

На фронте кристаллизации легко себе представить образование винтовой дислокации. Когда кристалл, не содержащий дислокацию, растет путем присоединения атомов к ступеньке на первом слое, то этот слой, полностью достраиваясь, сам себя изживает (рис. 2.52,а).

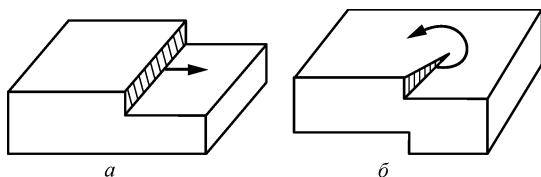


Рис. 2.52. Ступенька на поверхности совершенного кристалла (а) и кристалла с винтовой дислокацией (б)

Для образования нового атомного слоя требуется возникновение на гладкой поверхности кристалла «двумерного» зародыша, что является самым узким звеном процесса роста совершенного кристалла и требует больших пересыщений (переохлаждений).

Это звено отсутствует, если растет кристалл, содержащий винтовую дислокацию (рис. 2.52,б).

Присоединение атомов к ступеньке на его поверхности приводит к вращению ступеньки. Поскольку атомы укладываются на винтовую поверхность, то ступенька все время продолжает существовать, облегчая тем самым присоединение атомов к кристаллу и рост кристалла.

Известно, что, как правило, зарождение кристаллов не самопроизвольно. Кристаллы зарождаются (гетерогенно) на готовой подложке, которой служат стенки изложницы и мельчайшие твердые частицы, взвешенные в расплаве. На поверхность таких подложек выходят винтовые дислокации, т.е. здесь имеются готовые ступеньки, к которым и присоединяются атомы из кристаллизующегося расплава. Таким образом, винтовая дислокация из подложки как бы «прорастает» в образующийся кристалл.

Другая причина зарождения дислокаций в период кристаллизации – возникновение напряжений. Когда происходит ориентированное нарастание (эпитаксия) кристалла на подложку, то сопряжение двух решеток из-за имеющегося всегда небольшого их несоответствия вызывает упругие напряжения в подложке и эпитаксиальном слое. Когда толщина эпитаксиального слоя достигает некоторой критической величины, компенсация несоответствия реше-

ток подложки и растущего кристалла становится энергетически выгодной не только в результате упругой деформации по всей поверхности сопряжения двух решеток, а частично за счет дислокаций, возникающих на этой поверхности (рис. 2.53). Такие дислокации называют *структурными*, *эпитаксиальными* или дислокациями *несоответствия*. Чем больше степень несоответствия двух решеток, тем выше плотность эпитаксиальных дислокаций. Повышение энергии из-за образования дислокаций компенсируется снижением энергии упругой деформации сопряженных решеток.

Из-за сегрегации примесей при кристаллизации образуются смежные слои разного состава с несколько различающимися межатомными расстояниями. Эта разница вызывает появление упругих напряжений. При определенной разнице в межатомных расстояниях соседних слоев энергетически выгодным может стать их сопряжение с участием структурных дислокаций на границе между соседними слоями.

Дислокации могут возникать во время кристаллизации с образованием ячеистой структуры¹ (т. 2), а также вследствие разных случайностей при росте кристаллов. Эти случайности приводят к образованию мозаичной структуры – кристалл состоит из субзерен (блоков), слегка взаимно разориентированных. Одна из возможных причин образования субзерен – изгиб очень «нежных» ветвей дендрита из-за конвекционных токов, градиента температур и действия других факторов. Когда слегка разориентированные ветви одного дендрита срастаются, на границе между ними возникают дислокации.

На рис. 2.54,*a* показан простейший случай срастания двух симметрично разориентированных частей одного кристалла (или разных кристаллов). Вертикальные атомные плоскости в месте срастания не доходят до низа кристалла. Вокруг края каждой такой

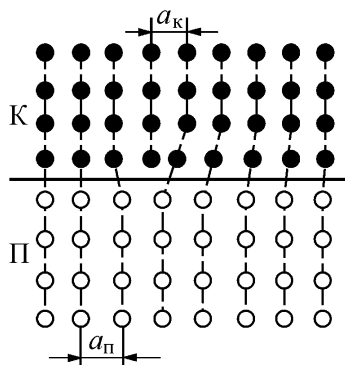


Рис. 2.53. Дислокация несоответствия на границе растущего кристалла К с подложкой П

¹ Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т. 2.

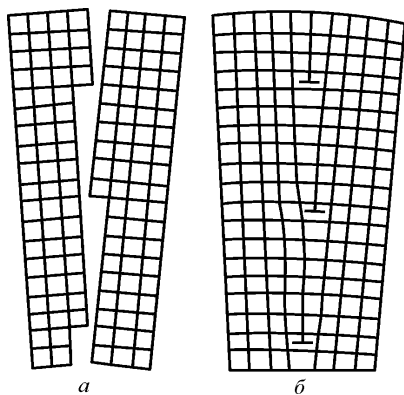


Рис. 2.54. Образование стенки дислокаций при срастании зерен во время кристаллизации

плоскости находится краевая дислокация. На рис. 2.54,б поверхность срастания представляет собой стенку из положительных дислокаций.

Дислокации могут также возникать в полностью затвердевшем металле в непосредственной близости от фронта кристаллизации и вдали от него. Считается, что основным здесь является вакансионный механизм образования дислокаций. Равновесная концентрация вакансий резко уменьшается с пони-

жением температуры от точки кристаллизации. При ускоренном охлаждении кристалл сильно пересыщается вакансиями. Избыточные вакансии конденсируются в дискообразные образования, параллельные плоскости плотнейшей упаковки. Диск может быть толщиной в один, два или три слоя вакансий. Когда диаметр вакансионного диска превышает некоторую критическую величину, то под действием сил межатомного притяжения его стороны сближаются, и в результате захлопывания диска образуется краевая дислокация.

Захлопывание дисков вакансий с образованием дислокационных петель происходит не только при ускоренном охлаждении по окончании кристаллизации, но, естественно, и при охлаждении после специального нагрева под закалку. При облучении металлов дислокационные петли возникают на границах плоских скоплений межузельных атомов и вакансий.

Дислокации зарождаются при концентрации напряжений в отдельных участках кристалла (около включений, трещин, границ двойников и др.) до величин порядка $G/30$. Например, при охлаждении металла из-за разного термического сжатия включения и кристалла около их поверхности раздела могут возникнуть упругие напряжения, достаточные для самопроизвольного зарождения дислокационных петель. При зарождении дислокационных петель и удаления их от включения происходит релаксация (разрядка) напряжений.

Увеличение плотности дислокаций на несколько порядков в результате холодной пластической деформации требует введения в теорию представлений о механизме образования дислокаций в процессе пластической деформации.

Размножение дислокаций при пластической деформации (источник Франка–Рида). Весьма простой механизм *размножения дислокаций* в процессе пластической деформации предложен Франком и Ридом (1950 г.). Источником дислокаций является дислокация, концы которой закреплены. На рис. 2.55 плоскость чертежа является плоскостью скольжения краевой дислокации AB . Приложенные однородные напряжения τ выгибают линию дислокации в дугу. Дислокация стремится уменьшить свою длину, так как обладает некоторой энергией на единицу длины, иначе говоря, вдоль линии дислокации действует некое натяжение. Точно определить это линейное натяжение нелегко, поскольку упругая энергия содержится в ее поле напряжений. В первом приближении силу линейного натяжения дислокации (F_n), определяемую как увеличение энергии дислокации на единицу длины, можно выразить через энергию дислокации единичной длины – $T = \alpha Gb^2$.

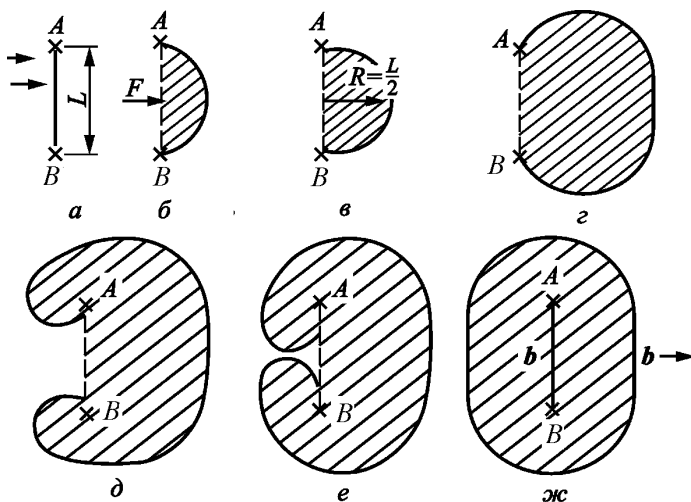


Рис. 2.55. Последовательные этапы работы дислокационного источника Франка–Рида: стартовое (a), промежуточные ($b - e$) и конечное ($ж$) состояния.

Заштрихована площадь, заметаемая дислокацией при движении

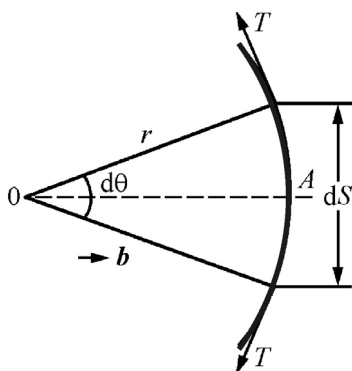


Рис. 2.56. Равновесная форма сегмента дислокации длиной dS при действии на кристалл касательных напряжений τ , параллельных вектору Бюргерса

Рассмотрим изогнутую дислокацию (рис. 2.56). Сила линейного натяжения дислокации направлена вдоль линии дислокации. Линейное натяжение дислокации вызывает силу, стремящуюся выпрямить линию дислокации, и таким образом уменьшить ее общую энергию. Эта сила перпендикулярна к линии дислокации и направлена по радиусу к центру кривизны. Линия дислокации остается изогнутой только в том случае, если существует скалывающее напряжение и соответствующая сила, которая действует на

линию дислокации и направлена в противоположную сторону. Чтобы найти напряжение при данном радиусе кривизны, рассмотрим элементарную дугу дислокационной линии с вектором b .

Центральный угол, соответствующий этой дуге, равен $d\theta = dS/r$. Сила вдоль радиуса OA , направленная наружу и возникающая при приложении напряжения, действующего на элементарный отрезок дислокации, равна $F = \tau b dS$. Сила противоположного знака, вызванная *линейным натяжением* F_n на концах элементарной дуги, равна $F = 2T \sin \frac{d\theta}{2}$. При малых величинах $d\theta$ $F = T d\theta$. Равновесие

наступит в том случае, если $F_n d\theta = \tau b dS$; $F_n = \frac{\tau b r d\theta}{d\theta}$, $\tau = \frac{F_n}{b r}$ или, подставляя значение $F_n = \alpha G b^2$, получим $\tau = \frac{\alpha G b}{r}$. Это напряжение

необходимо для изгиба дислокации до радиуса r .

По мере роста касательного напряжения дуга все больше выгибается и радиус ее уменьшается. Когда дуга становится полуокружностью, ее радиус $r = L/2$, где L – длина дислокации. Это минимальный радиус, и ему соответствует максимальное значение касательного напряжения $\tau_{кр} = 2\alpha G b/L$. Принимая $\alpha = 0,5$, получим $\tau_{кр} = G b/L$.

При любых значениях $\tau < \tau_{кр}$ дуга стабильна: определенному значению τ соответствует определенное значение r . Если дуга еще не выгнулась в полуокружность, то при уменьшении приложенного напряжения сила натяжения будет упруго выпрямлять дугу. Площадь, через которую продвигается дислокация, заштрихованная на рис. 2.55, является зоной, где сдвиг уже прошел. Направление приложенного напряжения остается все время неизменным, а сила $f = tb$, действующая на дислокацию, в каждой точке перпендикулярна линии дислокации, т.е. направлена по радиусу кривой.

Выгибание дуги от $r = \infty$ (прямая AB) до $r = r_{кр}$ (полуокружность) требует непрерывного повышения касательного напряжения от нуля до $\tau_{кр} = \frac{Gb}{L}$. При любом небольшом превышении $\tau_{кр}$ даль-

нейшее расширение петли дислокации приводит к увеличению радиуса дуги, и линия дислокации оказывается в нестабильном положении – при постоянном приложении напряжений дислокационная петля самопроизвольно расширяется, описывая все большую и большую площадь (см. рис. 2.55). Поэтому напряжение, требующееся для выгибания линии дислокации в полуокружность, называется критическим.

Расширяющаяся петля остается закрепленной в точках A и B и поэтому закручивается вокруг этих точек под действием силы tb , все время перпендикулярной линии дислокации на всех ее участках. При таком закручивании обязательно наступает момент, когда две симметричные части дислокации соприкасаются. В месте соприкосновения встречаются винтовые дислокации разного знака. Они взаимно уничтожаются, в результате чего одна дислокация разделяется на две: замкнутую петлю и дислокацию, состоящую из двух дуг.

Дислокация, состоящая из двух дуг, выпрямляясь под действием приложенного напряжения и линейного натяжения, сокращает свою длину до AB , т.е. приходит в стартовое положение исходной дислокации. После этого, если продолжают действовать напряжения не меньше $\tau_{кр}$, новая дислокация уже рассмотренным путем дает новую дислокационную петлю и дислокацию AB и т.д.

Таким способом источник Франка–Рида может генерировать неограниченное число петель дислокаций в одной плоскости скольжения и создавать в этой плоскости значительный сдвиг.

Замкнутая дислокационная петля не связана с точками закрепления A и B . Под действием касательного напряжения петля может неограниченно распространяться во все стороны и, если нет других препятствий, выйти на поверхность кристалла. Если зона плоскости, где работает источник, ограничена барьерами, задерживающими движение дислокаций (граница зерна, межфазная граница и др.), то образуется дислокационная конфигурация – *скопление дислокаций*. Это группа одноименных дислокаций, скользящих в одной кристаллографической плоскости и остановленных у барьера.

Следует кратко остановиться на том, почему при напряжении, действующем в одном и том же направлении, дислокация изгибается таким образом. Это происходит в результате того, что исходная чисто краевая дислокация (см. рис. 2.55), изгибаясь, превращается в *смешанную*, содержащую также участки с краевой и винтовой ориентацией. Краевые, винтовые и смешанные участки дислокации, как показано выше, перемещаются по определенному направлению по отношению к вектору Бюргерса $\mathbf{b}$, что и определяет такое движение дислокации при выгибании.

Производительность источника, изображенного на рис. 2.55, в принципе, не ограничена. Но поскольку петли не уходят за пределы зерна, их поля, в конце концов, создают напряжения на базе AB меньше критического: испустив дислокации, источник остановится. У границ зерна наблюдали серии в несколько десятков дислокаций, вышедших из одного источника. Источник может, испустив 10–20 дислокаций, «развалиться» (поле приводит в движение ветвь, служившую «опорой» в точке закрепления). Так или иначе, источник прекращает работу под действием поля либо собственной серии дислокаций, либо дислокаций от других источников.

На замкнутой площадке критическое напряжение размножения от источника может определяться не его базой AB , а некоторым (меньшим) расстоянием от A или B до препятствия C (рис. 2.57,а), непреодолимого для дислокации. Поэтому, в частности, длина базы не может быть более $1/3$ диаметра зерна d в плоскости скольжения. В однополюсном источнике дислокация с одной закрепленной точкой A вращается, «наматываясь» в спираль и порождая не связанные друг с другом полупетли, если дислокации где-то выходят на свободную поверхность кристалла (рис. 2.57,б). Такой источник

может иметь большую базу (до $d/2$) и соответственно меньшее критическое напряжение, чем двухполосный внутри зерна.

Источник Франка–Рида может образоваться также при двойном поперечном скольжении. Допустим, что дислокация распространялась в некой кристаллографической плоскости и была остановлена каким-то препятствием. Тогда дислокация переходит в другую плоскость скольжения, где нет препятствий. Такое *двойное поперечное скольжение* и показано на рис. 2.58.

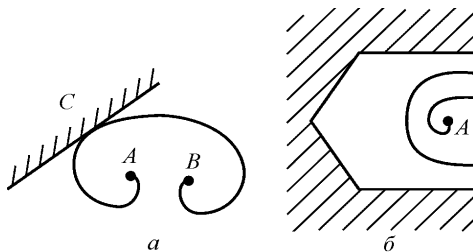


Рис. 2.57. Источники Франка–Рида: а – двухполосный вблизи границы, б – однополосный

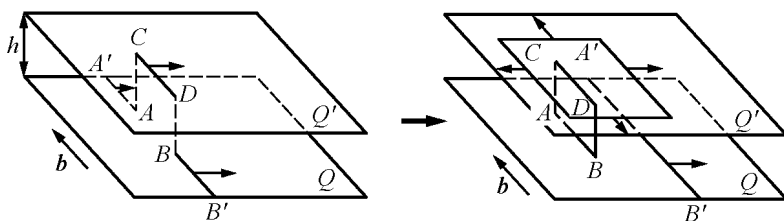


Рис. 2.58. Последовательные стадии размножения дислокаций по механизму двойного поперечного скольжения

Если в плоскости поперечного скольжения из-за низкого касательного напряжения оставшиеся здесь участки дислокации окажутся малоподвижными, то петля (CD), легко распространяющаяся в плоскости скольжения и закрепленная по концам, станет источником Франка–Рида.

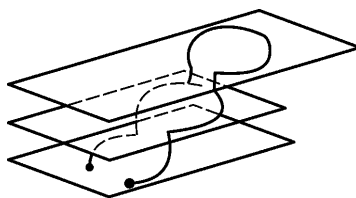


Рис. 2.59. Размножение дислокаций при множественном поперечном скольжении

Множественное поперечное скольжение, которое приводит к образованию дислокационной линии большой протяженности, переходящей из одной параллельной плоскости в другую, и к работе источников Франка–Рида в этих плоскостях, является весьма эффективным механизмом размножения дислокаций (рис. 2.59).

2.2.5 Дислокационные структуры

Скопление дислокаций. Скопление дислокаций – это группа одноименных дислокаций, скользящих в одной кристаллографической плоскости и остановленных у барьера (рис. 2.60).

Энергия скопления на единицу длины ($E_{\text{ск}}$) может быть оценена следующим образом: на расстояниях от скопления R , больших его размера L , скопление ведет себя как *супердислокация* с вектором $\mathbf{B} = N\mathbf{b}$, где N – число дислокаций в скоплении. Это видно из физических соображений при $R \gg L$. Тогда энергию скопления дислокаций можно оценить как $E_{\text{ск}} \sim \frac{D(Nb)^2}{2} \ln \frac{R}{L}$. Энергия же n оди-

ночных дислокаций: $E_n \sim \frac{DNb^2}{2} \ln \frac{R_1}{L}$, где R_1 – радиус обреза для полей напряжения отдельных дислокаций (принимается равным, как правило, половине среднего расстояния между дислокациями). Здесь, конечно, нигде не учитывается энергия ядра дислокаций.

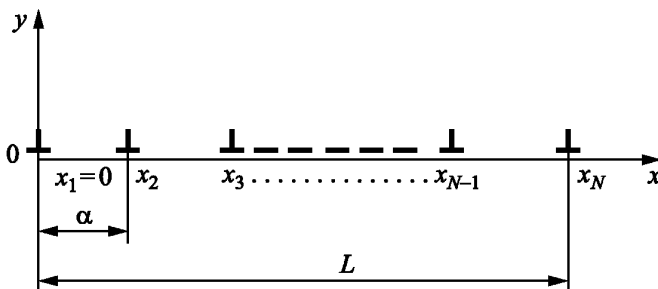


Рис. 2.60. Скопление дислокаций

Легко видеть, что энергия скопления дислокаций больше, чем энергия отдельных дислокаций, его составляющих. Поскольку всякая система стремится перейти в состояние с наименьшей энергией, то скопление дислокаций является неустойчивой конфигурацией и стремится распадаться на отдельные дислокации.

Следовательно, скопление не может образоваться за счет перегруппировок дислокаций, так как всякая перегруппировка приводит к уменьшению энергии. Оно может быть только следствием

испускания нескольких дислокаций каким-либо источником в одной плоскости скольжения. По своей природе скопление – неустойчивое образование, стремящееся распасться на отдельные дислокации или перейти в более устойчивую конфигурацию. На рис. 2.61 изображен переход скопления в иную дислокационную структуру в результате переползания дислокаций скопления в другие плоскости скольжения. Такое расположение дислокаций образует *стенку дислокаций*.

Переползание есть термоактивируемый процесс, требующий диффузии точечных дефектов. Следовательно, дислокационное скопление может существовать сравнительно долго только при низких температурах, когда процессы переползания идут очень медленно.

Скопление является очень мощным концентратором приложенных напряжений и играет поэтому большую роль в пластической деформации и разрушении. Рассмотрим заторможенное у плоской границы скопление из N краевых дислокаций и создаваемые им напряжения (см. рис. 2.60).

Пусть под действием приложенного напряжения и внутренних взаимодействий все дислокации скопления заняли равновесные положения: $x_1 = 0$, x_i , $x_N = L$. Если в плоскости скольжения действует касательное напряжение τ , то на каждую из дислокаций скопления действует сила $f = \tau b$ (на единицу длины). Сила, действующая на последнюю дислокацию, уравновешена противодействием всех остальных дислокаций.

Следовательно, согласно третьему закону Ньютона, последняя дислокация действует на все остальные с добавочной (по отношению к внешнему напряжению) силой $-\tau b$. Продолжая рассуждения, можно убедиться, что m дислокаций из «хвоста» скопления действуют на оставшиеся $(N - m)$ дислокаций с силой $m\tau b$. Возникает ситуация, аналогичная ситуации в системе последовательно связанных N грузов: на последнюю связь действует сила NP . Отличие за-

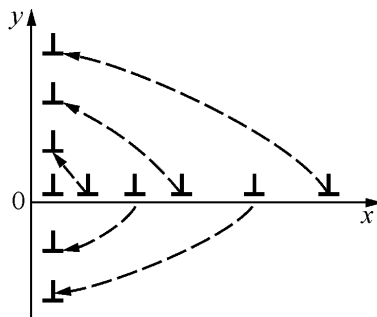


Рис. 2.61. Схема перестройки скопления дислокаций в стенку дислокаций

ключается в том, что каждый из грузов связан только с двумя ближайшими соседями, поэтому нагрузка на связях растет равномерно, а дислокации из-за дальнего действия характера полей напряжений связаны все одновременно. Поэтому добавочные усилия легко найти только для первой, второй и последней дислокаций.

На первую дислокацию передают свои напряжения все $(N-1)$ дислокации. Следовательно, полная сила $F_1 = \tau b + (N-1)\tau b = N\tau b$, т.е. скопление из N дислокаций концентрирует приложенное напряжение в N раз. С такой же силой F_1 должно действовать на головную (первую) дислокацию скопления препятствие, в данном случае плоская граница $x = 0$. Это означает, что скопление может быть заторможено только очень мощным препятствием, способным выдержать большие напряжения. Поэтому *подвижность скопления дислокаций* существенно выше, чем подвижность одиночных дислокаций.

Когда скопление движется через хаотически разбросанные в плоскости скольжения препятствия, расстояние между которыми больше расстояний между дислокациями, то дислокации как бы помогают друг другу при преодолении препятствий, создавая максимальную концентрацию напряжений у наиболее мощных из них.

Эксперименты показали, что повышение напряжения даже в 3–4 раза увеличивает скорость дислокаций на несколько порядков. Эффект повышения напряжений у препятствий является одним из примеров коллективных эффектов в группах дислокаций, обусловленных дальнедействующим характером создаваемых дислокациями напряжений.

Повышение подвижности скопления по сравнению с подвижностью одиночной дислокации должно быть особенно значительным при переменных напряжениях. При действии на скопление постоянного напряжения одного знака процесс преодоления препятствий становится квазиравновесным, а число препятствий, с которыми одновременно взаимодействуют дислокации данного скопления, растет.

При уменьшении напряжения или изменении его знака дислокации отходят от части препятствий. Поэтому при новом импульсе у оставшихся препятствий возникает повышенная концентрация напряжений, и эти препятствия могут быть преодолены в «динамическом режиме», т.е. еще до того, как дислокации подойдут ко всем старым препятствиям. Эта ситуация иллюстрирована на примере

преодоления скоплением двух рядов препятствий, расположенных в шахматном порядке (рис. 2.62).

В квазистатическом режиме головная дислокация успевает прогнуться и взаимодействует со всеми препятствиями одновременно. Иными словами, в квазистатическом режиме препятствия преодолеваются параллельно, а в динамическом – последовательно, что из-за нелинейной зависимости скорости дислокаций от эффективного приложенного напряжения приводит к большей подвижности дислокаций в динамическом режиме (следует учитывать, что при этом также меняется предел текучести).

Очевидно, что некоторое увеличение подвижности в динамическом режиме должно наблюдаться и для изолированной дислокации, но в скоплении с его кооперативными эффектами преодоления препятствий этот эффект является значительно более сильным.

Перейдем к описанию геометрии заторможенного скопления. Найдем сначала расстояние l между головными дислокациями. Точное решение из-за дальнего действия характера напряжений от дислокаций достаточно сложно, ограничимся поэтому приближенной оценкой. Согласно сказанному выше, на две головные дислокации действует добавочная сила $(N - 2)\tau b$. Поскольку расстояние между головными дислокациями l существенно меньше полной длины скопления L , то можно в нулевом приближении пренебречь l и считать, что добавочная сила поровну распределена между рассматриваемыми дислокациями (см. рис. 2.60). Тогда на вторую дислокацию справа налево действует внешняя сила τb и добавочная $\frac{N-2}{2}\tau b$, а слева направо – отталкивающая сила со стороны первой дислокации $\frac{Db^2}{l}$. Это видно из расчета сил, действующих

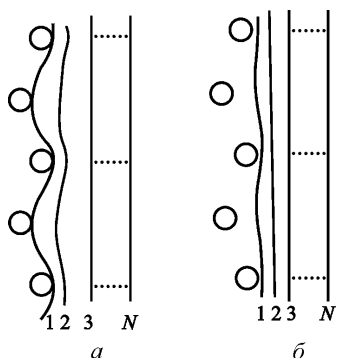


Рис. 2.62. Преодоление скоплением дислокаций двухрядной группы в статическом (а) и динамическом (б) режимах

между двумя краевыми дислокациями, имеющими одну плоскость скольжения; $D = \frac{G}{2\pi(1-\nu)}$. Так как по условию вторая дислокация

находится в покое, то

$$\frac{Db^2}{l} = \tau b + \frac{N-2}{2} \tau b = \frac{1}{2} N \tau b, \quad (2.63)$$

$$l = \frac{2Db}{N\tau}.$$

Оценим, например, расстояние между головными дислокациями в алюминии ($D \approx 600 \text{ кг/мм}^2$) при $N = 25$, $\tau = 6 \text{ кг/мм}^2$. Получим $\frac{l}{b} = 8$, т.е. l порядка нескольких межатомных расстояний.

Полную длину скопления L найдем из условия равновесия последней дислокации (рис. 2.63). Справа налево на нее действует только внешняя сила τb , слева направо – отталкивание всех остальных дислокаций.

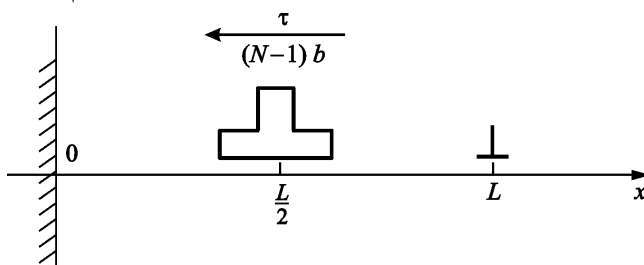


Рис. 2.63. Схема, применяемая для расчета длины дислокационного скопления

Воспользуемся тем, что расстояние между последней и всеми остальными дислокациями скопления много больше, чем расстояние между внутренними дислокациями, и заменим все скопление одной супердислокацией с вектором Бюргерса $(N-1)b$, расположенной в средней точке скопления. Тогда условие равновесия сил примет вид:

$$\frac{D(N-1)b}{L/2} = \tau b, \quad L \approx \frac{2ND}{\tau}. \quad (2.64)$$

Итак, суммарное напряжение, создаваемое всеми дислокациями скопления в его вершине, оказывается равным $F = N\tau b$. В поликри-

сталлах максимальная длина скопления равна размеру зерна L . Тогда можно при заданном напряжении τ_a разместить на длине L

всего $N = \frac{L\tau_a}{2D}$ дислокаций. Поэтому максимальное локальное

напряжение (у границы зерна) $F = \frac{L\tau_a^2 b}{2D}$.

Если для какой-либо дислокационной перестройки, например для преодоления препятствий при пластической деформации или для зарождения микроскопической трещины требуется напряжение τ_1 , то при заданном размере зерна приложенное напряжение должно быть не менее $\tau_a = \tau_p + \sqrt{2D\tau_1 / Lb}$.

Здесь добавлено напряжение τ_p , необходимое для движения дислокации по кристаллу, т.е. для преодоления потенциального рельефа решетки и различных дефектов. Обозначив $\sqrt{2D\tau_1} / b = k$, запишем

$$\tau_a = \tau_p + kL^{-1/2}. \quad (2.65)$$

Данная формула Холла–Петча хорошо описывает многие экспериментальные данные о зависимости предела текучести от размера зерна в поликристаллическом материале.

Препятствиями, способными удерживать скопления дислокаций, могут служить, в частности, стенки. Тогда в эту формулу вместо l входит не размер зерна, а расстояние между стенками (размер «субзерна»).

Для вычисления полного напряжения от скопления его представление отдельными дислокациями (так называемое дискретное) неудобно, так как ответ получается в виде суммы по координатам всех дислокаций. Поэтому используется другое приближение, называемое *континуальным*. В соответствии с этим приближением каждую из дислокаций скопления разбивают на бесконечное число бесконечно малых дислокаций, распределение которых по оси x описывается функцией $\rho(x)$ – линейной плотностью дислокаций.

Тогда $\int_{x_1}^{x_2} \rho(x) dx$ есть суммарный вектор Бюргерса дислокаций скоп-

ления в интервале (x_1, x_2) . Разумеется, $\int_0^L \rho(x) dx = Nb$, т.е. суммарный

вектор Бюргерса скопления сохраняется.

Из условия равновесия каждой бесконечно малой дислокации можно найти функцию распределения $\rho(x)$. Например, для заторможенного скопления в поле постоянного напряжения

$$\rho(x) = \frac{\tau}{\pi G} \sqrt{\frac{L-x}{x}}. \quad (2.66)$$

С помощью $\rho(x)$ можно найти напряжения в любой точке вне скопления. Величина σ_{xx} от скопления дислокаций в точке (x, y) запишется:

$$\sigma_{xx}(x, y) = -\frac{G}{2\pi(1-\nu)} \int_0^L \rho(x') \frac{y[3(x-x')^2 + y^2]}{[(x-x')^2 + y^2]^2} dx'. \quad (2.67)$$

Итак, дислокационное скопление есть низкотемпературная неустойчивая конфигурация, создающая большие напряжения и способная за счет коллективных эффектов относительно легко преодолевать препятствия в плоскости скольжения.

Стенка дислокаций. При повышенных температурах при определенных условиях дислокационное скопление может перестраиваться в дислокационную стенку (рис. 2.64). Дислокационная стенка соответствует положению устойчивого равновесия, поэтому энергия конфигурации $E_{\text{ст}}$ меньше, чем энергия такого же числа отдельных дислокаций. Это ясно из общих соображений, так как поле сжатия каждой из дислокаций накладывается на поле растяжения от всех дислокаций, расположенных выше, а поле растяжения – на поле сжатия всех дислокаций, расположенных ниже. Поэтому поля от каждой дислокации практически компенсируются на расстояниях порядка d – расстояния между дислокациями. Следовательно, энергия такой стенки ($E_{\text{ст}}$) имеет вид

$$E_{\text{ст}} = \frac{Db^2}{2} n \ln \frac{d}{r_0}, \quad (2.68)$$

где $D = \frac{G}{2\pi(1-\nu)}$ (без учета энергии ядра дислокации), n – число дислокаций.

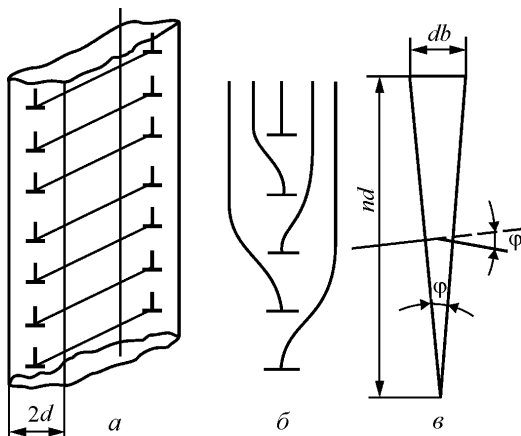


Рис. 2.64. Стенка дислокаций:

a – область распространения напряжений; b – расположение экстраполокостей;
 c – представление стенки в виде эквивалентного клина

Из приведенных выше рассуждений следует один очень важный вывод: энергия дислокационной конфигурации из n дислокаций E_n может существенно отличаться от энергии отдельных дислокаций nE за счет изменения поля дальнодействующих напряжений, причем это отличие тем больше, чем больше количество дислокаций.

Поэтому следует ожидать, что на начальных этапах пластической деформации, когда плотность дислокаций мала, основную роль играют свойства индивидуальных дислокаций, связанные со строением их ядра. Напротив, при больших степенях пластической деформации и увеличении плотности дислокаций основной вклад в энергию и ее изменение должны давать дальнодействующие поля напряжений от групп дислокаций. Соответственно основную роль должны играть коллективные эффекты – свойства и взаимодействия больших дислокационных групп. При больших деформациях строение ядра дислокации должно влиять на пластическую деформацию в гораздо меньшей степени, чем при малых.

Отметим основные свойства дислокационной стенки. Напряжения от отдельных дислокаций стенки гасят друг друга на расстоя-

ниях, больших расстояний между дислокациями d . Поэтому стенка является плоским дефектом кристаллической решетки толщиной $\sim 2d$ (см. рис. 2.64). Вследствие этого уменьшения напряжений энергия дислокаций в стенке существенно (в 3–4 раза) меньше, чем энергия хаотически распределенных дислокаций. Следовательно, стенка является очень стабильной дислокационной конфигурацией.

Каждая дислокация в стенке имеет свою плоскость скольжения. Поэтому для образования стенки необходим процесс переползания дислокаций, испущенных хаотически или в одной плоскости скольжения. Отсюда вытекает, что стенка в противоположность скоплению может быть типичным элементом дислокационной структуры только при достаточно высоких температурах: $T \geq (0,3 - 0,5)T_{пл}$ (в зависимости от деформации).

Простейшая дислокационная стенка из параллельных краевых дислокаций является границей наклона в кристалле. Действительно, если одна краевая дислокация может рассматриваться как край лишней полуплоскости, вставленной в кристалл, то граница наклона есть пачка таких полуплоскостей, оканчивающихся на разных уровнях одной плоскости.

Рассмотрим n таких плоскостей (см. рис. 2.64,б). Очевидно, что их действие на кристалл (на расстояниях, больших d от плоскости стенки) эквивалентно действию сплошного клина высотой nd и шириной nb . Следовательно, образование дислокационной стенки приведет к разориентации двух соседних частей кристалла на угол $\varphi = b/d$. Для небольших напряжений $d > 50b$ и $\varphi < 1^\circ$. Деформация при таких напряжениях и высоких температурах может привести к образованию стенок и появлению слабо разориентированных областей внутри зерен. Такие области называются обычно *субзернами* или *блоками*, а границы между ними (т.е. дислокационные стенки) – *субграницами*.

При повышении напряжений плотность дислокации в стенках растет, d уменьшается, и φ может достигать $5\text{--}10^\circ$, т.е. превращаться в границу зерна. В результате в процессе деформации за счет перестройки дислокаций зерна дробятся.

Можно показать, что граница из винтовых дислокаций является границей кручения, т.е. две соседние области кристалла, разделенные такой границей, повернуты относительно друг друга на угол $\varphi = b/d$ вокруг оси, перпендикулярной границе. Поэтому стенки из

краевых и винтовых дислокаций часто называют границами наклона и границами кручения, соответственно. Эти два типа границ являются двумя крайними случаями стабильных границ, не создающих никаких напряжений на больших расстояниях. Кроме них, на практике часто наблюдается множество границ смешанного типа, напряжения около которых релаксированы не полностью.

Системы субграниц. Бесконечной можно считать субграницу, рассекающую весь монокристалл (краевые эффекты при этом описываются как силы изображения). В поликристалле единственно реальный объект – конечная субграница. В стенке из N дислокаций высотой $H = Nh$ отсутствует полная компенсация полей (рис. 2.65).

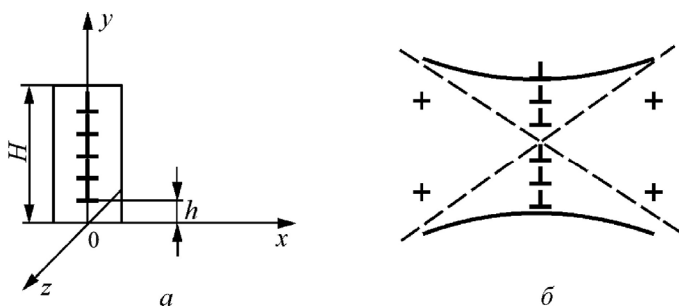


Рис. 2.65. Конечная стенка дислокаций (а) и ее поле напряжений (б)

Замкнутых выражений для сумм, описывающих поле стенки, при конечных n не существует. Его можно исследовать только численно, но в задаче не один характерный масштаб, а два: шаг дислокаций h и размер стенки H . Для качественного анализа соответственно надо расчленить и поле. Прежде всего, при $x, y \ll h$ (около оси каждой отдельной дислокации) все решает только ее собственное поле. Далее, при $|x| < h, |y| \ll H$ (близко к плоскости стенки и далеко от ее концов) получится примерно такое же периодическое экспоненциально затухающее поле, как и для бесконечной стенки. Наконец, далеко от всей стенки в целом ($|y| \gg H$ или $|x| \gg h$) поле примерно такое же, как если бы все n дислокаций находились в центре стенки (составляли одну дислокацию с вектором Бюргерса nb): из такой далекой точки наблюдения стенка видна под малым углом, и перестановка дислокаций внутри нее ничего существенно не изменяет. Но поле одной дислокации убывает как $1/r$, т.е. и поле

конечной стенки дальнodelствующее, и в этом его главное отличие от стенки бесконечной.

Теперь ясно, что численно исследовать целесообразно только «среднюю часть» поля – область $h \leq x$, $|y| < \frac{H}{2}$. Здесь есть такие же полосы притяжения и отталкивания, но они короткие. На расстояниях $|x| > H$ начинается область общего отталкивания от «суммарной» дислокации nb . Через крайние дислокации стенки (рис. 2.65,б) проходит граница двух «чаш притяжения», откуда все одноименные дислокации втягиваются до единственного устойчивого положения $x = 0$, подстраивая стенку (а дислокации противоположного знака выталкиваются к краю чаши). Таким образом, конечная стенка «растет в высоту», отбирая нужные дислокации из окружающего объема. Чем больше дислокаций в стенке, тем сильнее ее дальнodelствующее поле (пропорциональное Nb). Поэтому стенка растет автокаталитически с самоускорением.

Дорекристаллизационные процессы (не приводящие к формированию или движению границ зерна) самопроизвольной перестройки систем дислокаций в направлении большей устойчивости имеют собирательное название «полигонизация». Движущей силой полигонизации служит упругая энергия системы дислокаций, а кинетику определяет обычно переползание тех дислокаций, которые не могут двигаться к субгранице только скольжением. Поэтому полигонизацию чаще наблюдают при нагреве после деформации, при горячей деформации (и ползучести) или при охлаждении после за- твердевания.

Субграницы разбивают монокристаллы или зерно на *субзерна* (они же – «фрагменты» и «блоки»). Чтобы описать систему субграниц, не вдаваясь в детали строения каждой из них, субграницу рассматривают как некоторую однофазную поверхность, создающую разворот на постоянный угол ϖ и имеющую постоянную удельную энергию $\sigma(\varpi)$ (оставляя пока открытым вопрос о дальнodelствующем поле кромки субграницы и его энергии). Отдельные площадки субграниц могут стыковаться попарно в ломаную границу или по три – «в тройной стык» субзерен или вообще «повиснуть» в решетке (рис. 2.66).

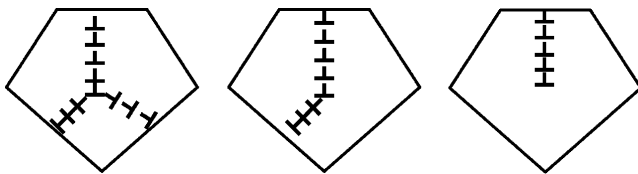


Рис. 2.66. Возможные сочетания субграниц

Из-за малой устойчивости субграниц, состоящих из смешанных дислокаций, в решетке преобладают «чистые» границы наклона и кручения. Поэтому существует лишь ограниченное число ориентировок субграниц в пространстве. По линии пересечения двух субграниц их «четверной стык» обычно распадается на два тройных с уменьшением площади и энергии границ.

Не всякое сочетание трех субграниц в стыке возможно: у дислокаций, не параллельных стыку, нет концов – они переходят из одной субграницы в другую, и их плотности в трех границах взаимосвязаны.

Плотность же дислокаций, параллельных стыку в разных субграницах, вообще говоря, ничем не связана. Поэтому нет жесткого геометрического ограничения трех углов для субграниц, сходящихся в стык. Если рассматривать субграницу как поверхность с постоянным разворотом ϖ и поверхностной энергией $\sigma(\varpi)$, то ее периметр – это особый линейный дефект решетки: на его оси происходит скачок разворота и создается дальнедействующее поле от края субграницы. Охватив кромку субграницы контуром Бюргерса, учтем изменения вдоль контура не только смещений, но и поворотов. Назовем *дисклинацией* линейный дефект решетки, ось которого охватывает замкнутый контур Бюргерса (разрыв смещений $b = 0$), но при обходе по контуру накапливается разворот на угол ϖ :

$$\oint dU = 0 \quad \oint d\varpi = \varpi.$$

Как и дислокацию, дисклинацию тоже характеризуют два независимых вектора: направление оси l и *вектор ротации* ϖ (*вектор Франка*). В отличие от вектора Бюргерса, вектор ϖ отображает угол.

Периметр субграницы – дисклинация (строго говоря, на кромке субграницы лежит и одна дислокация, но ее поле уже учтено как свойство субграницы). По тем же причинам, что и для дислокации,

для дисклинации в решетке действуют геометрические законы сохранения: дисклинация внутри кристалла непрерывна (образует замкнутую петлю), вектор ротации $\vec{\omega}$ вдоль всей дисклинации сохраняется (меняя в неподвижной системе координат знак на противоположной стороне петли). При этом выполняется закон сложения $\vec{\omega}_3 = \vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2$ при реакции между дисклинациями и *правило Кирхгофа* $\sum \vec{\omega}_i = 0$ в точках их ветвления.

В отличие от дислокации, для дисклинации в решетке нет дискретного набора векторов ротации: любые повороты $\vec{\omega}$ возможны и плавно регулируются плотностью дислокаций в субгранице. По ориентировке вектора ротации относительно оси l и плоскости петли можно выделить три типа дисклинаций. Клиновые дисклинации (*дисклинации I типа*) – вектор $\vec{\omega} \parallel l$, соответствует наклону около оси дислокации. Два типа дисклинаций кручения: с вектором $\vec{\omega} \parallel n$ (кручение в плоскости петли) – *дисклинация II типа*; с вектором $\vec{\omega}$ вдоль «третьего направления» $m = l \times n$ (ось кручения $\vec{\omega}_3$ лежит в плоскости петли, но перпендикулярна оси дисклинации) – *дисклинация III типа*.

У квадратной петли дисклинации, очерчивающей площадку границы наклона (рис. 2.67,*а*), два клиновых участка (параллельно краевым дислокациям, задающим наклон в субгранице) и две дисклинации кручения типа *III*. Если петля очерчивает границу кручения, то все ее кромки – дисклинации кручения одного типа *II* (рис. 2.67,*б*).

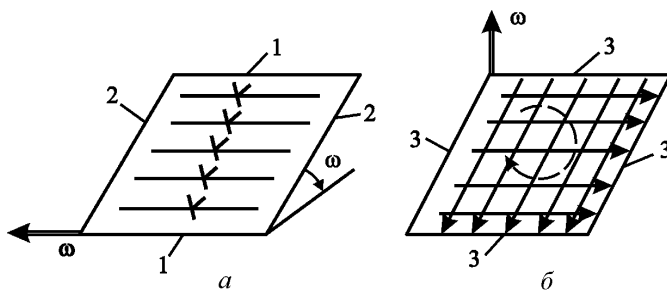


Рис. 2.67. Петли дисклинации, очерчивающие границу наклона (*а*) и границу кручения (*б*):

1 – клиновая дисклинация; 2 – дисклинация кручения типа *III*;
3 – дисклинация кручения типа *II*

Поскольку энергия поля дисклинации квадратично зависит от угла ω , дальнедействующее поле отсутствует лишь у тех стыков субграниц, где $\sum \varpi_i = 0$. Разница хорошо видна для кубика материала, очерченного петлями дислокаций (рис. 2.68,а). Одна стопка петель образует четыре субграницы («верх» и «низ» открыты). Развороты на этих субграницах разные (ω_1 – на краевых сторонах, $\omega_2 = \frac{\omega_1}{2}$ – на винтовых). Есть дальнедействующее поле деформаций, которое и сопрягает кубик с остальным объемом через «открытые» грани.

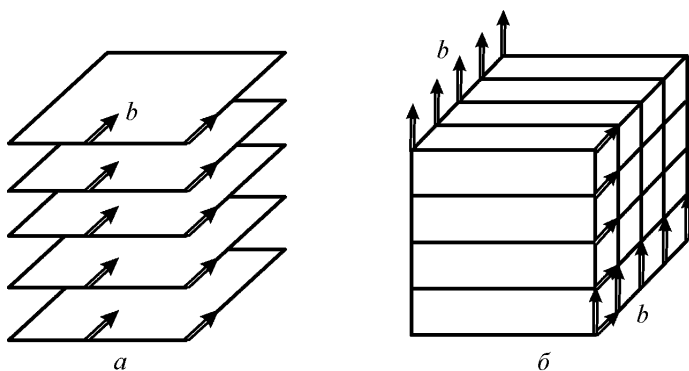


Рис. 2.68. Кубические субзерна, очерченные одной (а) и двумя (б) стопками петель дислокаций

Если эти грани закрыть второй системой петель (рис. 2.68,б), то по всем ребрам их сумма $\sum \varpi_i = 0$ – теперь все грани замкнуты одинаково, и от кубика нет дальнего действия. Как видно из рисунка, не всякая система петель дислокаций составляет стабильную (без дальних полей) систему субзерен. При этом необходимо условие $\sum \varpi_i = 0$. Если энергию субграницы $\sigma(\omega)$ интерпретировать как ее поверхностное натяжение и изобразить перпендикулярным стыку вектором σ_i в плоскости границы, то (так же, как для пленок) условие равновесия $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = 0$, или в проекции на одну из границ $\sigma_1 + \sigma_2 \cos \theta_2 + \sigma_3 \cos \theta_3 = 0$ (рис. 2.69), где θ_i – двугранные углы между границами.

Для каждой решетки есть небольшое число ориентировок вполне устойчивых плоских субграниц. К ним и приходит в конце концов система субграниц. «Устойчивость в большом» (по условию $\sum \varpi_i = 0$ в стыках) устанавливается перемещениями дислокаций на большие расстояния в полях дисклинаций, а «устойчивость в малом» (по условию $\sum \sigma_i = 0$) – за счет местных движений границ около стыка.

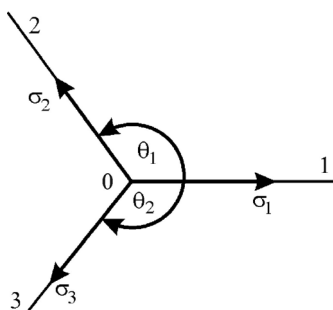


Рис. 2.69. Равновесие натяжений трех субграниц (1–3) в стыке

Слияние двух устойчивых субграниц всегда дает некоторый выигрыш в энергии. Выигрыш большой: $\Delta\sigma \sim \sigma$, если направления ϖ разные, и малый (если $\Delta\sigma \ll \sigma$), если их оси ϖ одинаковые – здесь выигрыш лишь за счет нелинейности $\sigma(\varpi)$. Поэтому никакая система субграниц не устойчива абсолютно по отношению к слиянию субзерен.

2.2.6. Дислокации в типичных кристаллических структурах

Деление дислокаций на полные и частичные. Ранее геометрия основных типов дислокаций (краевой, винтовой и смешанной) рассматривалась на примере простой кубической структуры, в которой атомы находятся только в вершинах элементарной кубической ячейки. При этом каждый раз подразумевалось, что после пробега дислокации в зоне сдвига полностью восстанавливается исходная конфигурация атомов в пространстве. Вектор Бюргерса такой дислокации является одним из трансляционных векторов решетки, характеризующих тождественную трансляцию – перенос решетки таким образом, что конечное ее положение нельзя отличить от начального положения.

В случае примитивной кубической решетки тождественную трансляцию характеризует не только ребро элементарного куба $a\langle 100 \rangle$. Если всю решетку сместить вдоль диагонали грани куба $\langle 110 \rangle$ на ее величину (на $a\sqrt{2}$), то также полностью восстановится

расположение атомов по узлам исходной кубической решетки. Тожественная трансляция обеспечивается и при смещении решетки вдоль пространственной диагонали куба $\langle 111 \rangle$ на величину этой диагонали ($a\sqrt{3}$).

Дислокации в простой кубической структуре, имеющие векторы Бюргерса $b\langle 100 \rangle$, $b\langle 110 \rangle$ или $b\langle 111 \rangle$, называются *единичными* или *дислокациями единичной мощности*.

Тожественную трансляцию в простой кубической решетке характеризуют не только единичные векторы $a\langle 100 \rangle$, $a\langle 110 \rangle$ и $a\langle 111 \rangle$, но и любые другие векторы, которые в целое число раз (n) больше единичных и имеют с ними одинаковое направление (например: $na\langle 100 \rangle$, где $n = 1, 2, 3, \dots$). В принципе возможны дислокации, у которых вектор Бюргерса в целое число раз больше единичного. Такие дислокации называются дислокациями n -кратной мощности. Например, на рис. 2.70 схематично изображены кристаллы с краевой дислокацией единичной и двукратной мощности.

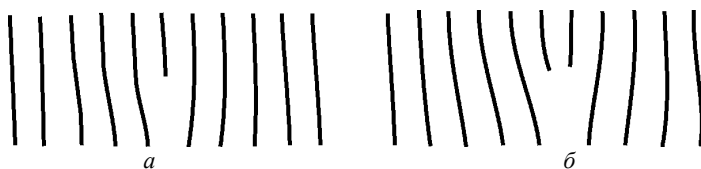


Рис. 2.70. Краевые дислокации единичной (а) и двукратной мощности (б)

Ясно, что при мощности вектора больше единичной энергия искажения решетки очень велика, и такая дислокация n -кратной мощности неустойчива и делится на n единичных дислокаций. В случае, показанном на рис. 2.70,б, вместо одной дислокации вблизи краев двух соседних экстраплоскостей образуются две отдельные дислокации, каждой из которых соответствует одна экстраплоскость.

Единичные дислокации с векторами $a\langle 100 \rangle$, $a\langle 110 \rangle$ и $a\langle 111 \rangle$ имеют разную энергию. В кристалле должны преобладать единичные дислокации с минимальной энергией, т.е. с наименьшим вектором Бюргерса. В простой кубической решетке это дислокации с вектором Бюргерса $a\langle 100 \rangle$.

Единичные дислокации и дислокации с n -кратной мощностью обеспечивают при пробеге через кристалл тождественную трансляцию решетки. Такие дислокации называются полными.

Типичные кристаллические структуры металлов существенно отличаются от простой кубической. В ГЦК, ОЦК и ГПУ структурах существуют дислокации с такими векторами Бюргерса, что перемещение их не приводит к тождественной трансляции решетки в зоне сдвига, хотя и обеспечивает новое механически стабильное положение атомов. Обычно вектор Бюргерса этих дислокаций и, соответственно, энергия меньше чем у единичной дислокации минимальной мощности в данной решетке. Дислокации с вектором Бюргерса, не являющимся вектором тождественной трансляции, называют неполными или частичными. Они играют исключительно важную роль в разнообразных процессах, протекающих в кристаллах. Каждый тип кристаллической структуры характеризуется своими полными и частичными дислокациями.

В заключение необходимо обратить внимание на то, что подразделение дислокаций на краевые, винтовые и смешанные, с одной стороны, и полные и частичные, с другой, основано на разных признаках. В основу деления дислокаций на краевые, винтовые и смешанные положена ориентация линии дислокации по отношению к вектору Бюргерса. В основу же подразделения дислокаций на полные и частичные положена величина вектора Бюргерса (в сопоставлении с единичным вектором тождественной трансляции решетки). Поэтому, например, полная дислокация может быть как краевой, так и винтовой или смешанной. Смешанная дислокация может быть и полной, и частичной.

Энергетический критерий дислокационных реакций. Полная дислокация может расщепляться (диссоциировать) на частичные дислокации $b_1 = b_2 + b_3$; частичные могут объединяться ($b_1 + b_2 = b_3$). Одни частичные дислокации могут рекомбинировать, давая другие частичные дислокации ($b_1 + b_2 = b_3 + b_4$). Возможны и другие варианты дислокационных реакций.

В приведенной форме записи дислокационных реакций слева от знака равенства стоят векторы Бюргерса исходных дислокаций, вступающих в реакцию, а справа – векторы Бюргерса дислокаций, получающихся в результате реакции. Сумма векторов Бюргерса, вступающих в реакцию, равна сумме векторов Бюргерса, образу-

щихся в результате реакции. Поэтому, например, если протекает дислокационная реакция

$$\mathbf{k}_1[u_1 v_1 w_1] = \mathbf{k}_2[u_2 v_2 w_2] + \mathbf{k}_3[u_3 v_3 w_3],$$

где $\mathbf{k}_1[u_1 v_1 w_1]$ и т.д. – векторы Бюргерса в кристаллографических индексах, то $k_1 u_1 = k_2 u_2 + k_3 u_3$; $k_1 v_1 = k_2 v_2 + k_3 v_3$; $k_1 w_1 = k_2 w_2 + k_3 w_3$.

Разнообразные дислокационные реакции подчиняются *критерию Франка*: реакция возможна в том случае, если сумма квадратов векторов Бюргерса исходных дислокаций больше суммы квадратов векторов Бюргерса дислокаций, являющихся результатом реакции. Легко понять, что критерий Франка (правило квадратов) основывается на двух положениях: 1) – энергия дислокаций пропорциональна квадрату вектора Бюргерса; 2) – реакция должна приводить к уменьшению энергии системы. Неустойчивость полной дислокации n -кратной мощности (nb) и распад ее на n единичных дислокаций с вектором Бюргерса b согласуется с тем, что $n^2 b^2 > n b^2$.

Плотнейшие упаковки и дефекты упаковки. Геометрия и основные особенности характерных дислокаций в типичных металлических структурах тесно связаны с особенностями плотнейших упаковок. Для понимания частичных дислокаций необходимо совершенно отчетливо представлять себе пространственное расположение атомов в плотнейших упаковках (описано в п. 1.4.1) и возможные отступления от закономерного расположения плотноупакованных слоев – *дефекты упаковки*.

В плотнейших упаковках возможны бесчисленные варианты чередования плотноупакованных слоев, но только варианты $ABABAB\dots$ и $ABCABCABC\dots$ относятся к свойственным металлам гексагональным и кубическим плотнейшим упаковкам.

В чередовании плотноупакованных слоев возможны отступления от того порядка, который свойственен ГЦК и ГПУ кристаллам. Прослойку с нарушенным чередованием плотноупакованных слоев называют дефектом упаковки.

Дефект упаковки можно создать разными путями: сдвигом в плоскости плотнейшей упаковки, удалением или, наоборот, внедрением одной плотноупакованной плоскости (или части её) и другими способами.

Рассмотрим несколько примеров дефектов упаковки в ГПУ и ГЦК структурах.

В ГПУ структуре дефект упаковки можно получить, если один из слоев A со всеми вышележащими слоями сдвинуть так, чтобы атомы этого слоя попали в соседние лунки:

$$ABAB \downarrow ABABAB....$$

$$ABAB \text{ } \mathbf{C}ACACA....$$

При этом атомы A переходят в положение C , а атомы B в положение A . В результате около плоскости сдвига получается чередование слоев ABC и BCA (отмечено выделением), свойственное ГЦК структуре. Ниже плоскости сдвига остается нетронутым чередование $ABAB....$, а выше появляется новое чередование $CACA....$, которое, также как и $ABAB....$, характеризует ГПУ структуру. Таким образом, рассматриваемый дефект в ГПУ структуре является прослойкой ГЦК структуры.

В ГЦК структуре чередование слоев можно получить, если один из слоев B со всеми вышележащими плотноупакованными слоями сдвинуть так, чтобы атомы этого слоя попали в соседние лунки:

$$ABC \downarrow ABCABC.....$$

$$ABC \text{ } \mathbf{B}CABCA....$$

При этом атомы A переходят в B , атомы B – в положение C , атомы C – в положение A . В результате около плоскости сдвига получается чередование слоев $BCBC$, свойственное ГПУ структуре.

Если в ГЦК структуре изъять одну из плоскостей B (или часть ее) и сблизить по нормали две половинки кристалла, чтобы исключить образовавшуюся пустоту, то получим чередование слоев $ABCACBCB...$ (рис. 2.71)

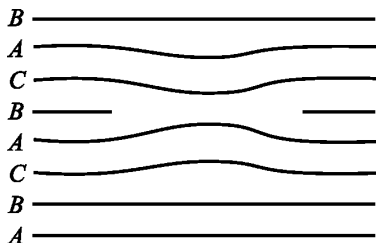


Рис. 2.71. Дефект упаковки вычитания в ГЦК структуре

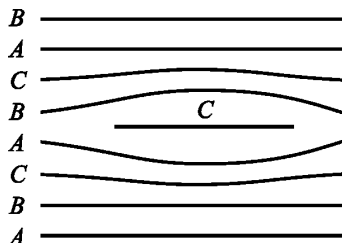


Рис. 2.72. Дефект упаковки внедрения в ГЦК структуре

Здесь также получается прослойка $CACA$ ГПУ структуры в ГЦК структуре. Такой дефект называют дефектом упаковки вычитания.

Внедряя между нормально чередующимися слоями ГЦК структуры полную или неполную атомную плоскость (плоскость C между A и B на рис. 2.72), получаем чередование слоев $ABCACBСAB...$ с дефектом упаковки внедрения.

В ГПУ структуре недостаточно только изъять одну из плотноупакованных плоскостей и сблизить по нормали две половинки кристалла, так как при этом в соседнее положение попадают одинаковые плоскости (AA или BB), и упаковка не получается плотнейшей. Необходимо еще тангенциальное смещение одной части кристалла по отношению к другой. Например, если в ГПУ структуре изъять плоскость B , произвести тангенциальное смещение и сближение по нормали двух половинок кристалла, то получим чередование слоев $ABABACACA...$ Сдвиг произведен так, что атомы A по одну сторону от плоскости сдвига попали в лунки C , а атомы B – в положение A . В результате в ГПУ структуре образовалась прослойка BAC ГЦК структуры. Если в ГПУ структуру внедрить одну плотноупакованную плоскость C , то также получится прослойка ГЦК структуры: $ABABCABAB$ (рис. 2.73).

Дефект упаковки имеет атомные размеры в одном измерении и значительно большие размеры в двух других измерениях, т.е. является представителем двумерных дефектов. Появление дефекта упаковки не изменяет число ближайших соседей, ни расстояния до них.

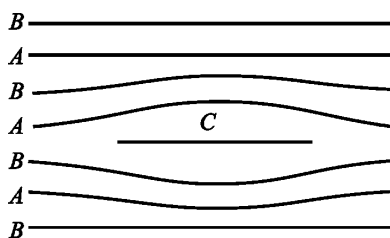


Рис. 2.73. Дефект упаковки внедрения в ГПУ структуре

Но как показывает зонная теория, из-за изменения в расположении следующих слоев (не ближайших) возрастает энергия электронного газа. Следовательно, с появлением дефекта упаковки связан избыток энергии, который называют энергией дефекта упаковки. Под ней подразумевают избыточную свободную энергию единицы площади дефекта упаковки.

Характерные полные (единичные) дислокации. Рассмотрим полные дислокации на примере ГПУ структуры. Элементарная ячейка ГПУ структуры представлена на рис. 2.74.

Плоскостью плотнейшей упаковки является плоскость базиса (0001), а направлением плотнейшей упаковки $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$. В этом

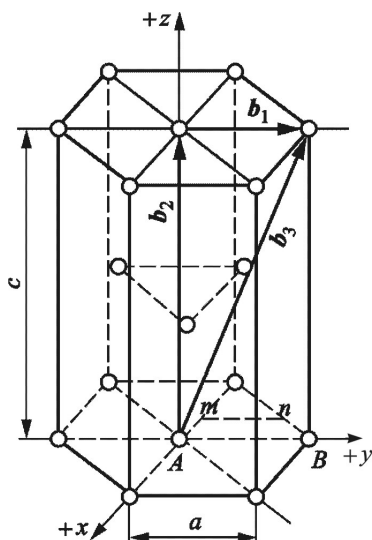


Рис. 2.74. Элементарная ячейка ГПУ структуры с векторами Бюргера единичных дислокаций: $b_1 = 1/3 [\bar{1}2\bar{1}0]$; $b_2 = 1 [0001]$; $b_3 = 1/3 [\bar{1}2\bar{1}3]$

направлении и находится минимальный единичный вектор тождественной трансляции ГПУ структуры $b_1 = 1/3 [\bar{1}2\bar{1}0]$. Его мощность равна a . Мощность вектора $b_2 = 1 [0001]$ равна c , а мощность вектора $b_3 = 1/3 [\bar{1}2\bar{1}3]$ равна $\sqrt{a^2 + c^2}$. В свою очередь, для ГПУ структуры $c = \sqrt{8/3} a$.

В металлах с ГПУ структурой скольжение дислокаций экспериментально наблюдают в плоскостях базиса $\{0001\}$, призмы $\{10\bar{1}0\}$, пирамиды первого рода $\{10\bar{1}0\}$ и пирамиды второго рода $\{11\bar{2}2\}$ (рис. 2.75).

В левой части рис. 2.76 показаны три параллельных слоя (плоскости) плотнейшей упаковки. Черные кружки обозначают атомы нижней

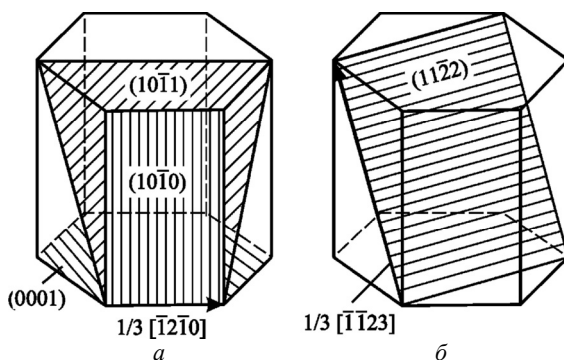


Рис. 2.75. Кристаллографические плоскости ГПУ структуры

плоскости в положениях A ; малые светлые кружки обозначают атомы второй плоскости в положениях B , находящиеся в лунках нижней плоскости, т.е. в центре треугольников из атомов A . Большие светлые кружки от-

носятся к атомам в положениях A в первом слое (над черными кружками). Кружки одного сорта соединены своей системой линий, чтобы подчеркнуть расположение их по узлам гексагональных сеток. Положения C остаются незанятыми, так как ГПУ структура характеризуется последовательностью слоев $ABABAB...$

Единичным вектором тождественной трансляции является любой отрезок, соединяющий соседние положения A и A , или B и B в одном слое плотнейшей упаковки, т.е. равный периоду решетки a (отрезок pq на рис. 2.76).

Если разрезать верхний слой по линии $I-I$ и сдвинуть часть его вправо на величину единичного вектора трансляции так, чтобы атом третьего слоя p оказался в положении q , то в правой части после сдвига восстановится исходное чередование слоев. При этом обнажаются ряды атомов в положениях A и B из первого и второго слоя, находящихся в вертикальных плоскостях $I-I$ и $II-II$.

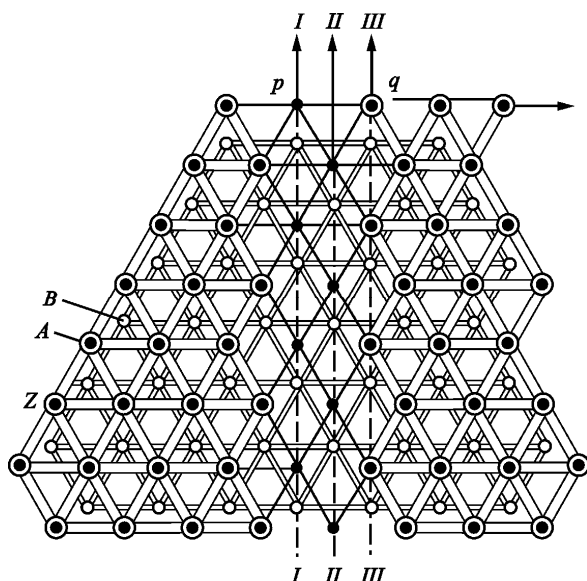


Рис. 2.76. Единичная краевая дислокация в плоскости (0001) в ГПУ структуре

Теперь представим себе не три слоя плотнейшей упаковки (рис. 2.76), а кристалл, состоящий из множества таких слоев с чередованием $ABABAB...$ и находящихся выше и ниже плоскости рисунка. Пусть плоскость скольжения проходит между слоем из

атомов B (малые светлые кружки) и слоем из атомов A (большие светлые кружки). Если часть кристалла выше плоскости скольжения сдвинется на единичный вектор трансляции pq в этой плоскости, то возникают две неполные вертикальные экстраплоскости $I-I$ и $II-II$. Вокруг краев таких экстраплоскостей решетка сильно искажена. Так, расстояние между большими светлыми кружками по обе стороны от кромок экстраплоскостей должно быть меньше, чем показано на рис. 2.76. Каждая из экстраплоскостей содержит атомы в положениях A и B .

Согласно сказанному, вдоль линий $I-I$ и $II-II$ проходит единичная краевая отрицательная дислокация (экстраплоскости находятся в нижней половине кристалла). На рис. 2.77 показана положительная краевая единичная дислокация.

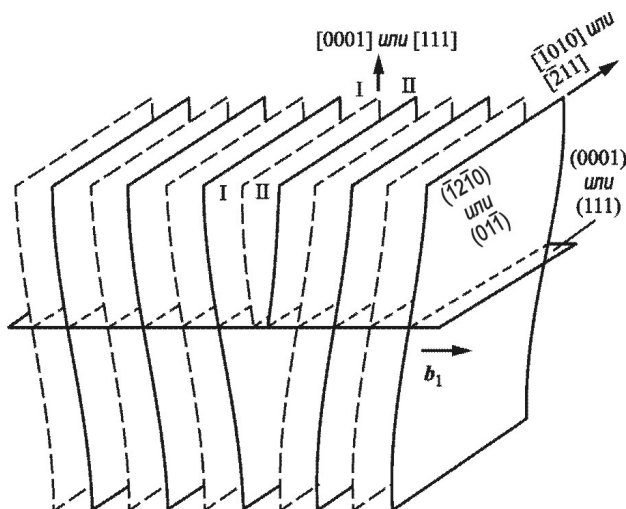


Рис. 2.77. Единичная краевая дислокация в ГПУ и ГЦК структурах:
 $I-I$ и $II-II$ – экстраплоскости; $b_1 = a/3[\bar{1}2\bar{1}0]$ или $a/2[01\bar{1}]$

При скольжении единичной краевой дислокации атомы смещаются на небольшие расстояния (меньше межатомного) только в области ее ядра (вокруг края двух экстраплоскостей) в направлении перпендикулярном линии дислокации. Конечный результат направленных атомных смещений в области ядра дислокации такой же, как если бы атомы A (большие светлые кружки на рис. 2.76) из положений q на линии III сместились на величину вектора $b_1 =$

$= 1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$ в положении p на линии $I-I$. В этом случае края экстраплоскостей проходят вдоль линий $II-II$ и $III-III$, а не $I-I$ и $II-II$, и дислокация окажется смещенной на величину вектора $b_1 = 1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$.

Аналогично можно представить полные дислокации в ГЦК структуре, только здесь линии дислокаций лежат в плотноупакованных слоях $\{111\}$, а экстраплоскостями являются плоскости $\{110\}$. Векторами Бюргерса полных единичных дислокаций в ГЦК структуре являются векторы $a/2\langle 110 \rangle$, $a\langle 100 \rangle$ и $a\langle 110 \rangle$, наименьшим из которых является вектор $a/2\langle 110 \rangle$.

В ОЦК структуре возможны единичные дислокации с векторами Бюргерса $b_1 = 1/2\langle 111 \rangle$, $b_2 = \langle 100 \rangle$ и $b_3 = \langle 110 \rangle$. Наименьшим вектором является вектор $b_1 = 1/2\langle 111 \rangle$. Дислокации $b_1 = 1/2\langle 111 \rangle$, имеющие среди всех полных дислокаций самую низкую энергию, встречаются чаще всего. Геометрию образования характерных дислокаций в ОЦК структуре представить себе трудно, так как в ней нет такого простого чередования слоев, как в плотнейших упаковках. Например, последовательность упаковок атомных слоев $\{112\}$ в ОЦК структуре – $ABCDEFABCDEF\ldots$, т.е. ОЦК структура является шестислойной.

Частичные дислокации Шокли. Расщепленные дислокации. Рассмотрим *частичную дислокацию Шокли* на примере ГПУ структуры. На рис. 2.78 представлено расположение атомов (шаров) на плоскости плотнейшей упаковки, в случае ГПУ структуры это плоскости $\{0001\}$, в ГЦК структуре плоскости $\{111\}$.

Образованию единичной дислокации соответствует единичный вектор

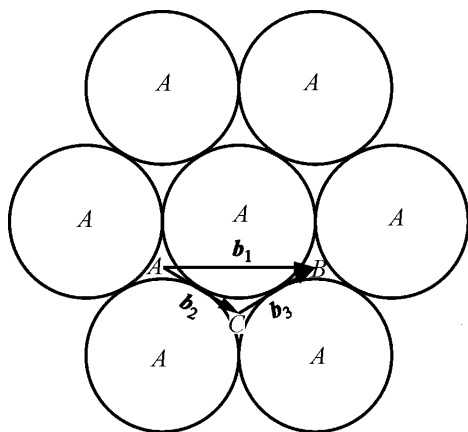


Рис. 2.78. Слой плотнейшей упаковки атомов A и векторы Бюргерса единичной b_1 и частичных дислокаций (b_2, b_3)

b_1 . При сдвиге вдоль b_1 шар второго слоя из положения в лунке B смещается в соседнюю лунку B , перекатываясь через шар A , т.е. проходя через высокий энергетический барьер. Значительно легче шару B попасть в соседнюю лунку B не прямым путем вдоль вектора b_1 , а сначала скользя по «желобу» в лунку C вдоль вектора b_2 , а затем по другому «желобу» в лунку B вдоль вектора b_3 . Положение шара в промежуточной лунке C механически стабильно – шар

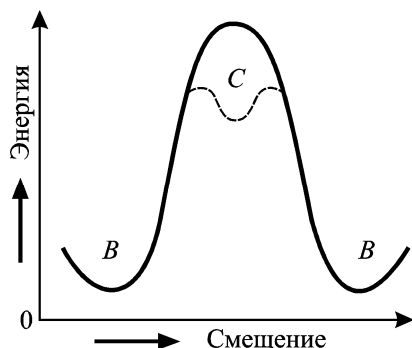


Рис. 2.79. Изменение энергии при смещении атомов в слое плотнейшей упаковки

второго слоя плотно прилегает к трем шарам A нижнего слоя, что соответствует относительному минимуму энергии (рис. 2.79).

Энергия не может здесь соответствовать абсолютному минимуму, так как положение C не свойственно ГПУ структуре. Если атомы одного слоя находятся в положении C , то это значит, что в ГПУ структуре имеется дефект упаковки, с которым связан избыток энергии.

Перемещение атомов не вдоль единичного вектора тождественной трансляции, а вдоль вектора меньшей мощности приводит к образованию не полной, а частичной дислокации. Схема ее образования показана на рис. 2.80.

В левой части показаны три слоя плотнейшей упаковки с чередованием, свойственным ГПУ структуре (аналогично рис. 2.76). Положения C в левой части рисунка не заняты. Структура в средней части получилась в результате смещения атомов верхнего слоя (большие светлые кружки) вдоль вектора b_2 из положений A в положения C (по направлению $[01\bar{1}0]$). В результате таких смещений в средней части рис. 2.80 образовалась последовательность слоев, характерная для ГЦК структуры ($ABCABC\dots$).

Если теперь представить себе кристалл с ГПУ структурой, состоящий из множества плотноупакованных слоев, то не трудно понять, что сдвиг кристалла по одной из плотноупакованных плоскостей вдоль вектора b_2 приводит к образованию неполной атомной плоскости $I-I$, перпендикулярной плоскости плотнейшей упаковки.

Вокруг края ее решетка искажена. Следовательно, граница между областью кристалла с нормальным для ГПУ структуры чередованием плотноупакованных слоев и возникшим дефектом упаковки является дислокацией. Ее вектор $b_2 = 1/3[01\bar{1}0]$ меньше минимального единичного вектора тождественной трансляции решетки $b_1 = 1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$. Такая дислокация называется частичной дислокацией Шокли.

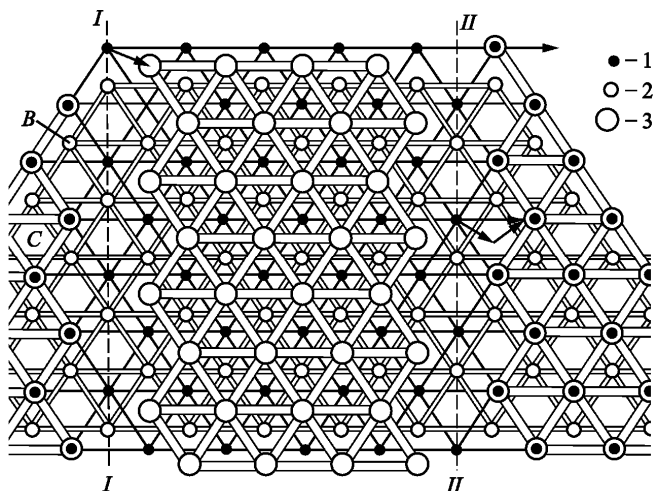


Рис. 2.80. Расщепленная дислокация в плоскости (0001) ГПУ структуры

В плотноупакованном слое, представляющем гексагональную сетку шаров, вектор Бюргерса дислокации Шокли соединяет вершину равностороннего треугольника, стороны которого равны параметру решетки a , с его центом тяжести. Отсюда величина вектора $b_2 = 1/3[01\bar{1}0]$ составляет $a/\sqrt{3}$. Образовавшийся дефект упаковки, левой границей которого является дислокация Шокли, справа может выходить на поверхность кристалла (этот случай не показан на рис. 2.80). Если же дефект упаковки справа оканчивается внутри кристалла, то правой его границей также должна быть частичная дислокация. В противном случае, т.е. при отсутствии дислокации, атомы на правой границе дефекта упаковки оказались бы на нереализуемо близком расстоянии от атомов в исходном положении A в этом же слое. Такое сближение атомов практически не-

возможно. В модели жестких шаров вообще невозможно сближение атомов на расстояние, меньшее их диаметра.

Две частичные дислокации, связанные между собой полосой дефекта упаковки, называют *расщепленной дислокацией*.

На рис. 2.81 показана схема строения кристалла с двумя экстраплоскостями, вокруг края которых проходит единичная дислокация. Энергия такой полной дислокации может сильно понизиться, если две полуплоскости удалены одна от другой.

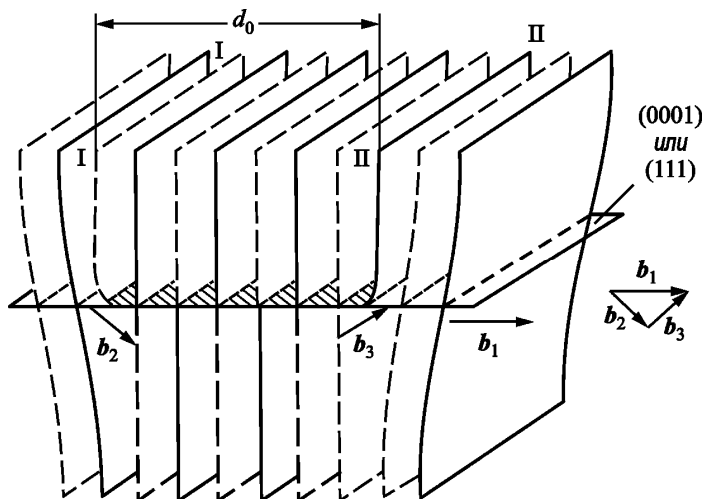


Рис. 2.81. Расщепленная краевая дислокация в ГПУ и ГЦК структурах:

d_0 – ширина дефекта упаковки; $b_1 = 1/3 [\bar{1}2\bar{1}0]$ или $1/2 [01\bar{1}]$

Вокруг края каждой из этих экстраплоскостей проходит частичная дислокация Шокли, а в плоскости сдвига между краями экстраплоскостей находится полоса дефекта упаковки. В действительности частичные дислокации здесь не чисто краевые, так как векторы Бюргерса b_1 и b_2 не перпендикулярны их линиям.

Реакция диссоциации единичной дислокации в ГПУ структуре выглядит так: $1/3 [\bar{1}2\bar{1}0] = 1/3 [01\bar{1}0] + 1/3 [\bar{1}100]$.

Проверка по критерию Франка показывает, что такая реакция диссоциации возможна:

$$a^2 > (a/\sqrt{3})^2 + (a/\sqrt{3})^2 \quad \text{или} \quad a^2 > 2a^2/3.$$

Критерий Франка учитывает только сумму упругих энергий двух образовавшихся при расщеплении дислокаций и не учитывает энергию дефекта упаковки. Энергия расщепленной дислокации равна сумме энергий двух частичных дислокаций, энергии их упругого отталкивания и *энергии дефекта упаковки*.

Энергия дефекта упаковки γ является поверхностной энергией, ее размерность $\text{мДж/м}^2 = \text{мНм/м}^2 = \text{мН/м}$. Значения γ , определенные с точностью $\sim 20\%$, составляют: $\gamma_{\text{Ag}} = 22 \text{ мДж/м}^2$, $\gamma_{\text{Pb}} = 30 \text{ мДж/м}^2$, $\gamma_{\text{Au}} = 50 \text{ мДж/м}^2$, $\gamma_{\text{Cu}} = 55 \text{ мДж/м}^2$, $\gamma_{\text{Al}} = 200 \text{ мДж/м}^2$, $\gamma_{\text{Ni}} = 250 \text{ мДж/м}^2$.

Расщепленная дислокация способна скользить в плоскости дефекта упаковки: головная частичная дислокация, передвигаясь, оставляет за собой дефект упаковки; скользящая за ней замыкающая (хвостовая) дислокация ликвидирует дефект упаковки. Вся расщепленная дислокация перемещается как единое целое. Результат перемещения расщепленной дислокации в точности такой же, как получился бы при скольжении единичной дислокации. Обусловлено это тем, что соблюдается векторная сумма $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$.

Аналогичным образом образуются частичные дислокации Шокли и в ГЦК структуре, только там дефект упаковки лежит в плотноупакованных плоскостях $\{111\}$. Реакцию расщепления единичной дислокации в ГЦК структуре можно представить следующим образом (рис. 2.82): $1/2[01\bar{1}] = 1/6[\bar{1}2\bar{1}] + 1/6[11\bar{2}]$.

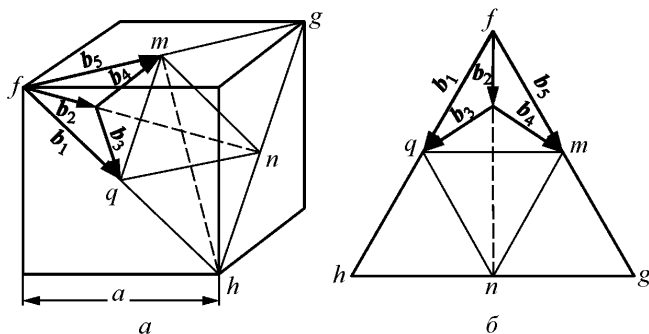


Рис. 2.82. Векторы Бюргерса единичных дислокаций ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_5$) и частичных дислокаций Шокли ($\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3, \mathbf{b}_4$) в ГЦК структуре:

a – элементарная ячейка; δ – плоскость $(\bar{1}\bar{1}1)$; $\mathbf{b}_1 = 1/2[01\bar{1}]$, $\mathbf{b}_2 = 1/6[\bar{1}2\bar{1}]$,

$$\mathbf{b}_3 = 1/6[11\bar{2}], \mathbf{b}_4 = 1/6[\bar{2}11], \mathbf{b}_5 = 1/2[\bar{1}10]$$

Проверка по критерию Франка показывает, что такая реакция диссоциации возможна:

$$(a\sqrt{2}/2)^2 > (a\sqrt{6}/6)^2 + (a\sqrt{6}/6)^2$$

или

$$a^2/2 > a^2/3.$$

В ГЦК структуре дефект представляет тонкую прослойку с чередованием плотноупакованных слоев *SACASA...*, характерным для ГПУ структуры. Расщепленная дислокация в ГЦК структуре скользит по направлению плотнейшей упаковки $\langle 011 \rangle$ таким же образом как и в ГПУ структуре: головная частичная дислокация Шокли создает дефект упаковки, а хвостовая устраняет.

В качестве примера расщепления единичной дислокации в ОЦК структуре на две частичных дислокаций Шокли можно привести следующую реакцию:

$$a/2[\bar{1}\bar{1}1] = a/6[\bar{1}\bar{1}1] + a/3[\bar{1}\bar{1}1].$$

Согласно критерию Франка, эта реакция энергетически выгодна, так как

$$\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)^2 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{6}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2 \quad \text{или} \quad \frac{3a^2}{4} > \frac{5a^2}{12}.$$

Практически такое расщепление имеет место, если энергия образующегося дефекта упаковки мала.

Частичные дислокации Франка. Частичные дислокации Шокли создавались несквозным сдвигом в плоскости плотнейшей упаковки, когда возникающий дефект упаковки оканчивался внутри кристалла. Его границей внутри кристалла и является частичная дислокация Шокли. Дефект упаковки, как указывалось выше, можно получить и другим путем. Если в ГЦК структуре удалить часть плотноупакованного слоя и ликвидировать образовавшуюся «щель», сблизив по нормали соседние плотноупакованные слои, то возникнет дефект упаковки вычитания. Граница его внутри кристалла – линейное несовершенство, называемое *частичной дислокацией Франка* (рис. 2.83, 2.84).

В данном случае дислокация Франка расположена перпендикулярно площади чертежа, и видно только ее выход на эту плоскость. Область несовершенства тянется вдоль края неполной атомной плоскости. Сближение атомов, которое необходимо для ликвида-

ции «щели», происходило на величину вектора $a/3\langle 111 \rangle$, т.е. на $a\sqrt{3}/3$ по нормали к плоскости плотнейшей упаковки. Следовательно, вектор Бюргерса дислокации Франка перпендикулярен линии дислокации, т.е. дислокация Франка – краевая.

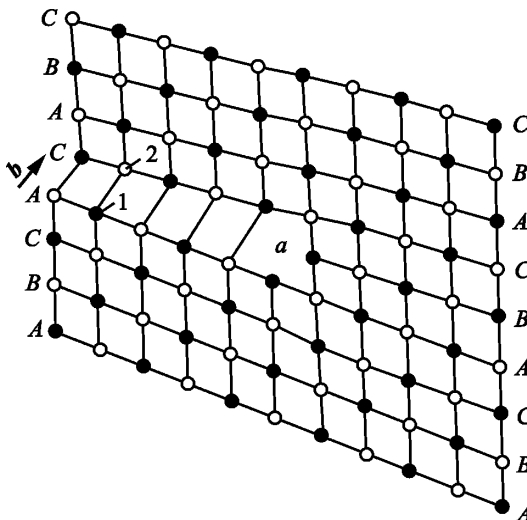


Рис. 2.83. Дислокация Франка в ГЦК структуре. Линия дислокации лежит в плоскости (111), перпендикулярной плоскости чертежа ($\bar{1}10$), и выходит на плоскость чертежа в точке a :
1 – атомы в плоскости рисунка; 2 – атомы непосредственно над ней

При внедрении между слоями $\{111\}$ неполного плотноупакованного атомного слоя возникает дефект упаковки внедрения), границей которого также является частичная дислокация Франка с вектором Бюргерса $a/3 \langle 111 \rangle$, перпендикулярным линии дислокации (атомы соседних слоев удаляются по нормали от плоскости $\{111\}$).

Так как вектор Бюргерса дислокации Франка не лежит в плоскости дефекта упаковки, то эта дислокация не может двигаться скольжением подобно тому, как легко скользит единичная краевая дислокация. Дислокация Франка может перемещаться только переползанием в плоскости дефекта упаковки при достройке неполного атомного слоя или при удалении атомов с его кромки. Поэтому ча-

стичные дислокации Франка называются также сидячими или полужакопленными. В отличие от них частичные дислокации Шокли и все полные дислокации называются скользящими.

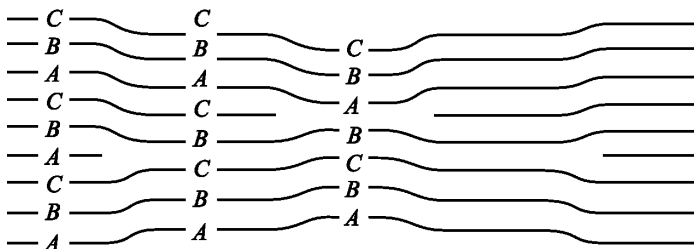


Рис. 2.84. Двойная дислокационная петля Франка в ГЦК структуре

Плоскую петлю, внутри которой заключен дефект упаковки, называют сидячей дислокационной петлей Франка. Ее вектор Бюргера перпендикулярен плоскости петли.

В ГПУ структуре частичные дислокации Франка являются границами дефектов упаковки, которые можно получить при внедрении или удалении неполного плотноупакованного слоя $\{0001\}$. Например, при внедрении в чередование слоев $ABABAB\dots$ между слоями A и B диска из атомов в положениях C возникает дефект упаковки, границей которого является частичная дислокация Франка с вектором Бюргера $1/2 \langle 0001 \rangle$, перпендикулярным плоскости базиса. Величина вектора Бюргера этой дислокации равна $c/2$.

В ОЦК структуре *сидячая частичная* дислокация с чисто краевой ориентацией является границей дефекта упаковки, полученного внедрением двух неполных слоев в семейство параллельных слоев $\{112\}$. Ее вектор Бюргера $a/3 \langle 112 \rangle$ перпендикулярен плоскости $\{112\}$.

2.2.7. Дислокационные реакции

Стандартный тетраэдр и дислокационные реакции в ГЦК структуре. Векторы Бюргера в ГЦК структуре принято рассматривать, используя специальный геометрический образ – стандартный *тетраэдр Томпсона* (рис. 2.85).

Стандартный тетраэдр состоит из четырех равно- сторонних треугольников – плоскостей $\{111\}$. Его вершины совпадают с узлами ГЦК решетки, в которых находятся четыре соседних атома (рис. 2.86). Ребра тетраэдра расположены вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$. Ребра AB , BC , AC , AD , BD и CD представляют собой всевозможные векторы Бюргерса единичных дислокаций $a/2 \langle 110 \rangle$ в ГЦК решетке, а боковые грани – все плоскости скольжения $\{111\}$.

Буквами α , β , γ и δ на рис. 2.86 обозначены точки центра тяжести треугольных граней, противоположных вершинам A , B , C и D , соответственно. Лежащие в плоскостях $\{111\}$ отрезки типа $A\delta$, δC , $B\alpha$ и $D\alpha$ представляют собой все возможные векторы Бюргерса $a/6 \langle 112 \rangle$ частичных дислокаций Шокли. Отрезки типа $D\delta$, соединяющие вершину и центр тяжести противолежащей грани, представляют собой все возможные векторы Бюргерса $a/3 \langle 111 \rangle$ частичных дислокаций Франка.

Для перехода от обозначений Томпсона к кристаллографическим индексам и обратно удобно пользоваться разверткой тетраэдра Томпсона (рис. 2.87).

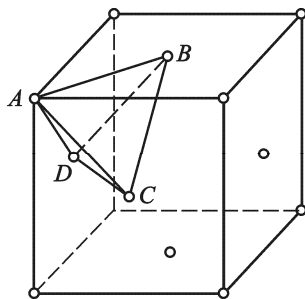


Рис. 2.85. Стандартный тетраэдр Томпсона

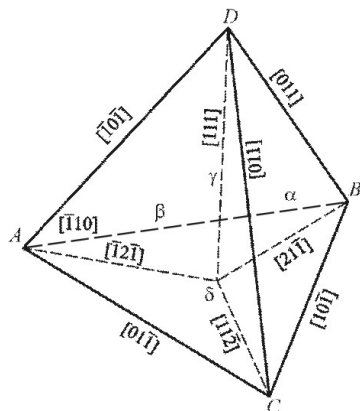


Рис. 2.86. Расположение стандартного тетраэдра Томпсона в элементарной ячейке ГЦК решетки

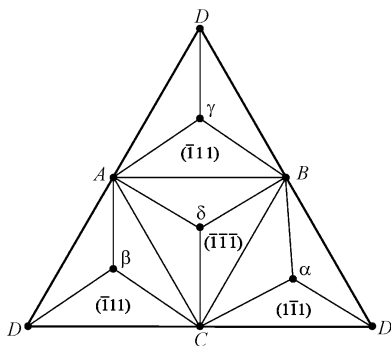


Рис. 2.87. Развертка тетраэдра Томпсона

С помощью стандартного тетраэдра легко записывать дислокационные реакции в ГЦК решетке. Например, расщепление единичной дислокации на две частичные дислокации Шокли в обозначениях Томпсона можно записать так:

$$AC = A\delta + \delta C.$$

Эта реакция происходит в плоскости ABC с индексами $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. В этой же плоскости возможна реакция расщепления дислокации AB на две частичные дислокации Шокли $A\delta$ и δB : $AB = A\delta + \delta B$. В кристаллографических индексах эта реакция записывается следующим образом:

$$a/2[\bar{1}10] = a/6[\bar{1}2\bar{1}] + a/6[\bar{2}11].$$

Аналогично записываются и другие возможные дислокационные реакции. Например, расщепление единичной дислокации AB на частичную дислокацию Франка $A\alpha$ и частичную дислокацию Шокли αB в обозначениях Томпсона запишется, как $AB = A\alpha + \alpha B$, а в кристаллографических индексах

$$a/2[\bar{1}10] = a/3[\bar{1}1\bar{1}] + a/6[\bar{1}12].$$

Используя критерий Франка (правило квадратов), нельзя сделать определенное заключение о направлении данной реакции, так как $(a\sqrt{2}/2)^2 = (a\sqrt{3}/3)^2 + (a\sqrt{6}/6)^2$. Однако, учитывая, что при расщеплении единичной дислокации образуется дефект упаковки, следует считать, что энергетически выгодной будет не реакция расщепления, а реакция объединения частичной дислокации Франка и частичной дислокации Шокли в единичную дислокацию с устранением дефекта упаковки.

Здесь уместно подчеркнуть, что отрезки AB , $A\alpha$ и αB являются векторами Бюргерса дислокаций, а не их линиями. Линия дислокации Франка с вектором Бюргерса $A\alpha$ и связанный с ней дефект упаковки лежит в плоскости DBC . В этой же плоскости лежит линия дислокации Шокли с вектором Бюргерса αB и связанный с ней дефект упаковки.

Реакция $DA + A\delta = D\delta$ описывает объединение единичной дислокации и дислокации Шокли из разных плоскостей скольжения в дислокацию Франка. Дислокация с вектором Бюргерса DA может скользить в плоскости ADB или ADC . Линия дислокации Шокли с

вектором Бюргерса $A\delta$ и связанный с ней дефект упаковки находится в плоскости ABC . Образующаяся дислокация Франка также находится в плоскости ABC . В обычных кристаллографических символах реакция имеет вид: $a/2[101] + a/6[\bar{1}2\bar{1}] = a/3[111]$.

Из критерия Франка вытекает, что такая реакция вдвое снижает энергию $(a\sqrt{2}/2)^2 + (a\sqrt{6}/6)^2 > (a\sqrt{3}/3)^2$.

Используя стандартный тетраэдр (см. рис. 2.85), рассмотрим встречу двух расщепленных дислокаций, движущихся в пересекающихся плоскостях скольжения.

Допустим, что в плоскости ADC , т.е. $(\bar{1}11)$, находится расщепленная дислокация DA , состоящая из частичных дислокаций Шокли $D\beta$ и βA , соединенных дефектом упаковки. В плоскости ABC , т.е. (111) , находится расщепленная дислокация AC , состоящая из частичных дислокаций $A\delta$ и δC и дефекта упаковки (рис. 2.88).

В то время как в стандартном тетраэдре отрезки $D\beta$, βA , $A\delta$ и δC изображают векторы Бюргерса дислокаций Шокли, то на рис. 2.87 обозначенные этими же символами отрезки изображают сами линии дислокаций.

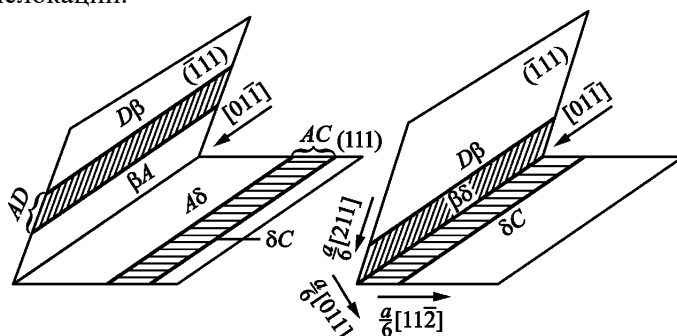


Рис. 2.88. Образование дислокации Ломер – Коттрелла при встрече расщепленных дислокаций в пересекающихся плоскостях скольжения:
 a – до встречи, b – после встречи

Плоскости ADC и ABC пересекаются по прямой с индексами $[01\bar{1}]$. При движении расщепленных дислокаций их головные частичные дислокации βA и $A\delta$ могут встретиться на линии пересечения плоскостей скольжения и образовать в месте встречи новую частичную дислокацию. Вектор Бюргерса этой дислокации легко

определить в тетраэдре (см. рис. 2.85): $\beta A + A\delta = \beta\delta$. Отрезок $\beta\delta$, соединяющий центры двух граней, параллелен ребру DB с индексами $[011]$. Можно показать, что отрезок $\beta\delta$ равен одной трети отрезка DB и, следовательно, вектор Бюргерса дислокации встречи запишется как $a/6[011]$. Объединение двух головных частичных дислокаций в одну частичную по реакции $a/6[1\bar{1}2] + a/6[\bar{1}2\bar{1}] = a/6[011]$ дает большой выигрыш в энергии, так как $(a\sqrt{6}/6)^2 + (a\sqrt{6}/6)^2 > (a\sqrt{2}/6)^2$.

Дислокация с вектором Бюргерса $a/6[011]$ также частичная. Ее линия идет вдоль направления $[01\bar{1}]$ и находится в вершине двугранного угла, образованного встретившимися дефектами упаковки из пересекающихся плоскостей скольжения. Поэтому дислокации типа $a/6\langle 110 \rangle$ называют *вершинными*.

Легко видеть, что линия вершинной дислокации, которая направлена по $[01\bar{1}]$, и вектор Бюргерса вершинной дислокации $a/6[011]$ взаимно перпендикулярны. Это говорит о том, что вершинная дислокация чисто краевая. В результате встречи в пересекающихся плоскостях двух расщепленных дислокаций образуется новая расщепленная дислокация, в которой дефект упаковки имеет форму клина (см. рис. 2.88) в вершине которого находится вершинная дислокация $\beta\delta$, а по краям частичные дислокации Шокли $D\beta$ и δC . Такую совокупность трех частичных дислокаций и клинообразного дефекта упаковки называют *дислокацией Ломер–Коттрелла*.

Основные сведения обо всех рассмотренных характерных дислокациях в ГЦК решетке приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Характерные дислокации в ГЦК структуре

Тип	Полные	Частичные		
		Шокли	Франка	Вершинные
Вектор Бюргерса	$a/2\langle 110 \rangle$	$a/6\langle 112 \rangle$	$a/3\langle 111 \rangle$	$a/6\langle 110 \rangle$
Квадрат вектора Бюргерса	$a^2/2$	$a^2/6$	$a^2/3$	$a^2/18$

Стандартная пирамида и дислокационные реакции в ГПУ структуре. Для упрощения анализа поведения дислокаций в ГПУ решетке используют построение, называемое *стандартной бипирамидой*, представленной на рис. 2.89

Для ГПУ структуры характерны три вида полных и три вида частичных дислокаций.

1. Полные дислокации с векторами Бюргерса AB , BC и AC . Со-
кращенно их называют a -дислокациями. Вектор Бюргерса в кри-
сталлографических символах $1/3 \langle \bar{1}2 \bar{1}0 \rangle$.

2. Полные дислокации с век-
тором Бюргерса ST , перпен-
дикулярным базисной плоскости.
Их называют c -дислокациями
или $\langle 0001 \rangle$ -дислокациями.

3. Полные дислокации с век-
торами Бюргерса типа AD , нахо-
дящимися в призматических
плоскостях. Отрезок AD (вне пи-
рамиды) является вектором тожд-
ественной трансляции решетки,
так как узлы A и D структурно
эквивалентны. Так как вектор
Бюргерса рассматриваемых дис-
локаций равен сумме векторов c
и a , то их называют $(c + a)$ -
дислокациями. Вектор Бюргерса
в кристаллографических индек-
сах $1/3 \langle \bar{1}2 \bar{1}3 \rangle$.

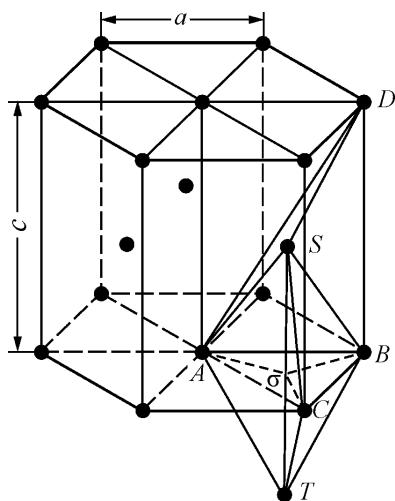


Рис. 2.89. Элементарная ячейка ГПУ
структуры со стандартной
бипирамидой

4. Частичные скользящие дислокации Шокли с векторами Бюргерса $A\sigma$, $B\sigma$ и $C\sigma$, находящимися в базисной плоскости. Их обо-
значают как p или $1/3 \langle 01 \bar{1}0 \rangle$ -дислокации.

5. Частичные сидячие дислокации Франка с векторами Бюргерса σS и σT , перпендикулярными базисной плоскости. Их обозначают как $c/2$ или $1/2 \langle 0001 \rangle$ -дислокации.

6. Частичные сидячие дислокации Франка с векторами Бюргерса AS , DS , CS , AT , BT и CT . Их называют $(c/2 + p)$ - или $1/6\langle 02\bar{2}3 \rangle$ -дислокациями. Точки A и S отвечают положениям атомов (узлов) в соседних гексагональных сетках, но эти узлы структурно неэквивалентны и, следовательно, векторы типа AS не являются векторами тождественной трансляции решетки.

В табл. 2.8 и 2.9 приведены основные сведения о рассматриваемых дислокациях в ГПУ структуре.

Используя стандартную пирамиду, рассмотрим несколько дислокационных реакций.

Реакция расщепления в базисной плоскости полной дислокации на две частичные дислокации Шокли $AB = A\sigma + \sigma S$ уже рассмотрена ранее.

Полная дислокация AD также может диссоциировать на частичные: $AD = AS + SD$, или $1/3[\bar{1}2\bar{1}3] = 1/6[02\bar{2}3] + 1/6[\bar{2}203]$. Эта реакция энергетически выгодна, так как $11a^2/3 > (a^2 + a^2)$. Диссоциация по указанной реакции приводит к образованию сидячих дислокаций Франка, т.е. к закреплению скользящей дислокации.

Таблица 2.8

Характерные полные дислокации в ГПУ структуре

Тип	Полные		
Вектор Бюргерса	$1/3 \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	$\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$
Квадрат вектора Бюргерса	a^2	c^2	$11a^2/3$

Таблица 2.9

Характерные частичные дислокации в ГПУ структуре

Тип	Частичные		
	Шокли	Франка	
Вектор Бюргерса	$1/3 \langle 01\bar{1}0 \rangle$	$1/2 \langle 0001 \rangle$	$1/6 \langle 02\bar{2}3 \rangle$
Квадрат вектора Бюргерса*	$a^2/3$	$c^2/4$	a^2

* При $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$.

Дислокационные реакции в ОЦК структуре. Для ОЦК структуры не предложено простого векторного построения, которое аналогично тетраэдру Томпсона, могло бы помочь проанализировать в наглядной форме все дислокационные реакции. Дислокации в ОЦК структуре могут скользить в плоскостях $\{110\}$ и $\{112\}$. Рассмотрим для примера дислокационные реакции в плоскости $\{110\}$. Две полные дислокации $a/2 \langle 111 \rangle$, скользящие в плоскостях $\{110\}$, при встрече объединяются, образуя полную дислокацию. Такое объединение энергетически выгодно, так как

$$(a\sqrt{3}/2)^2 + (a\sqrt{3}/2)^2 > a^2.$$

Если встречающиеся дислокации $a/2 \langle 111 \rangle$ скользят в одной плоскости, то образующаяся дислокация $a \langle 100 \rangle$ может скользить в той же плоскости. Например (рис. 2.90):

$$a/2 [\bar{1}\bar{1}1]_{(1\bar{1}0)} + a/2 [111]_{(1\bar{1}0)} = a[001]_{(1\bar{1}0)}.$$

В том случае, когда дислокации $a/2 \langle 111 \rangle$ скользят во взаимно перпендикулярных плоскостях $\{110\}$, образующаяся при их встрече дислокация $a \langle 100 \rangle$ может скользить только в плоскости $\{100\}$ и поэтому служит барьером для других дислокаций $a/2 \langle 111 \rangle$, скользящих во взаимно перпендикулярных плоскостях $\{110\}$. Допустим, что дислокация $a/2 [\bar{1}\bar{1}1]$ скользит в плоско-

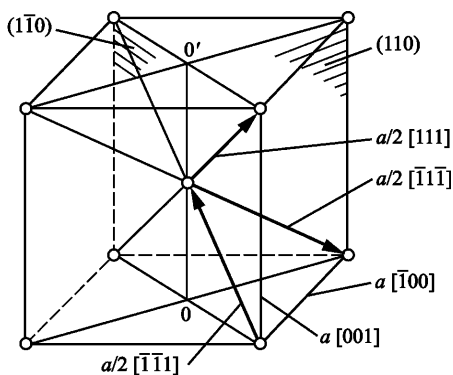


Рис. 2.90. Векторы Бюргерса единичных дислокаций $a/2 \langle 111 \rangle$ и $a \langle 100 \rangle$ в ОЦК структуре

сти $(1\bar{1}0)$, а дислокация $a/2 [\bar{1}1\bar{1}]$ – в плоскости (110) (рис. 2.90). Эти дислокации могут встретиться только на линии пересечения плоскостей $(1\bar{1}0)$ и (110) , т.е. на прямой $[001]$, где и возникает дислокация с вектором Бюргерса $a[\bar{1}00]$:

$$a/2[\bar{1}\bar{1}1] + a/2[\bar{1}1\bar{1}] = a[\bar{1}00].$$

Поскольку вектор Бюргерса образовавшейся дислокации $a[\bar{1}00]$ перпендикулярен линии $[001]$, то дислокация $a[\bar{1}00]$ является краевой и может скользить только в плоскости (010) . В этом случае дислокация $a[\bar{1}00]$ является эффективным барьером для дислокаций $a/2[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $a/2[\bar{1}1\bar{1}]$, скользящих, соответственно, в плоскостях $(1\bar{1}0)$ и (110) .

В заключение в табл. 2.10 и 2.11 приведены сведения о всех рассмотренных характерных дислокациях в ОЦК структуре.

Таблица 2.10

Характерные полные дислокации в ОЦК структуре

Тип	Полные		
Вектор Бюргерса	$a/2\langle 111 \rangle$	$a\langle 100 \rangle$	$a\langle 110 \rangle$
Квадрат вектора Бюргерса	$3a^2/4$	a^2	$2a^2$

Таблица 2.11

Характерные частичные дислокации в ОЦК структуре

Тип	Частичные					
Вектор Бюргерса	$a/8\langle 110 \rangle$	$a/6\langle 111 \rangle$	$a/4\langle 111 \rangle$	$a/3\langle 111 \rangle$	$a/4\langle 112 \rangle$	$a/3\langle 112 \rangle$
Квадрат вектора Бюргерса	$a^2/32$	$a^2/12$	$3a^2/16$	$a^2/3$	$3a^2/8$	$2a^2/3$

Контрольные вопросы

1. Что такое точечные дефекты?
2. Что такое энергия образования точечного дефекта?
3. Как энергия образования вакансии связана с температурой плавления?
4. Что больше – энергия образования вакансии или энергия межатомной связи?
5. Как оценить значение энергии образования вакансии, если известно значение теплоты сублимации?
6. Какой точечный дефект, вакансия или межузельный атом, создает большие искажения кристаллической решетки?

7. В какой кристаллической структуре точечный дефект создает большие искажения – в ГЦК или ОЦК структуре, и почему?

8. Какой из двух точечных дефектов, вакансии или межузельный атом, обладает большей подвижностью?

9. Что больше – вероятность перескока атома в соседнюю вакансию или вероятность перескока вакансии в соседний узел?

10. Что такое самодиффузия?

11. Что больше: энергия активации миграции вакансии или энергия активации самодиффузии?

12. Почему энергия образования двух изолированных вакансий больше энергии образования дивакансии?

13. В чем заключается физический смысл энергии связи вакансии в дивакансии?

14. Какой дефект более подвижен: вакансия или дивакансия?

15. Что такое равновесная концентрация вакансий?

16. Как равновесная концентрация вакансий связана с равновесной концентрацией дивакансий?

17. Опишите механизм Шоттки образования вакансий.

18. Что является источником и стоком точечных дефектов?

19. Опишите методы анализа кривых отжига точечных дефектов.

20. Рассмотрите способы получения высокой концентрации точечных дефектов.

21. Что такое краевая и винтовая дислокации?

22. Назовите основные свойства дислокаций?

23. Что такое системы скольжения?

24. Чем отличаются движения краевой и винтовой дислокаций?

25. Как относительная деформация и скорость деформации зависят от плотности дислокаций?

26. В чем принципиальное отличие поля напряжения краевой дислокации от поля напряжения винтовой дислокации?

27. Что определяет выражение Пича–Келлера?

28. Что такое скопление дислокаций?

29. Что такое стенка дислокаций?

30. Какое расположение дислокаций (стенка или скопление) является наиболее энергетически выгодным?

31. Что такое дисклинация?

32. Какая дислокация, краевая или винтовая, взаимодействует с точечными дефектами?

33. Что такое атмосферы Коттрелла?

34. Что такое источник Франка-Рида?

35. Что такое полные и частичные дислокации?

36. Что определяет энергетический критерий Франка?

37. В чем принципиальная разница между частичными дислокациями Шокли и Франка?
38. Что такое дефект упаковки?
39. Что такое барьер Ломмер-Коттрелла?
40. Что такое тетраэдр Томпсона и стандартная бипирамида?

Список использованной литературы

1. Новиков И. И., Розин К. М.. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. – М.: Металлургия, 1990. – 231 с.
2. Штремель М. А.. Прочность сплавов. Ч. 1, Дефекты решетки. – М.: Металлургия, 1982. – 277 с.
3. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. – М.: Изд-во иностр. литер., 1962. – 346 с.
4. Вопросы теории дефектов в кристаллах.//Сборник научных трудов. – М.: Наука, 1987. – 176 с.
5. Трушин Ю. В. Физическое материаловедение. – СПб.: Наука, 2000. – 286 с.
6. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. – М.: Мир, 1966. – 291 с.
7. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. – М.: Мир, 1974. – 496 с.
8. Фридель Ж. Дислокации. – М.: Мир, 1967. – 627 с.
9. Орлов А. И. Введение в теорию дефектов в кристаллах. – М.: Высшая школа, 1983. – 144 с.
10. Коттрелл А. Теория дислокаций. – М.: Мир, 1969. – 95 с.

3.1. Строение атомов и межатомные взаимодействия

3.1.1. Классификация конденсированных систем

Конденсированные системы – твердые тела и жидкости вдали от критической точки – характеризуются сжимаемостью в миллион раз меньшей, чем сжимаемость газов. Это объясняется тем, что конденсированные системы в отличие от газов построены на взаимных контактах образующих их частиц, т.е. расстояния между частицами равны их диаметрам. В газах при атмосферном давлении среднее расстояние между частицами в десять раз больше. Принципиально различен характер теплового движения частиц, которое в конденсированных системах является колебательным, а в газах – поступательным. Лишь в редких случаях частицы конденсированной системы совершают трансляционные перескоки в соседние вакантные узлы или в свободные межузлия. Колебательное движение частиц квантуется, что предопределяет возникновение в твердых телах интересных квантовых явлений, проявляющихся главным образом при низких температурах.

Конденсированные системы имеют определенную плотность ρ и при заданном количестве вещества занимают определенный объем V , в пределах которого удерживаются внутренними силами сцепления частиц без участия внешних сил, тогда как газы стремятся занять весь предоставленный объем. Сказанное выше о константах конденсированных систем (вязкости, плотности и т. д.) относится к обычным давлениям, а при высоких и сверхвысоких давлениях в тысячи и миллионы атмосфер, сопоставимых с противодействующим внутренним давлением, создаваемым силами отталкивания, можно наблюдать сжатие твердых тел с относительным уменьшением объема $\Delta V/V \sim 20\text{--}30\%$. При этом происходит переход вещества в металлическое, а затем в плазменное состояние, при котором твердое тело как таковое перестает существовать.

В порядке возрастания степени организации атомно-молекулярной структуры можно выделить следующие типы конденса-

рованных систем: жидкости, аморфные тела и стекла, жидкие кристаллы и кристаллы.

Жидкости – равновесные, изотропные, структурно-неупорядоченные системы, обладающие текучестью ϕ ($\phi = 1/\eta$, где η – вязкость), т.е. способностью легко изменять свою форму. Для идеальной жидкости модуль сдвига G равен нулю.

Стекла – квазиравновесные, изотропные, структурно-неупорядоченные системы, обладающие механическими свойствами твердых тел. Для них, в частности, модуль сдвига не равен нулю, поэтому стекла обладают упругостью формы, и в них могут распространяться продольные и поперечные упругие волны, а в жидкостях, как и в газах, только продольные.

Аморфные тела – сильно неравновесные, изотропные, структурно-неупорядоченные системы, получаемые при экстремальных условиях.

Жидкие кристаллы – равновесные, анизотропные, частично структурно-упорядоченные системы, обладающие большой текучестью.

Кристаллы – равновесные, анизотропные, структурно строго упорядоченные системы.

3.1.2. Электронное строение атомов и периодическая система

Современная теория строения атомов основана на законах, описывающих движение электронов и других частиц, обладающих весьма малой массой. В основе этой теории лежит представление о *двойственной природе микрообъектов*, которые обладают одновременно корпускулярными и волновыми свойствами.

Впервые такая двойственная природа установлена для света. В явлениях интерференции и дифракции свет ведет себя как волны с частотой ν . В фотоэффекте и эффекте Комптона проявляются корпускулярные свойства света, причем эти корпускулы имеют энергию $E = h\nu$ и импульсы $p = h/\lambda$. Такие частицы получили название *фотонов*.

Де Бройль высказал гипотезу, что двойственная корпускулярно-волновая природа, присущая квантам света, имеет универсальное значение и свойственна всем микрочастицам: электронам, протонам, нейтронам, атомам и др. Движение любой материальной ча-

стицы можно рассматривать как волновой процесс, при этом справедливо соотношение

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}.$$

Предположение де Бройля блестяще подтверждено экспериментально. *Дифракция электронов и нейтронов* позволила создать новые методы изучения структуры вещества – электронографию и нейтронографию.

Исследования де Бройля положили начало созданию механики, описывающей движение микрочастиц, – *квантовой механики*. Законы движения микрочастиц в квантовой механике выражаются *уравнением Шредингера*. В отличие от теории Бора современная квантовая механика не является искусственным соединением классических представлений с правилами квантования; это стройная теория, основанная на системе понятий, не содержащих противоречий. Все результаты, полученные квантовой механикой для атома водорода, находятся в полном соответствии с экспериментом.

Обычная форма *стационарного уравнения Шредингера*, в котором потенциальная энергия U не зависит от времени t , имеет вид:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\psi = 0. \quad (3.1)$$

Уравнение не выводится из более общих законов, а является следствием эмпирического выбора уравнения для стоячей волны в качестве модели для описания поведения электрона в атоме и включения в это уравнение гипотезы де Бройля. Точные решения этого уравнения получены только для атома водорода или ионов, содержащих всего один электрон (например, He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т.д.), т.е. в том случае, когда не нужно учитывать межэлектронное взаимодействие.

Функция ψ , входящая в уравнение Шредингера, называется *волновой функцией*. Она не имеет непосредственного физического смысла. Определенный физический смысл имеет только квадрат волновой функции, произведение которого на элемент объема dV равно вероятности нахождения электрона (или другой микрочастицы) в этом элементе объема. Величину квадрата волновой функции называют *плотностью вероятности*.

Волновая функция ψ может быть комплексной, в этом случае плотность вероятности определяется произведением $\psi\psi^*$, где ψ^* — комплексно-сопряженная величина. Величина $\sqrt{\psi\psi^*}$ называется *модулем волновой функции* и обозначается $|\psi|$. Таким образом, вероятность нахождения частицы в объеме dV в общем случае равна $|\psi|^2 \cdot dV$.

Для того чтобы решение уравнения Шредингера имело физический смысл, на волновую функцию необходимо наложить следующие условия: она должна быть конечной, непрерывной и однозначной, а также обращаться в ноль там, где частица не может находиться (например, в бесконечности). Кроме того, волновая функция должна иметь непрерывной первую производную и, наконец, должно соблюдаться условие нормировки

$$\int \psi\psi^* dV = 1.$$

Последнее условие означает, что во всем рассматриваемом объеме вероятность нахождения частицы равна единице.

Уравнение Шредингера имеет решения, удовлетворяющие перечисленным выше требованиям лишь при некоторых значениях энергии E , которые называются *собственными значениями энергии*, а волновые функции, являющиеся решениями уравнения, называются *собственными функциями*. Каждое из этих решений описывает квантовое состояние, определяемое набором трех квантовых чисел: n , l и m_l .

Решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к следующим основным результатам.

1. Электрон в атоме водорода обладает дискретным энергетическим спектром. Собственные значения энергии определяются формулой (как и в теории Бора)

$$E = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \frac{1}{n^2},$$

где $n = 1, 2, 3$ называется *главным квантовым числом*.

2. Орбитальный момент количества движения электрона M_l может принимать только дискретный ряд значений, пропорциональных $h/2\pi$ и удовлетворяющих условию:

$$M_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}, \quad M_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)},$$

где $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ и называется *орбитальным квантовым числом*, которое принимает всего n целочисленных значений.

3. Орбитальный момент количества движения M_l может ориентироваться относительно избранного направления (например, в направлении вектора напряженности приложенного внешнего магнитного поля) лишь так, что проекция M_l на это направление равна целому значению $h/2\pi$:

$$M_{l_n} = m_{l_n} \frac{h}{2\pi},$$

где $m_{l_n} = -l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (l-1)$ (l является целым числом) имеет всего $2l+1$ значений и называется *магнитным квантовым числом*.

Таким образом, из решения уравнения Шредингера для атома водорода следует, что состояние электрона в нем определяется тремя квантовыми числами n , l и m_l . Эти состояния описываются собственными волновыми функциями Ψ_{nlm_l} . Полное число состояний равно при данном n

$$z = \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = n^2.$$

Состояния электрона при $l=0$ называются *s*-состояниями, $l=1$ – *p*-состояниями; $l=2$ – *d*-состояниями; $l=3$ – *f*-состояниями; $l=4$ – *g*-состояниями и т.д. Перед каждым *s*, *p*, *d*, ...-состояниями обычно пишется величина главного квантового числа n . Все сказанное выше можно наглядно представить в виде схемы квантовых ячеек водородного атома (рис. 3.1).

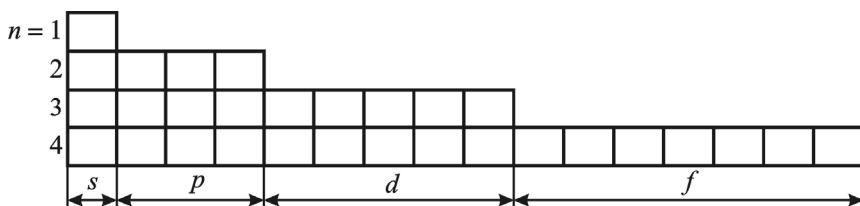


Рис. 3.1. Схема квантовых ячеек водородного атома

Методы представления плотности электронного облака. В полном соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга решение уравнения Шредингера не дает возможности установить точную траекторию движения электрона в атоме водорода, но позволяет определить вероятность его нахождения в элементе объема dV реального пространства.

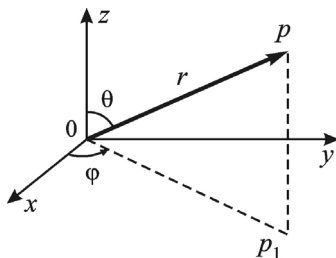


Рис. 3.2. Сферическая система координат

Как показано выше, такая вероятность определяется произведением $\psi\psi^*dV$. Если воспользоваться *сферическими координатами* (рис. 3.2), в которых положение точки описывается с помощью радиуса r и двух углов ϑ и φ , то в этом случае волновую функцию можно разложить на произведение трех функций $R(r)$, $\theta(\vartheta)$, и $\Phi(\varphi)$, каждая из которых зависит только от r , ϑ и φ и определяется

только соответственно квантовыми числами n , l и m_l . Тогда

$$\psi\psi^*dV = (R(r)R^*(r)) \cdot (\theta(\vartheta)\theta^*(\vartheta)) \cdot (\Phi(\varphi)\Phi^*(\varphi))dV.$$

С учетом условия нормировки можно считать, что электрон при своем движении вокруг ядра как бы создает *электронное облако*. Электронную плотность этого облака в каждой точке пространства можно представить как произведение трех величин, одна из которых отвечает расстоянию r от ядра, тогда как две других отвечают только углам ϑ и φ . Радиальный фактор электронной плотности можно наглядно изобразить в виде графика зависимости величины $R(r)R^*(r)$ от r . Два угловых фактора можно каждый в отдельности представить в виде так называемых полярных диаграмм: $\theta(\vartheta)\theta^*(\vartheta)$ от ϑ и $\Phi(\varphi)\Phi^*(\varphi)$ от φ . Комбинация этих двух последних двумерных диаграмм в одну трехмерную полярную диаграмму позволяет наглядно представить «форму» электронного облака того или иного электронного состояния в атоме водорода. Истинное же значение электронной плотности ρ в любой точке пространства вокруг ядра можно получить путем перемножения величины углового

фактора, взятого из трехмерной полярной диаграммы, на величину радиального фактора.

Рассмотрим некоторые электронные состояния атома водорода.

В случае s -состояния орбитальное квантовое число $l = 0$ и для любого значения главного квантового числа угловая составляющая волновой функции $A(\vartheta, \varphi) = \theta(\vartheta)\Phi(\varphi) = 1/\sqrt{2\pi}$ не зависит от направления и обладает сферической симметрией. В связи с этим и вся ψ -функция в целом зависит только от одного аргумента r . Аналитические решения уравнения Шредингера для s -состояния при $n = 1, 2$ и 3 имеют вид

$$\begin{aligned}\psi_{1s} &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}, \\ \psi_{2s} &= \frac{1}{2\sqrt{2\pi a^3}} e^{-\frac{r}{2a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right), \\ \psi_{3s} &= \frac{1}{3\sqrt{3\pi a^3}} e^{-\frac{r}{3a}} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}\right),\end{aligned}$$

где $a = 0,0529$ нм – радиус первой боровской орбиты.

Истинная электронная плотность ρ в данном случае определяется возведением в квадрат значений ψ -функции. На рис. 3.3 показаны графики зависимости ψ_{1s} от r , а также подобный график для

$$\rho_{1s} = |\psi_{1s}|^2.$$

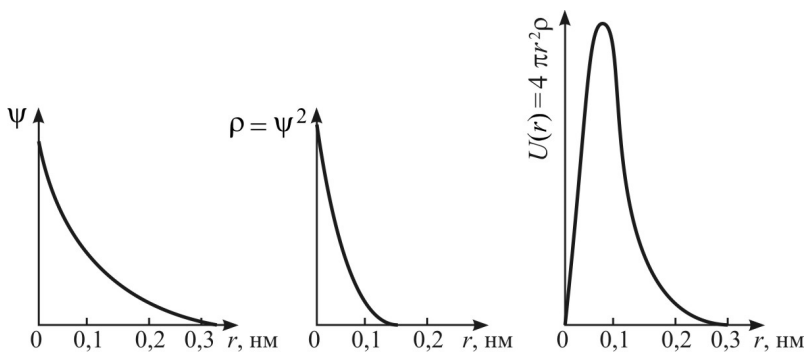


Рис. 3.3. Радиальная электронная плотность $1s$ -состояния

Представляет также особый интерес построение графика зависимости *радиальной электронной плотности* $R(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, т.е. электронной плотности, отнесенной к единице ширины шарового слоя, находящегося на расстоянии r от центра атома. Этот график (рис. 3.3) дает представление о том, какая часть электронного заряда находится на определенных расстояниях от ядра.

Из условия $dR(r)/dr = 0$ можно легко определить, что максимум радиальной электронной плотности на последнем графике находится для $1s$ -состояния на расстоянии первой боровской орбиты $a = 0,0529$ нм, что полностью согласуется со старыми боровскими представлениями.

Графики описанных выше зависимостей для $2s$ - и $3s$ -состояний показаны на рис. 3.4. Крайние справа максимумы на графиках $R(r)$ для $2s$ - и $3s$ -состояний находятся примерно на тех же расстояниях, что и предсказывалось ранее для второй и третьей боровских орбит.

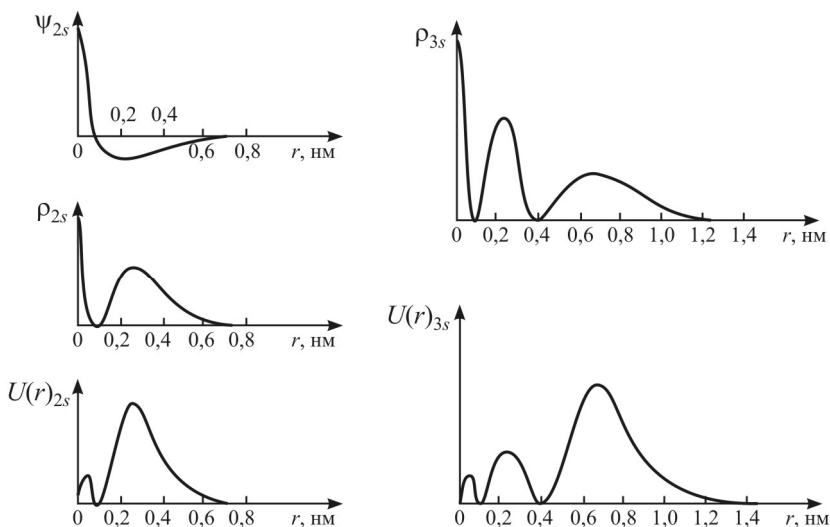


Рис. 3.4. Радиальная электронная плотность $2s$ - и $3s$ -состояний

Из графиков, приведенных на рис. 3.3 и 3.4 видно, что в $1s$ -состоянии электронная плотность ρ обращается в ноль только в бесконечности, тогда как в $2s$ - и $3s$ -состояниях нулевые значения

электронной плотности ρ , кроме бесконечного расстояния, имеют место и при расстояниях примерно в 0,1 и 0,4 нм. Такие расстояния, кроме бесконечности, на которых электронная плотность обращается в ноль, называются сферическими узловыми поверхностями или просто *сферическими узлами*. Число их зависит от n , и для s -состояний равно $(n - 1)$.

Конечно, в действительности один электрон не может создавать несколько «электронных облаков», разделенных сферическими узловыми поверхностями, через которые ему запрещено переходить, так как иначе в них не получится нулевой электронной плотности. Сферические узлы получаются при решении уравнения Шредингера, которое не учитывает наличие у электрона собственного момента количества движения $P_s = (\sqrt{3}/2)(h/2\pi)$, так называемого *спина*. Проекция спина на избранное направление (например, слабого магнитного поля) может иметь лишь два значения, $P_{s_H} = m_s h/2\pi$, где $m_s = \pm 1/2$ – *спиновое квантовое число*. Учет четвертого квантового числа, проведенный Дираком, позволил получить точное решение уравнения Шредингера в случае атома водорода, которое для сферических узлов приводило не к нулевым, а к очень малым значениям электронной плотности.

В случае p -состояния радиальный фактор электронной плотности имеет $(n - 2)$ сферических узлов и один узел в центре атома (рис. 3.5); угловой фактор зависит от углов ϑ и φ и не обладает сферической симметрией.

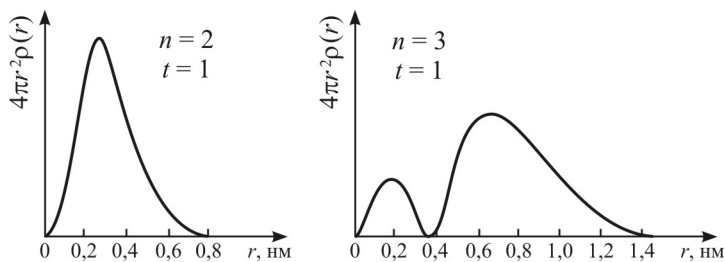


Рис. 3.5. Радиальная электронная плотность $2p$ - и $3p$ -состояний

Рассмотрим трехмерные полярные диаграммы для свободного атома, когда вектор орбитального момента количества движения

вращается вокруг вектора напряженности слабого магнитного поля, и его проекция на направление магнитного поля, как показано выше, принимает дискретные значения $m_l \hbar / 2\pi$. Такое направление принимается за ось z реального пространства. Это вращение является причиной появления осевой симметрии электронного облака (рис. 3.6) для трех значений $m_l = -1; 0; 1$.

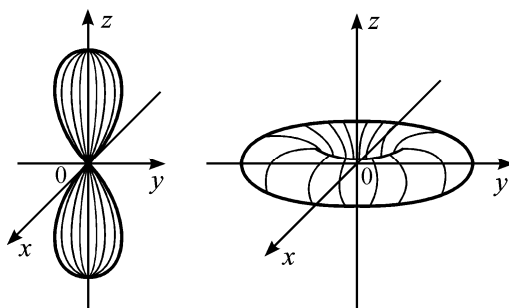


Рис. 3.6. Форма электронного облака p -состояний атома водорода

Для двух других координатных осей x и y реальный физический смысл приобретает только тогда, когда атом подвергается действию одного или более дополнительных полей, как, например, при пребывании его в молекуле или кристалле. Угловые части волновой функции, как правило, комплексные:

$$A_{l,m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} [P_l^{|m|}(\cos \vartheta)] e^{im\varphi},$$

где $P_l^{|m|}(\cos \vartheta)$ – присоединенный полином Лежандра. Например:

$$A_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta,$$

$$A_{1\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \quad A_{2\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\vartheta e^{\pm i\varphi}$$

Но так как решением уравнения Шредингера являются не только функции ψ_{nlm} , но и их линейные комбинации, то из соображений наглядности переходят к действительным функциям, например:

$$\sqrt{1/2} (A_{11} + A_{1-1}) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi,$$

т.е. здесь угловая часть является действительной. Тогда угловая составляющая волновой функции для p -состояний будет равна:

$$\text{при } m_l = 0 \quad A(\vartheta, \varphi) = 1/2 \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \vartheta ;$$

$$\text{при } m_l = 1 \quad A(\vartheta, \varphi) = 1/2 \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi ;$$

$$\text{при } m_l = -1 \quad A(\vartheta, \varphi) = 1/2 \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi .$$

Угловой же фактор электронной плотности в трехмерных полярных диаграммах при $m_l = 0$ ориентирован вдоль оси z , при $m_l = +1$ – вдоль оси x и при $m_l = -1$ – вдоль оси y (рис. 3.7).

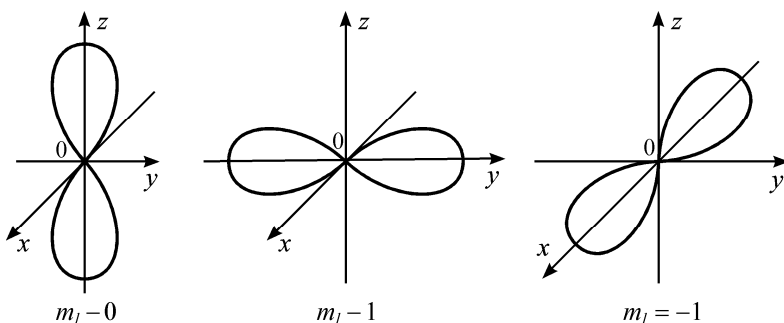


Рис. 3.7. Угловое распределение электронной плотности p -состояния

Если теперь попытаться представить форму электронного облака атома водорода для какого-либо значения m_l p -состояния, то, как уже упоминалось выше, истинная плотность электронного облака получается умножением углового фактора на радиальный. При отсутствии сферических узлов (для $2p$ -состояния) форма атома может рассматриваться сходной с изображенной на рис. 3.7 (т.е. вытянута вдоль одного из кристаллографических направлений) при условии замены резкой ограничивающей поверхности размытым электронным облаком, плотность которого постепенно спадает при удалении от центра атома. Наличие сферических узлов (при $n > 2$) в большей степени относится к внутренней части атома. Поэтому полярные диаграммы все же дают общее представление о форме атома в конкретном его состоянии.

Необходимо отметить, что наложение друг на друга фигур полярных диаграмм для всех значений m_l данного состояния (например, как на рис. 3.7) делает такое электронное облако сферически симметричным.

При $l = 2$ (d -состояние), $l = 3$ (f -состояние) и т. д. угловые факторы электронной плотности имеют еще более сложный вид, но общие особенности, отмеченные для p -состояния, в целом сохраняются.

Электронное строение сложных атомов. Когда в оболочке атома появляется больше одного электрона, точное решение уравнения Шредингера невозможно, так как невозможен учет взаимодействия электронов оболочки между собой. В этом случае применяют приближенные методы решения, такие, как вариационный, статистический, самосогласованного поля и другие, что позволяет определить энергетические уровни, на которых могут размещаться электроны сложного атома. Главный вывод, который можно сделать на основании этих приближенных решений, заключается в том, что электронная оболочка многоэлектронного атома состоит из слоев, подобных энергетическим слоям атома водорода (см. рис. 3.1).

При $n = 1$ образуется K -уровень, при $n = 2$ образуется L -уровень, при $n = 3$ образуется M -уровень, при $n = 4$ образуется N -уровень и т.д.

В каждой энергетической ячейке согласно принципу запрета Паули может разместиться только 2 электрона с противоположно направленными спинами. Отсюда следует, что в каждом слое может разместиться $2n^2$ электронов. Внутри каждого слоя электроны размещены по оболочкам (состояниям), которые различаются орбитальным квантовым числом l . При $l = 0$ электроны находятся в s -состоянии, $l = 1$ – в p -состоянии, $l = 2$ – d -состоянии, $l = 3$ – f -состоянии и т.д. В каждом состоянии может разместиться $2(2l+1)$ электронов.

Приближенные решения уравнения Шредингера для сложных атомов показывают, что энергия электронов в многоэлектронных атомах определяется значениями двух квантовых чисел n и l . При этом энергия возрастает как с увеличением главного квантового числа n , так и с увеличением орбитального квантового числа l . Зависимость энергии от l становится тем более заметной, чем больше электронов содержит атом, что приводит к перекрытию энерги-

ческих уровней $(n-1)d$ - или $(n-2)f$ -состояний с уровнями ns -состояний при достижении главным квантовым числом величины 4 и более. Это обстоятельство определяет особенности электронного строения переходных металлов, лантаноидов и актиноидов.

Слоистое строение многоэлектронных атомов может быть также показано чисто экспериментальным путем. Сначала остановимся на изменении потенциалов ионизации всех возможных порядков первых семи элементов периодической системы элементов Д.И. Менделеева (табл. 3.1). Как известно, потенциал ионизации n -го порядка равен работе отрыва электрона от атома, у которого удален $(n-1)$ -й электрон. Примем потенциал ионизации водорода, равный 13,565 эВ ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$), за единицу.

Этот потенциал ионизации равен наименьшей энергии атома водорода (в $1s$ -состоянии). Первый потенциал ионизации гелия J_{He} почти вдвое больше J_{H} , что можно объяснить увеличением в два раза заряда ядра и некоторой экранировкой ядра вторым $1s$ -электроном гелия. Экранирующие эффекты, которые несколько (но незначительно) изменяют потенциалы ионизации, можно заметить и во многих других случаях.

При переходе к Li его первый потенциал ионизации резко падает по сравнению с J_{He} . Это связано с тем, что в случае Li отрывается внешний электрон с энергетически более высокой орбиты $2s$, и поэтому он слабее связан с ядром (уменьшение J_1 в 4,5 раза). Второй же потенциал ионизации Li резко возрастает (в 14 раз) по сравнению с его первым потенциалом. Это связано с переходом от электронного состояния с $n = 2$ к $n = 1$. Такие резкие переходы в таблице всюду отмечены жирными линиями.

Данные табл. 3.1 также наглядно демонстрируют, что при одном и том же главном квантовом числе ($n = 2$) переход от s - к p -состоянию, т.е. при изменении орбитального квантового числа l , приводит к некоторому, непропорциональному остаточным зарядам ионов, уменьшению потенциалов ионизации ($J_{2B} : J_{1B} \approx 3 : 1$, а не $2:1$). Последнее означает, что энергетический уровень $2p$ располагается выше уровня $2s$ при одном и том же n . Такие непропорциональные скачки в таблице отмечены штриховыми линиями.

Из табл. 3.1 также следует, что для одного и того же состояния элемента с учетом небольшого влияния экранировки отношение потенциалов ионизации разных порядков равно отношению номеров этих порядков (например, $J_{4C} : J_{3C} \approx 4 : 3$). Отметим, что самые последние потенциалы ионизации относятся друг к другу как квадраты целых чисел, что полностью отвечает теории водородоподобных атомов с различными зарядами ядер и с одним электроном в оболочке.

Таблица 3.1

**Потенциал ионизации (эВ) первых элементов
периодической системы элементов Д. И. Менделеева**

Элемент	Z	Электронное строение	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7
H	1	1s	1,0						
He	2	1s ²	1,8	4,0					
Li	3	1s ² 2s	0,4	5,6	9,0				
Be	4	1s ² 2s ²	0,7	1,34	11,3	16,0			
B	5	1s ² 2s ² 2p	0,61	1,65	2,8	19,3	25,0		
C	6	1s ² 2s ² 2p ²	0,83	1,79	3,52	4,74	29,0	36,0	
N	7	1s ² 2s ² 2p ³	1,07	2,18	3,49	5,43	7,2	40,5	49,0

В качестве другого примера экспериментального доказательства существования групп дискретных энергетических уровней электронов в сложных атомах можно привести рентгеновские спектры поглощения. На рис. 3.8

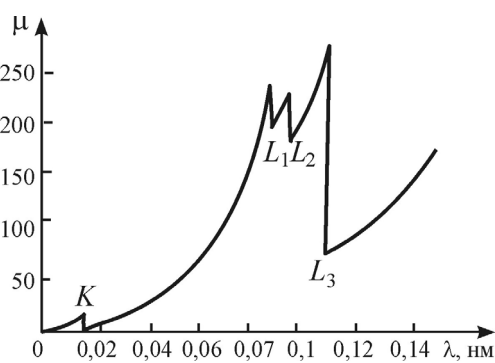


Рис. 3.8. Зависимость коэффициента поглощения рентгеновских лучей μ от длины волны в сложных атомах

поглощения. На рис. 3.8 приведен типичный график зависимости коэффициента поглощения рентгеновских лучей μ от длины волны λ .

Увеличение энергии излучения (с уменьшением длины волны) сначала приводит к плавному уменьшению μ (согласно зависимости $\mu \approx \lambda^n$), но при дости-

жении пороговой энергии, достаточной для удаления электрона с L - или K -оболочек, коэффициент μ резко возрастает.

Экспериментальным подтверждением слоистого строения электронной оболочки сложного атома является и группирование в серии рентгеновских атомных спектров испускания – так называемого характеристического рентгеновского излучения. Не вдаваясь в подробности тонкой структуры этих спектров, не касаясь так называемых правил отбора, определяющих возможные переходы между электронными слоями, упрощенно можно представить себе появление этих серий в виде схемы, представленной на рис. 3.9.

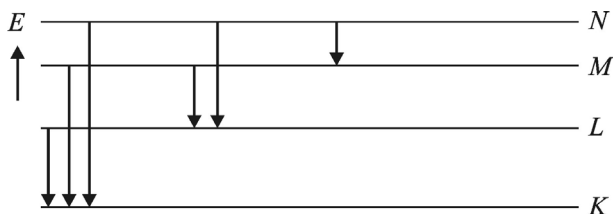


Рис. 3.9. Серии рентгеновских атомных спектров испускания

Как уже отмечалось, энергия квантового состояния многоэлектронного атома не только определяется главным квантовым числом n , но также зависит и от значения орбитального квантового числа l . По мере заполнения электронных оболочек при увеличении атомных номеров элементов расщепление уровней с одним и тем же значением n достигает в итоге величины, достаточной для перекрывания уровней, относящихся к различным значениям l . Это обстоятельство создает некоторые особенности в заполнении энергетических ячеек у многоэлектронных атомов. На основании обобщения экспериментальных данных можно сформулировать определенные правила. В.М. Клечковский предложил пользоваться так называемым *правилом последовательного заполнения* ($n + l$)-групп (рис. 3.10): «с увеличением атомного номера элемента заполнение квантовых уровней электронами происходит последовательно от групп уровней, с меньшим значением $n + l$ к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой ($n + l$)-группы от ячеек с меньшим n к большим». Это правило можно получить и теоретически на основе статистической модели атома То-

маса–Ферми. Правило имеет ряд небольших отклонений, например, для Pd, Cr, Cu и др.

Электронное строение атомов и его изменение в пределах периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Строение

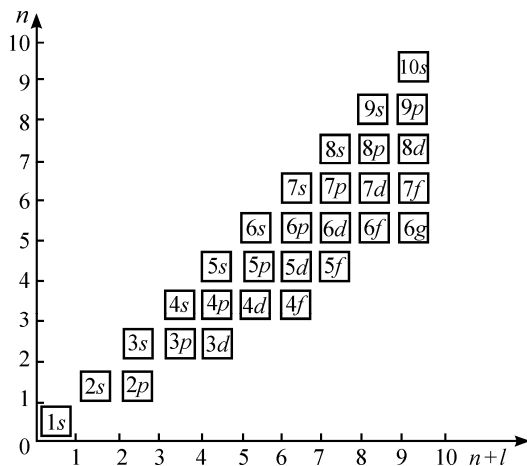


Рис. 3.10. Последовательность заполнения энергетических ячеек многоэлектронных атомов

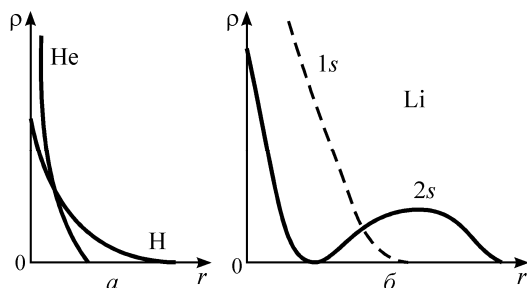


Рис. 3.11. Радиальная электронная плотность:
а – $1s^2$ -состояние He; б – $2s$ -состояние Li

атома водорода описано выше. Также сферическую симметрию электронного облака имеет атом следующего за водородом элемента – гелия. Удвоение заряда ядра приводит к значительному уменьшению *размеров атома*, а пребывание двух электронов в одном и том же $1s$ -состоянии – к резкому возрастанию электронной плотности (рис. 3.11,а).

Полное заполнение двух состояний для $n = 1$ приводит к появлению очень устойчивой электронной оболочки и, тем самым, превращает его в инертный элемент.

Второй период начинается с Li, у которого появляется третий электрон в $2s$ -состоянии.

Плотность электронных облаков в литии отдельно для $2s$ - и $1s$ -состояний показана на рис. 3.11,б. Плотность электронного облака в целом получается суммированием ординат обеих кривых, и поэтому на больших расстояниях от ядра всецело обусловлена электроном $2s$, т.е. валентным электроном. На очень малых рассто-

яниях от ядра плотность электронного облака группы $1s^2$ несравненно больше, чем электрона $2s$, и можно сказать, что внутренняя часть атома определяется главным образом группой $1s^2$. Надо отметить, что сплошная кривая, относящаяся к валентному электрону $2s$, имеет в соответствии с общим правилом одну сферическую узловую точку. Дальнейшее заполнение электронных состояний можно проследить на схеме заполнения *квантовых ячеек* (рис. 3.12).

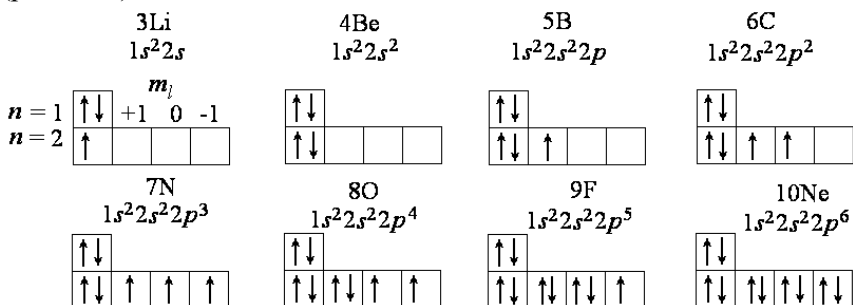


Рис. 3.12. Заполнение электронных состояний элементов второго периода

Последовательность заполнения квантовых ячеек происходит при соблюдении *правила Паули*, о котором уже говорилось выше, и *Хунда*. Сущность последнего правила состоит в том, что при одном и том же n электроны располагаются в ячейках p -, d - и f -состояний так, чтобы сохранялось наиболее возможное число параллельных спинов. Например, для углерода с учетом этих правил заполнение квантовых ячеек происходит так, как показано на рис. 3.12.

При несоблюдении правила Хунда энергия атома была бы на 1,26 эВ больше, чем в первом случае. Невыполнение правила Хунда увеличивает энергию системы для азота и кислорода на 2,39 и 1,96 эВ соответственно.

Валентность элементов определяется обычно числом неспаренных электронов. Из-за перехода атома в возбужденное состояние, когда происходит переход электрона из полностью занятой энергетической ячейки в незанятую соседнюю с образованием в этих ячейках неспаренных электронов с параллельно направленными спинами, валентность изменяется. Например, бериллий в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2$, а в возбужденном — $1s^2 2s 2p$. Таким образом, у бериллия вместо нулевой ва-

лентности появляется валентность, равная двум. Аналогично одновалентный бор превращается в трехвалентный, а двухвалентный углерод – в четырехвалентный. Переход в возбужденное состояние происходит за счет выделяющейся тепловой энергии химической реакции взаимодействия.

Второй период заканчивается инертным газом неоном, у которого полное заполнение квантовых ячеек $2p$ -состояния приводит к сферической симметрии электронного облака и к образованию очень устойчивой электронной оболочки, которая не имеет склонности отдавать или приобретать электроны.

На рис. 3.13 показаны (весьма условно) «формы» электронных облаков элементов второго периода.

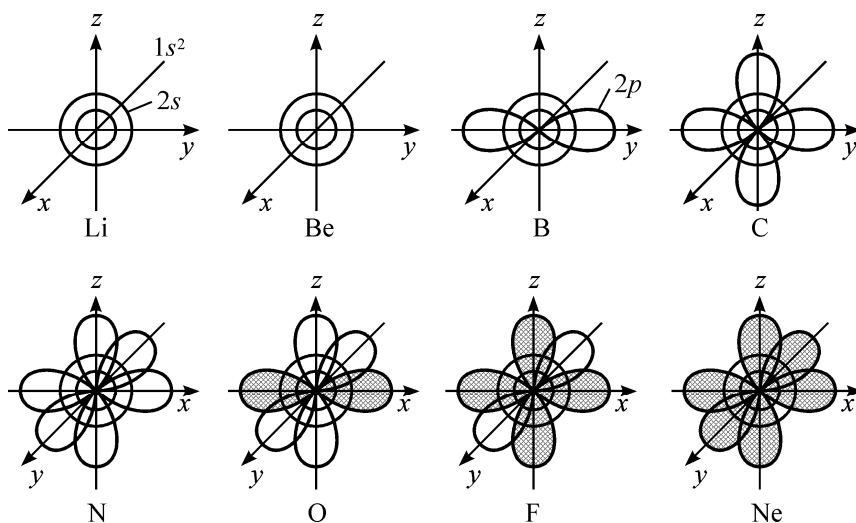


Рис. 3.13. Форма электронных облаков элементов второго периода

На этом рисунке литий и бериллий имеют сферически симметричные электронные облака для $1s$ и $2s$ -состояний. Заполнение $2p$ -состояний, как и в атоме водорода, приводит к появлению несимметричных облаков, вытянутых вдоль кристаллографических направлений. Заштрихованная на рисунке часть $2p$ -состояний обозначает их полную занятость двумя электронами с антипараллельными спинами.

Заполнение энергетических состояний у атомов всех элементов периодической системы, данные о которых представлены во мно-

гих изданиях по атомной физике, показывает, что элементы, находящиеся в одной и той же вертикальной подгруппе периодической системы, имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек. Это приводит к появлению *элементов-аналогов*. Так, третий период начинается со щелочного металла Na (аналога Li) и заканчивается инертным газом Ar (аналогом Ne). Этот период также состоит из восьми элементов, несмотря на то, что при $n = 3$ должны появляться $3d$ -электроны. Однако, по правилу Клечковского, $3d$ -уровни располагаются энергетически выше $4s$ -уровня, поэтому $3d$ -электроны появляются только в четвертом периоде у так называемых *переходных металлов* после заполнения $4s$ -состояния в атомах K и Ca. Вообще *переходными металлами называются элементы, у которых начинают заполняться внутренние $(n - 1)d$ -оболочки при заполненных внешних ns оболочках*.

Можно обратить внимание на то, что в хроме впервые наблюдается аномалия в заполнении квантовых ячеек электронами: у него в $4s$ -состоянии остается только один электрон, второй же переходит в $3d$ -состояние. В следующем элементе – марганце – эта аномалия устраняется.

Недостроенность d -оболочки определяет множество характерных свойств переходных металлов. Прежде всего, из-за близости энергетических уровней соседних состояний в химическом взаимодействии могут участвовать как ns так и $(n - 1)d$ -электроны, что обуславливает переменную валентность этих металлов. Участие d -электронов во взаимодействии между атомами в кристаллах металлов переходных групп и их сплавов приводит к тому, что именно среди них встречаются наиболее тугоплавкие металлические вещества, металлические фазы с наибольшими теплотами испарения, твердостью и модулями упругости.

Следующей за переходными металлами четвертого периода идет медь, у которой аналогично хрому наблюдается переход одного электрона из $4s$ - в $3d$ -состояние, что приводит к полному заполнению $3d$ -оболочки. Хотя медь, как и щелочные металлы, имеет на внешней $4s$ -оболочке только один электрон при полностью заполненных внутренних оболочках, тем не менее она не имеет свойств щелочных металлов. Это является следствием того, что на свойства меди влияет полное заполнение внутренней $3d$ -оболочки, а у щелочных металлов внешний s -электрон следует сразу после инерт-

ного газа. Поэтому медь относят к другой подгруппе первой группы периодической системы. У последнего переходного металла следующего пятого периода – палладия – аномалия в застройке $4d$ -оболочки приводит к тому, что оба $5s$ -электрона переходят на $4d$ -уровень, поэтому изолированный атом Pd в основном состоянии имеет только $4d$ -электроны при отсутствии $5s$ -электронов.

В шестом периоде после бария появляется переходной металл лантан с одним $5d$ -электроном, что не согласуется с правилом Клечковского, по которому должна заполняться $4f$ -оболочка. Правда у последующего элемента – церия – эта аномалия исчезает. Заполнение внутренней $4f$ -оболочки 14 электронами приводит к появлению новой группы элементов – лантаноидов. В седьмом периоде при заполнении $5f$ -состояний появляются актиноиды.

Рассмотрев электронное строение атомов по периодической системе, можно провести классификацию элементов. По способности образовывать прочные межатомные связи все элементы можно разделить на две неравные группы: химически инертные и химически активные элементы. В свою очередь, химически активные элементы можно разбить на две категории – металлы и неметаллы.

Металлы разделяются на две подгруппы – истинные металлы и металлы подгруппы *B*.

К *истинным металлам* относят металлы подгруппы *A* периодической системы:

- щелочные металлы от Li до Fr – 6 элементов;
- щелочно-земельные металлы от Be до Ra – 6 элементов;
- переходные металлы от Sc до Ni, от Y до Pd, от Hf до Pt, La, Ac и Rf – всего 26 элементов;
- лантаноиды от Ce до Lu – 14 элементов;
- актиноиды от Th до Lr – 14 элементов;
- металлы группы меди (Cu, Ag, Au).

Всего истинных металлов 69.

Для металлов подгруппы *B* характерно постепенное изменение свойств от металлических к металлоидным, т.е. эти элементы имеют переходные свойства и ближе к металлам, чем неметаллам. К этой подгруппе относятся 16 элементов: B, Al, Si, Ga, Ge, As, Tl, Pb, Bi, Po, Zn, Cd, In, Sn, Sb, Hg.

К категории неметаллов относятся 13 элементов: H, C, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br, Te, I, At.

К химически инертным элементам относится группа благородных газов, состоящая из 6 элементов: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

Всего из 104 элементов по таблице Д.И. Менделеева металлами являются 85 элементов, т.е. более 80 %.

Периодичность свойств элементов. Периодичность в изменении электронного строения внешних оболочек атомов определяет периодичность в изменении различных свойств элементов. Ярким примером такой периодичности является изменение с порядковым номером по таблице элементов Д.И. Менделеева первых потенциалов ионизации атомов (рис. 3.14).

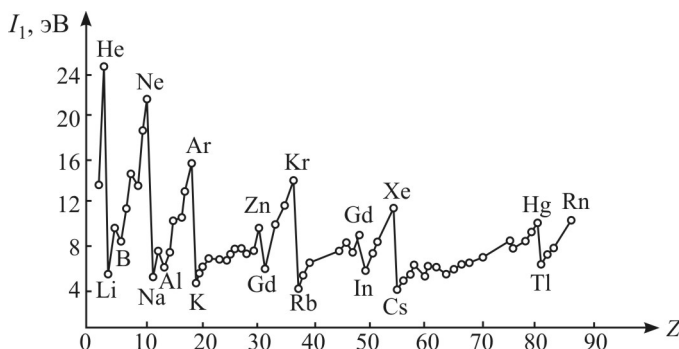


Рис. 3.14. Периодичность изменения первых потенциалов ионизации атомов

Легко заметить, что максимальные величины первых потенциалов наблюдаются у инертных элементов, находящихся в конце всех периодов и имеющих наиболее устойчивые электронные оболочки. Минимальные же величины потенциалов имеют *щелочные элементы*, начинающие новые периоды, у которых заполняются следующие *ns*-оболочки.

Особенно наглядно проявляется периодичность в изменении свойств у атомов, находящихся в химически связанном состоянии, образующих кристаллическую решетку в твердых телах.

Сначала остановимся на периодичности в изменении размеров атомов. У изолированных атомов точное определение размеров невозможно, так как плотность электронного облака любого состояния, судя по его радиальному фактору, уменьшается с расстоянием сравнительно медленно и теоретически достигает нулевого значе-

ния только в бесконечности. Совершенно иначе обстоит дело в твердых кристаллических телах, образованных атомами только одного элемента. За *размер атома* – его диаметр – можно принять кратчайшее межатомное расстояние в кристаллической решетке. Это расстояние определяется с большой точностью в структурных исследованиях.

Металлы, составляющие подавляющее большинство элементов в периодической системе, кристаллизуются в основном в плотных упаковках.

В этом случае можно для характеристики размеров атомов использовать только данные по *атомным массам* элементов A и их *плотностям* ρ в твердом состоянии. Отсюда легко находится объем одного грамм-атома $V_a = A/\rho$, после деления которого на число Авогадро получается объем одного атома, а отсюда и *размер атома*.

Для атомов, не обладающих сферической симметрией формы и поэтому не образующих плотные упаковки, все же можно считать, что атомный объем с некоторым приближением характеризует их размер.

На рис. 3.15 представлен график зависимости *атомных объемов* элементов от их порядкового номера в периодической системе.

Максимальными размерами обладают атомы щелочных металлов, у которых застраивается одним электроном после оболочки инертного элемента новое s -состояние. Появление электронов в p -состояниях, как правило, увеличивает размер атомов, доводя его до максимума у инертных элементов. Важно отметить, что заполнение внутренних d -состояний при увеличении заряда ядра, вызывает уменьшение размера внешней (неизменной для данного d -состояния) s -оболочки и тем самым уменьшение размера атома. Этот эффект еще больше усиливается в шестом периоде, когда перед появлением десяти $5d$ -электронов в переходных металлах заполняется еще более глубокими (внутренними) 14 электронами $4f$ -состояния лантаноидов. При этом уменьшение размеров атомов происходит настолько значительно, что золото оказывается по размеру меньшим, чем его аналог из предыдущего пятого периода – серебро, несмотря на то, что у серебра на 32 электрона меньше, чем у золота.

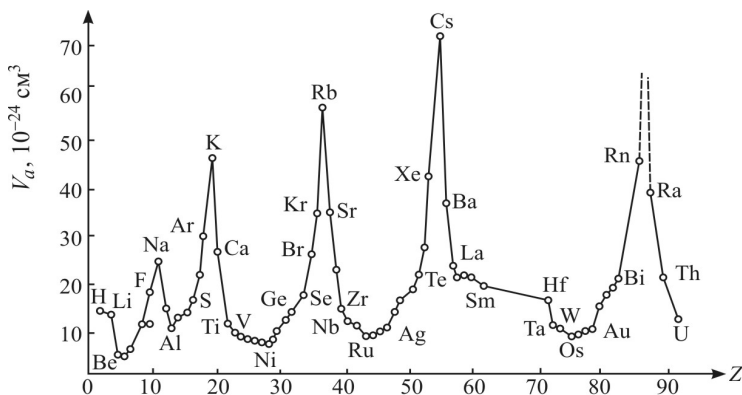


Рис. 3.15. Периодичность изменения атомных объемов элементов

Такое необычное явление называется *лантаноидным сжатием*, что приводит к увеличению связи валентных s -электронов с ионными остатками атомов.

Как видно из рис. 3.15, наименьшие размеры атомов, наименьшие межатомные расстояния наблюдаются у переходных металлов, которые имеют, как известно, самые высокие температуры плавления. После лантаноидного сжатия в шестом периоде появляются самые тугоплавкие металлы W и Ta ($T_{\text{пл}} = 3695$ и 3293 K).

Интересно отметить, что график зависимости обратной температуры плавления $1/T_{\text{пл}}$ от атомного номера (рис. 3.16), оказывается подобным графику на рис. 3.15. То же самое можно сказать и о коэффициенте линейного расширения и сжимаемости.

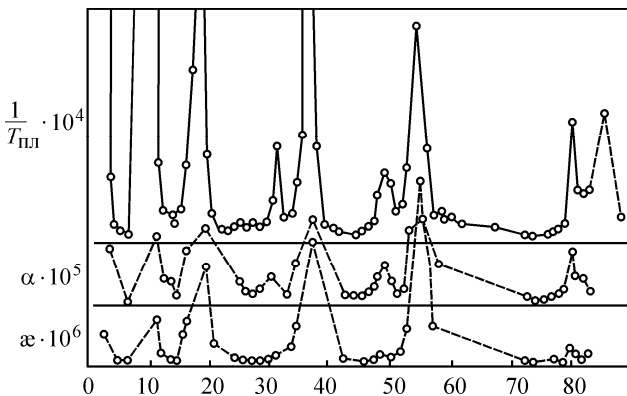


Рис. 3.16. Периодичность изменения обратной температуры плавления, коэффициентов линейного расширения (α) и сжимаемости (α)

3.1.3. Общая характеристика сил межатомного взаимодействия

При формулировке задачи о *межатомном взаимодействии* необходимо учитывать волновые свойства микрочастиц и решать приближенными методами соответствующее уравнение Шредингера. В общем случае, если энергия взаимодействующих атомов меньше суммарной энергии изолированных атомов, то между атомами преобладают силы притяжения и эти атомы образуют устойчивую молекулу. Если при сближении атомов энергия системы возрастает, то между атомами преобладают силы отталкивания, и образование устойчивой молекулы в этом случае невозможно.

Между атомами могут действовать *гравитационные, магнитные и электрические* силы. Потенциальная энергия гравитационного взаимодействия ничтожно мала и для тяжелых атомов составляет величину порядка 10^{-32} эВ. Магнитная энергия больше гравитационной и составляет величину порядка $10^{-5} \div 10^{-6}$ эВ. Однако и эта энергия значительно меньше средней энергии связи атомов в кристаллах.

Электростатическая энергия взаимодействия двух элементарных электрических зарядов, находящихся на расстоянии 0,2–0,3 нм составляет:

$$U_{\text{кул}} = e^2/r \approx -(5 \div 7) \text{ эВ}.$$

Это значение соответствует по порядку величины энергии связи атомов в кристаллах, обусловленной электрическим взаимодействием. При этом связь осуществляется периферийными электронами атомов, называемых *валентными*. Электрическая природа взаимодействия проявляется во всех типах твердых тел и для всех типов связи, классификация которых приведена далее.

3.1.4. Энергия связи кристаллов

Рассмотрим системы, образованные частицами, между которыми действуют центральные силы. Для двухатомной молекулы потенциальная энергия взаимодействия частиц зависит только от расстояния между ними. Представим потенциальную энергию в виде суммы *потенциалов притяжения* $U_{\text{пр}}(r)$ и *отталкивания* $U_{\text{от}}(r)$:

$$U(r) = U_{\text{пр}}(r) + U_{\text{от}}(r) = -Ar^{-m} + Br^{-n}.$$

где оба потенциала приближенно представлены в виде степенных функций от r , а постоянные A и B положительны. Чтобы функция имела минимум, необходимо принять, что $n > m$. В случае ван-дер-ваальсовского взаимодействия можно принять $m = 6$, в случае ионного взаимодействия $m = 1$.

Из условия минимума энергии $dU/dr = 0$ находим равновесное расстояние между частицами:

$$r_0 = \sqrt[n-m]{\frac{nB}{mA}}$$

и энергию связи двухатомной молекулы:

$$U(r_0) = U_0 = -\frac{A}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right).$$

Если предположить, что энергия взаимодействия двух частиц не зависит от других частиц, то потенциальная энергия системы в этом случае равна сумме энергий взаимодействия всех пар частиц:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N (U_{ik}),$$

где U_{ik} – парные потенциалы межатомного взаимодействия в кристаллической системе с числом частиц N .

3.1.5. Типы связи в твердых телах

Классификация кристаллических твердых тел и химической связи. Нет строго однозначного определения типов твердых тел. Но все же, основываясь на физических, химических, электрических, магнитных и других свойствах, кристаллические твердые тела можно разделить на четыре типа: *металлы*, *ионные кристаллы*, *валентные кристаллы* и *молекулярные кристаллы*.

Отметим только основные, самые характерные свойства названных типов твердых тел.

Металлы образуются из атомов электроположительных элементов, обладают большими пластичностью, теплопроводностью и электропроводностью. Переносчиками электричества в них являются электроны. Металлы непрозрачны и имеют металлический блеск. Температуры плавления лежат в широких пределах.

Ионные кристаллы образуются сочетанием сильно электроположительных и электроотрицательных элементов, обладают ионной проводимостью, которая увеличивается с повышением температуры в связи с возрастанием диффузионной подвижности. Свободных электронов в них нет, поэтому ионные кристаллы прозрачны.

Валентные кристаллы образуются легкими элементами средних столбцов периодической системы. Ионная проводимость в них отсутствует. Как правило, отсутствует и электронная проводимость, но при повышении температуры некоторые кристаллы приобретают полупроводниковые свойства. Валентные кристаллы имеют сравнительно большую твердость и хрупкость, и в большинстве прозрачны.

Молекулярные кристаллы – это твердые тела, которые образованы атомами инертных элементов или насыщенными молекулами, имеют низкие температуры плавления и кипения, испаряются в виде устойчивых молекул, не обладают электропроводностью.

Условность делений всех твердых тел на четыре типа можно подтвердить тем, что существуют вещества, которые нельзя строго отнести только к одному типу. Примером такого вещества является графит. Как видно из рис. 3.17, графит имеет *слоистое* строение.

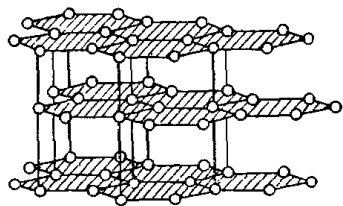


Рис. 3.17. Кристаллическая структура графита

В каждом слое ближайшие расстояния между атомами углерода равны $0,142$ нм, причем каждый атом в одном слое имеет трех соседей. Таким образом, как и в валентном кристалле, у атома углерода насыщаются только три связи из четырех. Эти три связи создают как бы огромную однослойную молекулу. Сами слои – молекулы – сдвинуты относительно

друг друга на половину периода и связаны между собой в некоторой степени так же, как в молекулярных кристаллах связываются насыщенные молекулы. С помощью четвертого свободного электрона связь между слоями получается аналогичной связи в металлах. Необходимо иметь в виду, что слои отстоят друг от друга на очень больших расстояниях $0,34$ нм. Поэтому в свойствах графита отмечается сильная межатомная связь в каждом слое и слабая связь

между слоями. Графит имеет металлический блеск и обладает электронной проводимостью.

Аналогично классификации твердых тел современные представления о природе химической связи позволяют условно все виды связи разделить также на четыре типа:

- *ковалентная связь* – гомополярная, так как образуется между электроотрицательными ионами (« $\rightarrow$ » с « $\leftarrow$ »);

- *металлическая связь* – гомополярная связь, образующаяся между электроположительными ионами (« $+$ » с « $+$ »);

- *ионная связь*, когда электроположительные атомы соединяются с электроотрицательными, т.е. гетерополярная связь (упрощенно ее можно обозначить: « $+$ » с « $\leftarrow$ »);

- *силы Ван-дер-Ваальса*, когда связываются инертные атомы или насыщенные молекулы (« 0 » с « 0 »).

Ковалентная связь.

Типичным примером проявления ковалентной связи является образование молекулы водорода. Однако предварительно сугубо качественно рассмотрим, как образуется положительный ион молекулы водорода. Такие ионы существуют в природе и обнаружены масс-спектрометрически. Если сближать атом водорода и протон (рис. 3.18,а), то на сравнительно больших расстояниях (5 нм) ника-

кого взаимодействия между ними не отмечается. Но уже при сближении на расстояние 0,2 нм происходит интенсивный обмен электроном между двумя протонами. При установлении равновесного расстояния 0,106 нм единственный электрон в ионе молекулы водорода оказывается обобществленным. Можно представить движение электрона в ионе схематически, как показано на рис. 3.18,б.

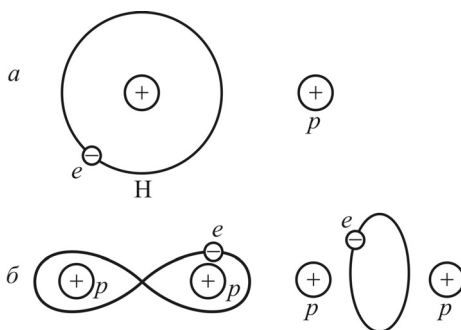


Рис. 3.18. Образование ковалентной связи в молекуле H_2 :

а – изолированный атом водорода и протон; б – распределение электронной плотности в молекуле H_2

Конечно, четкие орбиты, изображенные на этом рисунке, являются лишь схемой. На самом же деле можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона, о плотности электронного облака. Главный же вывод заключается в том, что электрон находится в основном между протонами, электронное облако как бы втянуто в пространство между протонами и этим самым связывает два протона в ион молекулы водорода. При этом распределение электронной плотности имеет такой характер, что по своему действию на электрон ни одно из ядер не имеет преимущества перед другим.

Точно так же можно рассматривать образование молекулы водорода. Известно, что Нильс Бор представлял строение молекулы водорода, как показано на рис. 3.18,б, только на круговой средней орбите в противоположных местах должны находиться два электрона. Следовательно, ковалентная связь является парной, в ее образовании участвует пара электронов – по одному от каждого атома. В результате этого в области пространства между ядрами концентрируется высокая электронная плотность.

Более корректно все выводы о сущности ковалентной связи можно сделать при рассмотрении решений уравнения Шредингера, т.е. с точки зрения квантовой теории. Точного решения уравнения Шредингера для молекул не существует, поэтому здесь в еще большей степени, чем при рассмотрении многоэлектронных атомов, необходимо использовать приближенные методы.

Рассмотрим примеры образования молекул с ковалентной связью.

Молекула F_2 так же, как и молекула водорода, – двухатомная, но в отличие от последней двойная электронная связь в молекуле фтора образуется путем взаимодействия пары $2p$ -электронов.

Если воспользоваться представлениями о *квантовых ячейках*, то связь в молекуле водорода, осуществляемая с помощью $1s$ -электронов, выглядит так, как показано на рис. 3.19,а.

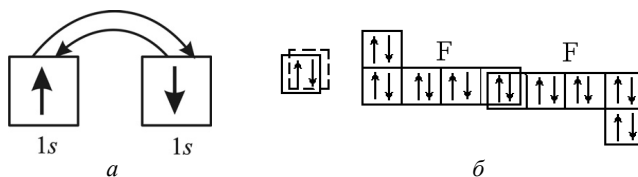


Рис. 3.19. Образование молекул H_2 (а) и F_2 (б) с ковалентными связями $2p$ -состояния атома фтора

Аналогично в молекуле F_2 связь образуется с помощью $2p$ -электронов. Как видно из рис. 3.19,б, обобществление двух электронов (по одному от каждого атома) происходит в $2p$ -ячейках с $m_l = -1$. Схематически угловая часть электронного облака $2p$ -состояния атома фтора, которая характеризует «форму» атома, можно изобразить в виде полярной диаграммы (рис. 3.20), на которой не показаны полностью занятые $1s$ - и $2s$ -состояния со сферической симметрией электронного облака.

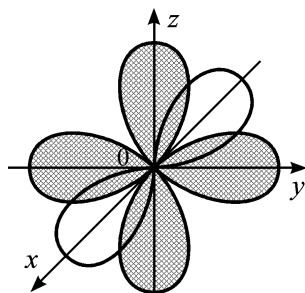


Рис. 3.20. Угловая часть электронного облака

Участвовать в образовании связи может только одна «гантель», расположенная вдоль оси y . Поэтому при образовании молекулы F_2 два атома фтора должны сближаться вдоль оси y (в этом проявляется направленность связи), имея при $m_l = -1$ электроны с противоположными спинами (рис. 3.21,а). Во вновь образованной молекуле фтора, в которой произошло перераспределение электронной плотности, большая часть электронного облака оказалась втянутой в пространство между ядрами.

Молекула O_2 .

При образовании молекул H_2 и F_2 молекулярные волновые функции, образованные двумя s - или двумя p_y -функциями, обладают аксиальной симметрией, и плотность валентных электронов в этом случае максимальна

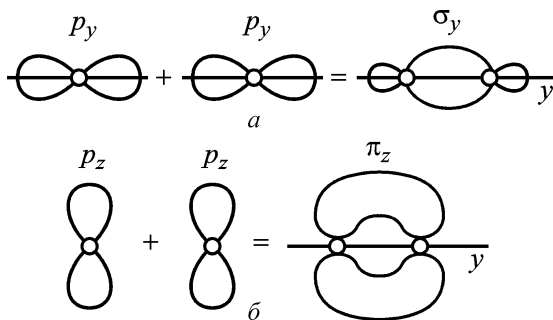


Рис. 3.21. Образование молекул F_2 (а) и O_2 (б)

на оси молекулы (см. рис. 3.21,а). Существенно иное распределение электронной плотности получается при взаимодействии двух атомов кислорода, в которых, кроме двух p_y -электронов, дающих перекрывание орбиталей, подобное F_2 , взаимодействуют два p_x -или p_z -электрона. Угловые части электронной плотности последних

имеют форму гантелей, оси которых направлены перпендикулярно к оси молекулы O_2 (рис. 3.21,б). В этом случае образуются две области перекрывания, расположенные по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов, и максимум электронной плотности находится не на оси молекулы, а по обе стороны от нее.

Связи, для которых электронная плотность концентрируется вдоль оси молекул, называются σ -связями, а если электронная плотность концентрируется перпендикулярно оси молекул, то π -связями. При взаимодействии атомов в первую очередь образуются σ -связи, а затем дополнительно одна или две π -связи в зависимости от числа валентных электронов. Соответствующие связи называются двойными или тройными; простые σ -связи называются одинарными. В образовании одинарной связи участвуют два электрона, двойной связи – четыре и тройной связи – шесть электронов.

Молекулы H_2 , F_2 , O_2 , образованные одинаковыми атомами, называются *гомонуклеарными*. Связь в таких молекулах чисто ковалентная.

Молекула H_2O – *гетеронуклеарная*, так как состоит из различных атомов. У атома кислорода имеются две $2p$ -ячейки, каждая из которых занята только наполовину, т.е. только одним электроном (рис. 3.12). Эти две наполовину занятых $2p$ -ячейки можно изобразить с помощью полярной диаграммы в виде двух гантелей, расположенных вдоль осей y и z (рис. 3.22,а). Если вдоль этих осей приближать к кислороду два атома водорода с электронами, находящимися в сферически симметричном $1s$ -состоянии, то в результате образуется молекула воды, у которой в каждой объединенной квантовой ячейке находится по два обобществленных электрона с противоположно направленными спинами (рис. 3.22,б).

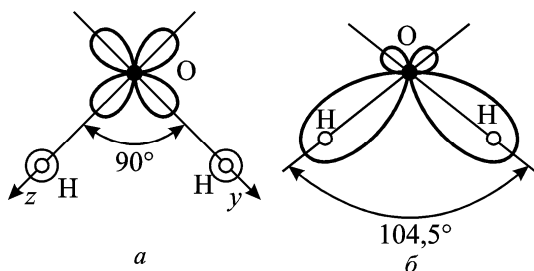


Рис. 3.22. Образование молекулы H_2O : распределение электронной плотности изолированных атомов H и O (а) и атомов в молекуле (б)

В результате перераспределения электронного облака максимальная электронная плотность располагается между ядрами кислорода и водорода, т.е. электронный заряд отходит от атомов водорода. Поэтому водородные концы молекулы оказываются электроположительными, а кислородная часть – электроотрицательной. К тому же необходимо учитывать, что кислород по шкале электроотрицательностей более электроотрицателен, чем водород. Все это приводит к появлению у молекулы воды постоянного *дипольного момента*. Отталкивание положительных водородных концов молекулы вызывает увеличение валентного угла от 90 до 104,5°.

В молекуле воды атом кислорода занимает доминирующее положение и связан с двумя атомами водорода. Длина связей О–Н равна 0,107 нм, что примерно равно сумме ковалентных радиусов атомов кислорода r_{O} и водорода r_{H} : $r_{\text{O}} + r_{\text{H}} = 0,066 \text{ нм} + 0,037 \text{ нм} = 0,103 \text{ нм}$. Расстояние между ядрами водорода (протонами) в молекуле воды составляет примерно 0,16 нм, что более чем в два раза, превышает соответствующее расстояние в молекуле водорода, где длина связи Н–Н равна 0,074 нм. Эти результаты показывают, что в молекуле воды между ядрами водорода нет непосредственного взаимодействия, подобного взаимодействию между водородом и кислородом. Основную роль в молекуле воды играют связи О–Н.

Таким образом, можно заключить, что многоатомные молекулы следует рассматривать как системы, образованные совокупностью отдельных связей, т.е. в многоатомных молекулах можно выделить атомы, непосредственно связанные друг с другом (например, связи О–Н в H_2O) и не связанные (связи Н–Н в той же молекуле).

Молекула NH_3 . Как известно, в атоме азота имеется три наполовину занятые $2p$ -ячейки (см. рис. 3.12). Поэтому, направленно приближая три атома водорода вдоль трех координатных осей, можно получить молекулу аммиака (рис. 3.23,а).

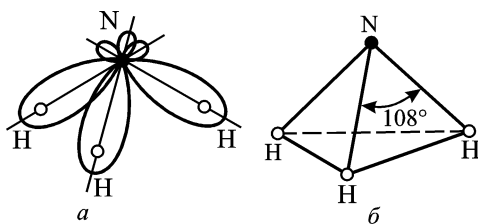


Рис. 3.23. Образование молекулы NH_3 :
а – перекрытие электронных облаков;
б – структура связей Н–Н

В этой молекуле происходит перераспределение электронной плотности из-за перекрывания электронных облаков при взаимодействии атомов азота и водорода, максимум электронной плотности располагается между ядрами азота и водорода (ближе к азоту). Поэтому в молекуле NH_3 , так же как и в молекуле H_2O , из-за образования диполей на связях N–H с положительным концом на водороде происходит отталкивание между водородными частями, и поэтому угол между связями N–H при азотной вершине тетраэдра не 90° , а 108° (рис. 3.23,б).

Молекула ZnCl_2 . В отличие от предыдущих примеров, когда отдельные атомы при создании молекулы образовывали связи с помощью электронов только одного типа (только s - или только p -электронов), в случае молекулы ZnCl_2 появляется совершенно иная ситуация. У атома Zn химическая активность обнаруживается только в возбужденном состоянии, т.е. тогда, когда в отличие от основного состояния у цинка один валентный электрон находится в $4s$ -ячейке, а второй – в $4p$ -ячейке. Хлор, как и фтор, имеет один неспаренный электрон в $3p$ -ячейке. Следовательно, из двух связей $\text{Zn}-\text{Cl}$ в молекуле формально одна связь должна быть ($3p-4s$)-типа, а вторая – ($3p-4p$)-типа, что должно приводить к возможной неравноценности этих связей. Известно, что s -электрон образует более слабую связь, чем p -электрон. Однако опытные данные не подтверждают неэквивалентность этих связей. Отсюда следует одинаковость состояний для обоих валентных электронов в возбужденном состоянии атома цинка.

Этот факт в квантовомеханической теории химической связи получает следующее истолкование. В валентном состоянии атома, отвечающем возбужденному электронному sp -состоянию, каждый из двух валентных электронов находится не в s - или в p -состоянии, а в смешанном или так называемом *гибридном состоянии*, получающемся из этих состояний. Это гибридное состояние описывается волновой функцией, представляющей собой линейную комбинацию функций, отвечающих s - и p -состояниям.

Расчет показывает, что *гибридные функции* обеспечивают наибольшее перекрывание электронных облаков и, следовательно, наибольшую прочность связи. В общем случае каждая гибридная функция ψ_i и ψ_k нормирована, т.е. $\int \psi_i^2 dV = 1$: для этих функций

должны соблюдаться условия ортогональности ($\int \psi_i \psi_k dV = 0$) и эквивалентности.

Таким образом, гибридные электронные функции – это волновые функции, образованные из функций разного типа и удовлетворяющие условию эквивалентности.

Конкретно в случае *sp*-гибридизации орбит (для Zn) теоретический подсчет демонстрирует, что обе гибридные волновые функции имеют одинаковое распределение электронной плотности; угол между связями равен 180° , что объясняет линейную форму молекул типа ZnCl_2 и эквивалентность обеих связей Cl-Zn-Cl .

Линейный характер молекулы, образованной гибридными *sp*-связями, можно объяснить самыми простыми соображениями: *p*-состояние образует связь вдоль одной из координатных осей, а сферическая симметрия *s*-состояния позволяет второму атому хлора в силу электростатического отталкивания максимально удаляться от первого; после получения такой линейной формы молекулы создается полная эквивалентность двух гибридных *sp*-состояний, их неразличимость.

Молекула GaCl_3 . Галлий – трехвалентный элемент, имеющий в возбужденном состоянии один электрон в *4s*-состоянии и два электрона в *4p*-состоянии. При образовании молекулы GaCl_3 также имеет место гибридизация орбит валентных электронов галлия *4s*- и *4p*-состояния. Три гибридные sp^2 -связи галлия равномерно распределены на плоскости и образуют друг с другом валентные углы в 120° связи от атома галлия, расположенного в центре равностороннего треугольника (рис. 3.24), направлены к его вершинам, где располагаются атомы хлора.

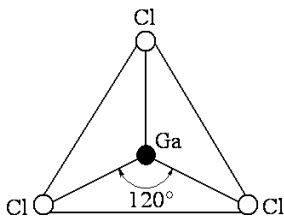


Рис. 3.24. Схема молекулы GaCl_3

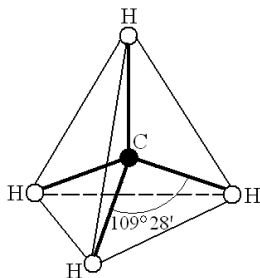


Рис. 3.25. Схема молекулы CH_4

Молекула CH_4 . В состоянии с наименьшей энергией углерод двухвалентен (см. рис. 3.12), в возбужденном – четырехвалентен с четырьмя гибридными волновыми функциями sp^3 -электронов. Форма молекулы показана на рис. 3.25.

Прочность гибридных sp^3 -связей больше прочности всех рассмотренных выше гибридных связей.

Структуры валентных кристаллов. Координационное число в кристаллах (к.ч. – см. п. 1.4), образованных ковалентной связью, подчиняется *правилу октета* или правилу $8 - N$. Здесь N – номер группы периодической системы элементов, а число 8 равно электронной емкости (s - p)-ячеек. Таким образом, $8 - N$ – это число возможных неспаренных электронов у одного атома, т.е. число атомов, с которыми данный атом должен быть связан для того, чтобы произошло насыщение его валентностей. Правило $8 - N$ справедливо только в том случае, если рассматриваемый кристалл образуется исключительно путем создания нормальных ковалентных связей.

VII группа периодической системы. Типичным представителем VII группы является йод (I). Координационное число для элементов VII группы, связанных ковалентной связью, равно $8 - N = 1$. Каждый атом йода имеет одного соседа, с которым связан ковалентной связью. Атом йода имеет один неспаренный электрон на $5p$ -оболочке и, следовательно, пара атомов йода образует насыщенную молекулу с ковалентной связью. Эти молекулы образуют цепочки, в которых связь между насыщенными молекулами I_2 образована силами Ван-дер-Ваальса (рис. 3.26,а).

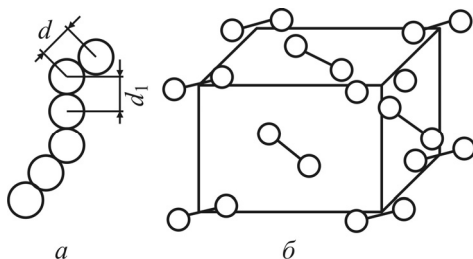


Рис. 3.26. Образование валентных кристаллов галогенов:
а – цепочка молекул;
б – кристаллическая структура

Как видно из рис. 3.26,б, расстояние между насыщенными молекулами I_2 $d_1 = 0,44$ нм значительно больше расстояния между атомами в молекуле I_2 $d = 0,44$ нм. Такого рода цепочки образуют

кристаллы. Кристаллы галоидов, в том числе и йода – ромбические гранецентрированные.

VI группа периодической системы. Для элементов VI группы, связанных ковалентной связью, к.ч. = 2. Типичными представителями этой группы являются селен, теллур и сера.

В твердых селене и теллуре атомы располагаются в форме своеобразной винтовой цепочки, в которой каждый атом участвует в образовании электронных пар с двумя ближайшими соседями, находящимися от него на равных расстояниях.

Одна атомная цепочка представлена на рис. 3.27,а. Здесь α – валентный угол. У селена $\alpha = 105^\circ$, а у теллура $\alpha = 102^\circ$.

Атомные цепочки такого вида представляют собой насыщенные молекулы и между собой связаны силами Ван-дер-Ваальса. Кристаллические селен и теллур образуют гексагональную сингонию и имеют строение, показанное на рис 3.27,б.

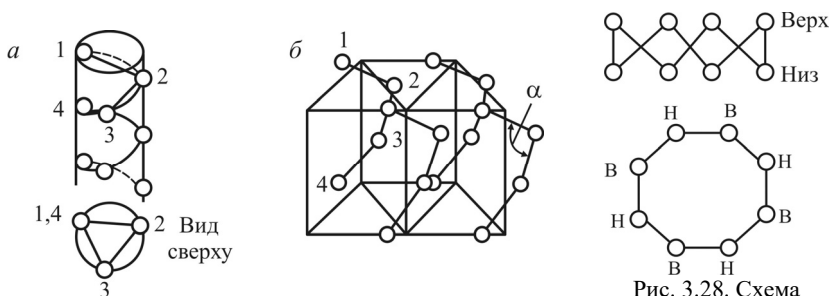


Рис. 3.27. Образование валентных кристаллов Se и Te:
а – атомная цепочка; б – кристаллическая структура

Рис. 3.28. Схема молекулы S_8
(вид сбоку и сверху)

У серы в отличие от селена и теллура цепочка атомов, связанных ковалентной связью, не бесконечная, а замкнутая, состоящая из 8 атомов (рис. 3.28).

Молекулы серы насыщенные и в кристалле связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Расстояние между атомами в молекуле 0,208 нм. Одна молекула от другой отстоит на расстоянии 0,36 нм. На одну элементарную ячейку кристаллической серы приходится 16 молекул, т.е. 128 атомов.

V группа периодической системы. Для элементов V группы, имеющих ковалентную связь, к.ч. = 3. Представителями V группы являются мышьяк, сурьма и висмут. Эти элементы имеют три не-

спаренных электрона на p -оболочках, которые образуют три ковалентные связи, направленные по ребрам трехгранной пирамиды, что приводит к образованию *слоистых кристаллов* мышьяка, сурьмы, висмута, построенных из вдвоенных атомных слоев такого типа (рис. 3.29).

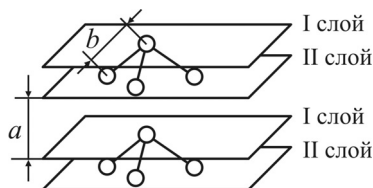


Рис. 3.29. Образование валентных кристаллов As, Sb, Bi

Мышьяк, сурьма и висмут имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру. Кристаллы состоят из двухслойных бесконечных насыщенных молекул, в которых каждый атом посредством ковалентной связи присоединяется к трем своим соседям, находящимся во втором слое на равном расстоянии b от атома. Двухслойные молекулы

удерживаются вместе силами Ван-дер-Ваальса. Расстояние между молекулами определяется величиной a . Количественные данные параметров a и b для мышьяка, сурьмы и висмута приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Расстояния между молекулами и слоями в двухслойных упаковках мышьяка, сурьмы, висмута

Элемент	a , нм	b , нм	b/a
As	0,315	0,251	0,8
Sb	0,337	0,287	0,85
Bi	0,347	0,310	0,9

IV группа периодической системы. Для элементов четвертой группы к.ч. = 4. Представителями IV группы являются германий, кремний, олово и алмаз. Эти элементы имеют четыре валентных электрона и могут образовывать четыре ковалентных связи с соседними атомами. Типичной решеткой для этой группы кристаллов является решетка алмаза. Кристалл алмаза имеет кубическую симметрию (рис. 3.30).

Большой куб делится на 8 частей. Из большого куба атомами углерода строится решетка ГЦК. В центры четырех малых кубиков из восьми (через один) помещаются также атомы углерода. Полу-

ценную структуру можно описать как объемноцентрированное тетраэдрическое расположение атомов, в котором любой атом углерода занимает центр тетраэдра и связан с каждым из четырех других атомов углерода, расположенных по его углам. Это хорошо видно, если выделить $1/8$ элементарной ячейки (рис. 3.30,б).

Алмаз – это структура типичного валентного кристалла. Других связей, кроме ковалентных, в алмазе нет.

Кремний, германий, серое олово, атомы которых в кристаллах связаны ковалентной связью, также имеют структуру алмаза.

Металлическая связь. В отличие от ковалентной связи, которая образуется между двумя соседними атомами в результате коллективизации двух валентных электронов, металлическая связь появляется вследствие коллективизации всех валентных электронов. Эти электроны не локализуются у отдельных атомов, а принадлежат всему коллективу атомов и поэтому называются *свободными электронами*. Классическим подтверждением наличия свободных электронов в металлах является *опыт Мандельштама и Папалекси*, когда при резкой остановке вращающейся катушки, сделанной из металлической проволоки, в ней возникал электрический ток. Ярким подтверждением этому являются высокие электро- и теплопроводность металлов.

Эта коллективизация наружных валентных электронов приводит к образованию химической связи между системой положительных ионных остатков атомов и отрицательным электронным «газом». Последний «цементирует» ионный остов (рис. 3.31).

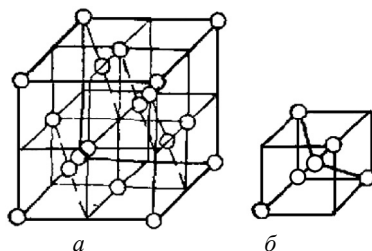


Рис. 3.30. Структура кристалла алмаза (а) и одного из четырех малых кубиков с центральным атомом углерода (б)

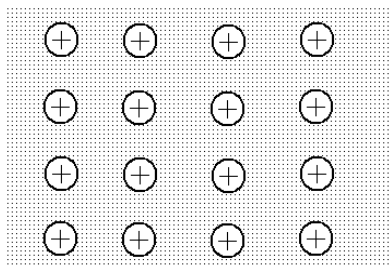


Рис. 3.31. Ионный остов в электронном газе металлического кристалла

Кристаллические структуры металлов. После того как при конденсации металлического пара и перехода в твердое состояние атомы отдают в общее пользование 1–3 валентных электрона, оставшиеся положительно заряженные части атомов с полностью заполненными внутренними *sp*-оболочками инертных элементов имеют сферическую симметричную форму электронных облаков. Заполнение внутренних *d* и *f*-электронных орбит не изменяет картины, поэтому не может возникнуть направленности межатомных связей.

Металлическая связь характеризуется также отсутствием насыщения, характерного для ковалентной связи, определяемой валентностью соответствующих атомов. Но в этом случае металлическая связь приводит к наиболее плотной упаковке пространства атомами, что соответствует минимуму энергии системы.

Плотные шаровые упаковки. В случае металлической связи вполне правомерно считать, что атом имеет форму шара. Кристаллическую структуру металлов можно понять, решая задачу о плотнейшей упаковке шаров в пространстве (см. п. 1.4). В плоскости плотнейшим образом можно упаковать шары единственным способом так, как показано на рис. 3.32.

Очевидно, что для плоского шарового слоя координационное число равно 6.

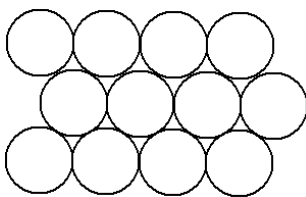


Рис. 3.32. Однослойная плотнейшая упаковка

Геометрическая задача о максимальном заполнении трехмерного пространства шарами имеет бесчисленное множество решений. Из них два решения имеют для кристаллографии наибольшее значение – двухслойная и трехслойная упаковки (рис. 3.33).

На рис. 3.33,*а* показана двухслойная упаковка *ABABAB...* (ГПУ), в ней отношение $c/a = 1,633$, базис $(000, 1/3 \ 2/3 \ 1/2)$ (рис. 3.33,*в*). Рис. 3.33,*б* демонстрирует трехслойную упаковку *ABCABCABC*, которая является ГЦК структурой (рис. 3.33,*г*). Базисом этой решетки являются атомы $(000, 0 \ 1/2 \ 1/2, 1/2 \ 0 \ 1/2, 1/2 \ 1/2 \ 0)$. Кроме этих двух плотнейших упаковок для металлов также характерна ОЦК структура (см. рис. 1.62) с базисом $(000, 1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

Последняя решетка по плотности упаковки лишь немного уступает предыдущим двум плотнейшим упаковкам, несмотря на то, что у нее к.ч. = 8, а не 12 (табл. 3.3).

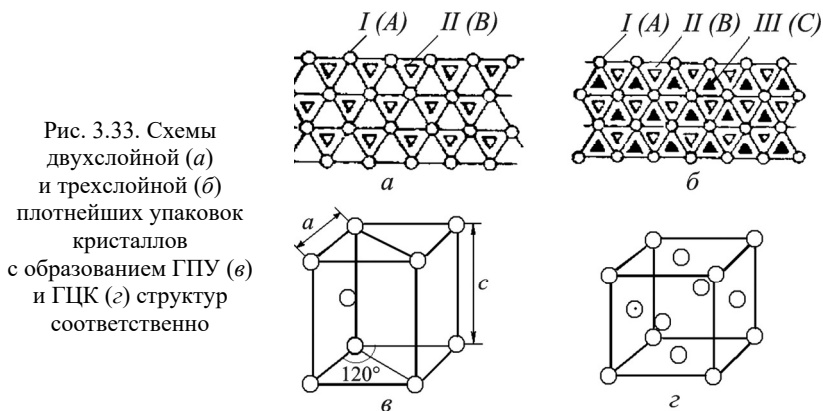


Таблица 3.3

Компактность заполнения различных типов структур

Тип решетки	Координационное число	Коэффициент заполнения кристалла шарами
Гексагональная плотноупакованная	12	0,74
Гранецентрированная кубическая	12	0,74
Объемноцентрированная кубическая	8	0,68
Простая кубическая	6	0,52
Алмаза	4	0,34
Теллура	2	0,23

Степень компактности, которая определяется коэффициентом заполнения кристалла шарами-атомами (отношением объема шаров к полному объему кристалла), различается у всех трех первых компактных решеток незначительно (0,74 и 0,68). Это происходит потому, что в ОЦК решетке радиус сферы второго координационного слоя (к.ч. = 6) отличается от радиуса первой координационной сферы (к.ч. = 8) всего на 15 %, в то же время в ГЦК структуре это от-

личие составляет 41 %. Поэтому иногда условно считают, что ОЦК решетка имеет к.ч. = 14.

Степень компактности (с. к.) для ряда структур имеет вид:

а) ГЦК структура (рис. 3.33,з): $r_{\text{ш}} = \sqrt{2}/4$; с.к. = $4V_{\text{ш}} = 0,74$;

б) ОЦК структура (рис. 1.62): $r_{\text{ш}} = \sqrt{3}/4$; с.к. = $2V_{\text{ш}} = 0,68$;

в) простая кубическая: $r_{\text{ш}} = 1/2$; с.к. = $V_{\text{ш}} = 0,52$;

г) решетка алмаза (рис. 3.30,б): $r_{\text{ш}} = \sqrt{3}/8$; с.к. = $8V_{\text{ш}} = 0,34$.

Коротко об отношении радиусов второй и первой координационных сфер ($r_{2\text{к.с.}}:r_{1\text{к.с.}}$) ГЦК и ОЦК решеток. Размер ребра куба элементарной ячейки снова принимается равным единице:

а) ГЦК структура: $r_{1\text{к.с.}} = \sqrt{2}/4$; $r_{2\text{к.с.}} = 1/2$; $r_{2\text{к.с.}}:r_{1\text{к.с.}} = \sqrt{2} = 1,41$;

б) ОЦК структура: $r_{1\text{к.с.}} = \sqrt{3}/4$; $r_{2\text{к.с.}} = 1/2$; $r_{2\text{к.с.}}:r_{1\text{к.с.}} = 2\sqrt{3}/3 = 1,15$.

Число атомов в элементарной ячейке легко определяется из расчета доли каждого однотипного атома, приходящейся на элементарную ячейку, и их количества. Например, для ГЦК структуры каждый из 8 атомов, находящихся в вершинах куба, принадлежит только восьмой частью одной элементарной ячейке. Атомы, расположенные в центрах граней, принадлежат 1/2 своей частью элементарной ячейке, а их общее количество равно 6. Отсюда общее число атомов, приходящихся на элементарную ячейку ГЦК структуры равно $\left(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}\right) = 4$.

Периодическая система элементов и структура металлов.

Как уже отмечалось, свыше 3/4 всех элементов, входящих в периодическую систему Д.И. Менделеева, представляют собой металлы. Из более чем сотни металлических модификаций элементов (считая и полиморфные) опять же более 3/4 кристаллизуется в трех почти одинаково часто встречающихся типах структур: ГЦК, ГПУ и ОЦК. Остальные обладают менее симметричными решетками различных типов.

Изменение кристаллического строения металлов периодической системы элементов тоже обладает периодичностью.

Кристаллическое строение непреходных металлов. В I группе периодической системы все щелочные металлы при нормальных

температуре и давлении имеют ОЦК решетку, а все три металла подгруппы меди (Cu, Ag, Au) кристаллизуются в ГЦК решетке.

Металлы II группы с достроенными внутренними электронными оболочками (Be, Mg, Zn и Cd) имеют ГПУ структуру. На примере этих металлов можно заметить искажение обычной плотнейшей шаровой упаковки. В то время, как в структуре Mg отношение осей $c/a = 1,624$ близко к 1,633, отвечающему плотной упаковке шаров, у Be – заметно меньше ($c/a = 1,568$, что соответствует еще большему сжатию вдоль гексагональной оси). У Zn и Cd, наоборот, это отношение равно 1,85 и 1,89 соответственно, т.е. их элементарные ячейки вытянуты вдоль гексагональной оси. У ртути, наиболее тяжелого элемента II группы с достроенными внутренними электронными оболочками, – ромбоэдрическая решетка с к.ч. = 6.

Щелочно-земельные металлы Ca и Sr, у которых полностью незаполненные d -состояния, имеют ГЦК решетку, а Ba и Ra – ОЦК решетку, как у щелочных металлов I группы. Последнее можно объяснить слабой связью наружных s -электронов (как у щелочных металлов), свидетельством чему являются очень малые первые потенциалы ионизации Ba и Ra, меньшие по величине, чем у Li.

Какую-либо закономерность в структурах металлов III и последующих групп с достроенными внутренними электронными оболочками наметить невозможно. Галлий имеет сложную ромбическую структуру, индий – искаженную ОЦТ ($c/a = 1,08$), таллий – ГПУ. В IV группе олово имеет две модификации: ниже 13,2 °C – серое олово с решеткой алмаза, выше 13,2 °C – белое олово с объемно-центрированной тетрагональной решеткой, отношением осей $c/a = 0,55$ и к.ч. = 6 (рис. 3.34).

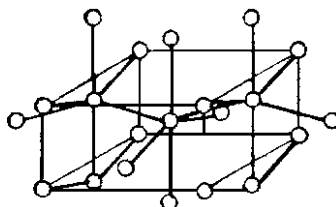


Рис. 3.34. Исканная тетрагональная решетка алмазного типа для белого олова

Свинец, относящийся к той же группе, имеет типичную металлическую ГЦК решетку. Интересно отметить, что α -полоний, находящийся в VI группе периодической системы, обладает простой кубической решеткой с плотностью упаковки 0,52.

Кристаллическое строение переходных металлов. Переходные металлы как истинные металлы кристаллизуются за очень неболь-

шим исключением в типичные ГЦК, ГПУ и ОЦК структуры. При этом плотнейшие упаковки появляются у начальных и конечных элементов каждого октета переходных металлов, средние же элементы (что соответствует IV, V, VI группам периодической системы) имеют ОЦК модификации. Области существования определенных металлических структур соответствуют одинаковому количеству $[ns + (n - 1)d]$ электронов на атом, т.е. располагаются в определенных группах периодической системы.

При наличии полиморфизма ОЦК структура устойчива при предплавильных температурах. Примером этому могут служить реакторные металлы Ti, Zr, Hf, у которых низкотемпературной модификацией является ГПУ структура, а высокотемпературной – ОЦК. Единственным исключением является железо, в котором ОЦК модификация появляется также и в низкотемпературной области.

Характерным исключением из общего правила образования структур переходных металлов является марганец, который имеет четыре модификации:

- 1) α -Mn, низкотемпературная фаза существует ниже 700 °С; это сложная ОЦК структура с 58 атомами в элементарной ячейке;
- 2) β -Mn; 700–1079 °С; сложная кубическая структура с 20 атомами в элементарной ячейке;
- 3) γ -Mn; 1079–1143 °С; ГЦК;
- 4) δ -Mn; 1143–1244 °С ($T_{пл}$); ОЦК.

Кристаллическое строение лантаноидов. Лантаноиды кристаллизуются в основном по типу плотнейших шаровых упаковок. Очень важно отметить, что здесь наблюдается возникновение упаковок с более высокой слоистостью. В этих многослойных плотных упаковках сочетаются последовательности чередования слоев, характерные для трехслойных (рис. 3.35,а) и двухслойных (рис. 3.35,б) упаковок, т.е. для структур типа ГПУ и ГЦК.

Например, α -La образован четырехслойной плотной упаковкой (рис. 3.36,в) с одинаковым чередованием ГЦК и ГПУ структур: *ABACABACABAC*. Доля каждой основной плотной упаковки в α -La составляет 50 %. Такая последовательность соответствует дефекту упаковки в каждом четвертом слое атомов и ведет к удвоению параметра элементарной ячейки вдоль оси *c*. Такую же структуру имеют β -Ce, α -Pr и α -Nd.

Структура α -Sm представляет собой девятислойную плотную упаковку шаров (рис. 3.35,з): *ABABCBCACABABCBCAC*.

Если принять во внимание, что структура Pm до сих пор не уточнена, то из 13 лантаноидов 9 полиморфны, причем все предплавильные модификации у последних имеют ОЦК структуру.

Кристаллические структуры актиноидов. Актиноиды имеют в основном сложные кристаллические решетки, что вызвано близостью расположения на шкале энергий *5f*-, *6d*- и *7s*-уровней. Это, несомненно, приводит при изменении температуры к перераспределению электронов на этих уровнях. Число полиморфных модификаций от тория к плутонию возрастает, достигая своего рода рекордной цифры 6. Рассмотрим лишь два примера кристаллического строения наиболее важных реакторных металлов – урана и плутония.

Уран, 92-й элемент периодической системы имеет три аллотропических модификации:

α -U имеет ромбическую структуру с четырьмя атомами на элементарную ячейку (рис. 3.36). Эта решетка состоит из гофрированных или волнистых слоев, параллельных оси *x*. α -U – низкотемпературная модификация, существующая до 668 °С;

β -U (668–774 °С) имеет сложную тетрагональную структуру с 30 атомами в элементарной ячейке;

γ -U (774–1132 °С) имеет ОЦК решетку.

Плутоний является 94-м элементом периодической системы и имеет 6 полиморфных модификаций:

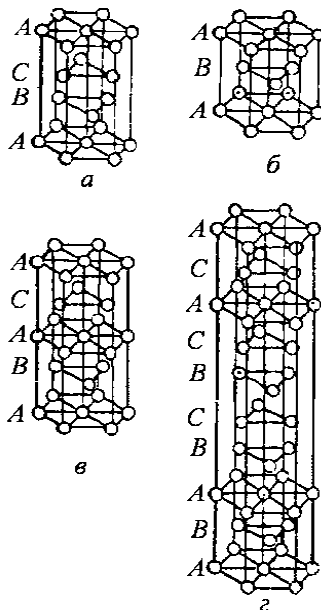


Рис. 3.35. Кристаллические структуры лантаноидов

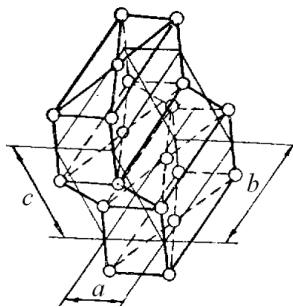


Рис. 3.36. Ромбическая решетка α -U

α -Pu существует до 120 °С, моноклинная структура с 16 атомами на элементарную ячейку;

β -Pu (120–206 °С); моноклинная структура с 34 атомами на элементарную ячейку. При $\alpha \rightarrow \beta$ переходе объем увеличивается на 8,9%, что необычно для металлов;

γ -Pu (206–319 °С); ромбическая гранецентрированная решетка с 8 атомами на элементарную ячейку;

δ -Pu (319–452 °С); ГЦК решетка с 4 атомами в элементарной ячейке; коэффициент линейного расширения $\alpha = -8,6 \cdot 10^{-6}$, т.е. при повышении температуры объем уменьшается;

η -Pu (452–476 °С); тетрагональная объемно-центрированная решетка с 2 атомами на элементарную ячейку;

ε -Pu (476–640 °С); ОЦК решетка с 2 атомами на элементарную ячейку.

Следует отметить, что и в U, и в Pu предплавленной модификацией является ОЦК решетка.

Ковалентный и металлический радиусы. С помощью рентгеноструктурного анализа можно легко определить расстояние между ядрами двух атомов одного элемента, связанных ковалентной связью. Для удобства предполагают, что каждый элемент должен иметь одинаковый *ковалентный радиус* во всех своих ковалентных соединениях. Следовательно, если мы знаем, что длина связи в соединении AB равна d_{AB} и ковалентный радиус элемента A равен r_A , то ковалентный радиус элемента B определяется из соотношения $r_A + r_B = d_{AB}$. Вообще говоря, это соотношение применимо к большому количеству соединений и может быть использовано для получения набора самосогласованных ковалентных радиусов элементов.

Например, расстояние C–C в алмазе равно 0,154 нм и, следовательно, ковалентный радиус углерода равен 0,077 нм. Длина связи C–Cl в хлористом метиле равна 0,176 нм. Поэтому можно предположить, что ковалентный радиус хлора равен $0,176 - 0,077 = 0,099$ нм, что действительно хорошо согласуется с величиной ковалентного радиуса хлора, определенного как половина расстояния Cl–Cl в молекуле Cl_2 . Конечно, такие вычисления могут носить лишь приближенный характер, так как предполагается, что связи имеют чисто ковалентную природу. В действительности имеется

всегда доля ионной связи, что, естественно, вносит коррективы в размеры атома.

Атомный радиус заметно изменяется для различных типов связи. Так, в кристаллах мышьяка, сурьмы и висмута расстояние между соседними атомами, связанными ковалентной связью, значительно меньше, чем между атомами, связанными силами Ван-дер-Ваальса (см. табл. 3.2).

Металлический радиус – это половина ближайшего расстояния между атомами одного и того же элемента. Металлический радиус во многом сходен с ковалентным радиусом, но не идентичен ему. Металлический радиус почти всегда больше, чем ковалентный. Например, металлические и ковалентные радиусы некоторых одновалентных элементов различны (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Металлические и ковалентные радиусы некоторых элементов

Металл	$r_{\text{металл}}, \text{нм}$	$r_{\text{ков}}, \text{нм}$	Металл	$r_{\text{металл}}, \text{нм}$	$r_{\text{ков}}, \text{нм}$
Li	0,155	0,134	Ca	0,197	0,174
Be	0,112	0,090	Sc	0,162	0,144
Na	0,190	0,154	Fe	0,126	0,120

Все $r_{\text{металл}}$ приведены к к.ч. = 12, $r_{\text{ков}}$ получены из ковалентных соединений металлов. Приведенные данные говорят о том, что металлическая связь заметно отличается от ковалентной.

Если имеется чисто металлическая связь в металлах с искаженной структурой, то межатомные расстояния также изменяются в разных направлениях. Обычно за атомный диаметр принимают либо минимальное расстояние между соседями, либо среднеарифметическое из двух или более значений.

В кристаллах с правильными неискаженными металлическими структурами атомный диаметр определяется однозначно, поскольку все соседи каждого атома находятся на одном и том же расстоянии.

Картина заметно усложняется при наличии *полиморфных превращений*. Изменяется или не изменяется атомный диаметр при полиморфных превращениях?

Допустим, что при полиморфизме атомный диаметр не изменяется. Предположим, что в ГЦК структуре диаметр атома $d = \text{const}$. Примем объем этого атома за единицу. Как изменится объем кри-

сталла при полиморфном превращении, когда структура ГЦК переходит в ОЦК?

Степень компактности для этих структур имеет значения: для ГЦК – 0,74, для ОЦК – 0,68. Объем кристалла, приходящийся на один атом, для ГЦК равен $1/0,74$, для ОЦК – $1/0,68$. Отношение этих объемов $0,74/0,68 = 1,09$ означает, что если при полиморфном превращении ГЦК→ОЦК считать атомный диаметр постоянным, то при этом объем кристалла должен увеличиться на 9 %. Этого конечно нет.

Примером полиморфного перехода ГЦК→ОЦК служит полиморфное превращение $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, где $\gamma\text{-Fe}$ имеет ГЦК решетку, а $\alpha\text{-Fe}$ – ОЦК. Как показали дилатометрические измерения при переходе $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ объем увеличивается лишь на 0,8 %. Остальное уменьшение компактности (т.е. почти 90% уменьшения компактности) компенсируется одновременным уменьшением межатомных расстояний. Следовательно, *при полиморфных превращениях с изменением координационного числа кристалла изменяются и атомные диаметры*; причем, всегда увеличение координационного числа сопровождается увеличением межатомных расстояний и наоборот.

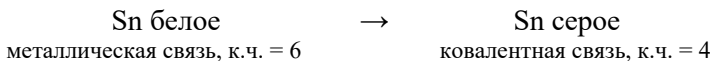
Переходные коэффициенты для атомных диаметров при полиморфных превращениях почти всегда бывают одинаковыми для данного координационного числа и их можно свести в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Переходные коэффициенты (относительные атомные диаметры) при полиморфных превращениях для различных значений координационного числа

Координационное число	12	8	6	4	3	1
Относительный атомный диаметр	1,00	0,97	0,96	0,88	0,81	0,72

Эта таблица применима в случае, когда тип химической связи при полиморфном превращении не изменяется. Когда же превращение сопровождается изменением типа связи между атомами, то происходит значительное изменение объема. Например, в олове наблюдается такой полиморфный переход:



Несмотря на значительное уменьшение атомного радиуса (на 8 %), объем, приходящийся на долю каждого атома, увеличивается более чем на 20 %. Вследствие этого в новых кристаллах олова возникают сильнейшие напряжения, которые вызывают разрушение этих очень хрупких кристаллов, и металл рассыпается в порошок – происходит явление так называемой «оловянной чумы».

Есть некоторые особенности в определении атомных диаметров в твердых растворах. В качестве примера возьмем твердый раствор замещения, образуемый хромом и никелем. Допустим, что хром растворяется в никеле. Известно, что у никеля ГЦК решетка с к.ч. = 12, а у хрома – ОЦК решетка с к.ч. = 8. Следовательно, ОЦК металл растворяется в ГЦК металле, а так как атомы хрома помещаются в ГЦК решетку никеля, то диаметр атома хрома при растворении в никеле должен несколько увеличиться.

Таким образом, хром, входя в ГЦК решетку никеля и замещая его атомы, имеет несколько больший атомный диаметр, чем в чистом элементе. Такое увеличение размера атома хрома вызывает некоторое искажение решетки никеля и увеличение параметра решетки твердого раствора.

На практике все диаметры атомов приводят к к.ч. = 12 и составляют специальную таблицу атомных диаметров.

Полиморфизм кристаллов с металлической и ковалентной связью. На примере лантаноидов, урана и плутония видно, что ряду металлов свойственна не одна, а две и более кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Этими свойствами кристаллы обязаны полиморфизму. *Полиморфизмом называется изменение типа кристаллической структуры при изменении температуры или давления.* Такие структуры называют *полиморфными формами* или *модификациями* вещества, а переход от одной модификации к другой – *полиморфными превращениями*. Например, цирконий имеет две модификации. Низкотемпературная модификация α -Zr имеет ГПУ структуру с отношением $c/a = 1,593$ и существует до 862 °С; высокотемпературная модификация β -Zr имеет ОЦК решетку и существует в интервале температур 862–1855 °С, т.е. до температуры плавления.

У щелочных металлов долгое время была известна лишь ОЦК решетка. Однако при очень низкой температуре у натрия (при 35 К) и лития (при 78 К) обнаружена также ГПУ структура.

При повышении давления также наблюдаются полиморфные превращения. Кремний и германий, которые при обычных условиях представляют собой полупроводники, при высоких давлениях переходят в металлическую модификацию с решеткой белого олова.

Полиморфный переход от одной модификации к другой сопровождается выделением или поглощением скрытой теплоты превращения и поэтому является *фазовым переходом первого рода*.

Ковалентные кристаллы, кристаллические структуры которых построены по правилу 8-*N*, в обычных условиях не обладают металлической проводимостью. Однако с повышением температуры у некоторых из них (Sb, Bi, Si, Ge, Te) вследствие возрастания энергии внешних электронов вблизи температуры плавления появляется металлическая проводимость, а после плавления все их электроны из валентной зоны переходят в полосу проводимости, и эти элементы из ковалентных кристаллов превращаются в жидкие металлы. Плавление в этом случае сопровождается радикальным изменением типа связи.

У олова такой переход происходит в твердом состоянии. При 13,2 °С алмазоподобная структура α -Sn переходит в тетраэдрически искаженную ОЦК решетку металлического β -Sn.

Некоторые переходные металлы при комнатных и низких температурах имеют признаки ковалентных связей, например α - и β -марганец – очень хрупкий из-за наличия доли направленной ковалентностной связи, но при повышении температуры направленные связи разрушаются и марганец переходит в металлические γ - и δ -модификации с ГЦ тетрагональной и ОЦК решетками соответственно. То же самое отмечается и у низкотемпературных модификаций урана, плутония, нептуния.

Общая закономерность такова: *у элементов, как и у соединений, с повышением температуры наблюдаются только переходы от ковалентных или ковалентно-металлических структур к металлическим, но никогда не встречаются обратные переходы.*

Полиморфизм сильнее всего распространен среди металлов переходных групп, лантаноидов и актиноидов. Эта склонность металлов переходных групп к полиморфизму обусловлена близостью

энергетических уровней ns - и $(n-1)d$ -электронов, например $4s$ и $3d$, $5s$ и $4d$, и легкостью перехода s -электронов в d -состояние и, наоборот, d -электронов в s -состояние при изменении температуры. У лантаноидов и актиноидов имеется также возможность при изменении температуры переходить с неполностью заполненных внутренних f -оболочек и d -оболочек в s - и p -состояния. Такие переходы электронов при изменении температуры у переходных металлов, актиноидов и лантаноидов приводят к изменению концентрации электронного газа и заряда ионных остатков, что требует изменения расположения атомов в пространстве, т.е. к изменению строения кристаллической структуры.

Ионная связь. Атомы, стоящие в Периодической системе рядом с инертными газами, обладают склонностью принимать их конфигурацию либо путем отдачи, либо путем принятия электронов. У атомов щелочных металлов, стоящих непосредственно за инертными газами, валентный электрон слабо связан с ядром, так как движется вне заполненного слоя. Поэтому этот электрон может быть легко удален от атома. У галоидов, стоящих непосредственно перед инертными газами, недостает одного электрона для заполнения устойчивого слоя благородного газа. Поэтому галоиды обладают высоким сродством к дополнительному электрону.

Ионная связь образуется при соединении электроположительного элемента с электроотрицательным.

Электроотрицательность элементов характеризует стремление данного атома к присоединению электронов при образовании химической связи, являясь относительной характеристикой. Например, атом B при взаимодействии с атомом A может захватывать у него электрон и, наоборот, при взаимодействии с атомом C – отдавать последнему свой электрон. В этом случае по величине электроотрицательности атомы располагаются в ряд $A < B < C$.

Представим себе, что во взаимодействие вступают атомы A и B и химическая связь осуществляется за счет смещения электрона от одного атома к другому. Допустим, электрон переходит от A к B . Этот процесс связан с выделением энергии $(E_B - J_A)$, где E_B – сродство к электрону атома B , а J_A – энергия ионизации атома A . При обратном переходе выделяется энергия $(E_A - J_B)$. Направление процесса определится максимальным выигрышем энергии, так как вы-

деление энергии стабилизирует систему. Допустим, что фактический переход происходит от атома A к атому B . Это означает, что

$$(E_B - J_A) > (E_A - J_B) \quad \text{или} \quad (J_B + E_B) > (J_A + E_A).$$

Величина $1/2(J + E)$ получила название *электроотрицательности*. Обозначим ее через χ . Следовательно, $\chi = (J + E)/2$. Таким образом, электрон переместится к атому того элемента, который имеет большую электроотрицательность. Приведенный способ вычисления электроотрицательности предложен Мулликеном.

По Полингу электроотрицательность определяется из *энергии диссоциации молекул* D . Разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ двух атомов A и B , которые могут образовывать молекулы AB , A_2 , B_2 будет равна $\Delta\chi = 0,208 \left(D_{AB} - \sqrt{D_{A_2} D_{B_2}} \right)$, эВ.

Всего предложено около 20 шкал электроотрицательности, в основу которых положены различные свойства веществ (межатомные расстояния, энергии связей и т.д.). Однако относительные значения $\Delta\chi$ для всех шкал близки. Следовательно, качественное совпадение результатов в различных шкалах означает совпадение расположения элементов в ряду электроотрицательностей.

Наиболее четко ионная связь выражена при образовании молекулы из атома с очень большой электроотрицательностью и атома с низким потенциалом ионизации и, следовательно, с малой электроотрицательностью.

Типичными представителями ионных или гетерополярных соединений являются галоидно-водородные соединения типа HCl , HBr , HI и соединения галоидов с щелочными металлами, например NaCl , KBr и т.д.

С классической точки зрения ионная связь между двумя элементами образуется путем безвозвратного перехода электронов от одного элемента к другому, а молекула образуется при взаимодействии ионов этих элементов. Например, молекула NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^- , обладающих электронным строением соответственно неона и аргона. Взаимодействие этих двух противоположно заряженных составных частей молекулы сводится в основном к их электростатическому притяжению.

Проверим, действительно ли это так. Посмотрим, не может ли в случае образования газообразной молекулы NaCl проявиться ковалентная связь. Предпосылки для такой возможности есть, так как на внешней 3s-оболочке натрия недостает одного электрона: его электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s$, а у хлора нет одного электрона на 3p-оболочке: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Можно предположить, что в молекуле NaCl взаимодействие между натрием и хлором подобно взаимодействию в галоидных молекулах Cl₂, I₂ и т.д. и в молекулах типа Li₂, Na₂, атомы в которых также связаны ковалентной связью. Действительно, обнаружено существование молекул Na₂, K₂, Li₂, аналогичных молекуле H₂.

Определим, чему равна энергия связи молекулы NaCl в предположении, что здесь ковалентная связь.

В общем виде энергия диссоциации молекулы AB (энергия диссоциации соответствует энергии связи), если связь ковалентная, равна $D_{AB} = (D_{AA} + D_{BB})/2$. Проверим, совпадут ли данные по энергии связи для молекулы NaCl, рассчитанные по формуле $U_{NaCl} = (U_{Na_2} + U_{Cl_2})/2$ с экспериментальными данными по энергии связи.

Так, энергии связи молекул из однородных атомов для некоторых элементов, связанных ковалентной связью, следующие (в эВ): Cl₂ – 2,48; Br₂ – 1,96; I₂ – 1,52; Na₂ – 0,74; K₂ – 0,52.

Сравним расчетные и экспериментальные данные по энергии связи для некоторых молекул, составленных из разных, но однотипных атомов, связанных ковалентной связью (в эВ) (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Расчетные и экспериментальные данные по энергии связи для молекул с ковалентной связью

Энергия связи	BrCl	ICl	IBr	NaK
$U_{\text{расч}}$, эВ	2,22	2,0	1,74	0,63
$U_{\text{эсп}}$, эВ	2,26	2,13	1,83	0,63

Как видно, вычисленные и экспериментальные результаты хорошо совпадают. Значит, в этих молекулах действительно имеет место ковалентная связь.

Рассмотрим газообразную молекулу NaCl. Расчетные данные по энергии связи $U_{\text{расч}} = (2,48 + 0,74)/2 = 1,61$ эВ, а эксперимент дает

$U_{\text{эсп}} = 4,26$ эВ (данные по энергии диссоциации NaCl, полученные спектроскопическим методом).

Если предполагать в молекуле NaCl ковалентную связь, то получается резкое несовпадение расчетных данных по энергии связи с экспериментальными. Таким образом, в молекуле NaCl ковалентной связи нет; следовательно, нет и обмена электронами между натрием и хлором.

Установив отсутствие ковалентной связи в NaCl, считаем, что связь осуществляется путем кулоновского взаимодействия ионов. Энергия связи (или, что то же самое, энергия образования ионной молекулы из нейтральных атомов) равна сумме двух слагаемых:

$$E_{\text{NaCl}} = E_{\text{в.и}} + E_{\text{о.и}},$$

где $E_{\text{о.и}}$ – энергия образования ионов, $E_{\text{в.и}}$ – энергия взаимодействия ионов.

Определим энергию образования ионов $E_{\text{о.и}}$, которая складывается из потенциала ионизации I и сродства к электрону $E_{\text{срод}}$.

Сродство атома к электрону – это энергия, которая либо выделяется (+), либо затрачивается (–) при присоединении к нейтральному атому одного электрона. Следовательно, эта энергия по своему характеру противоположна потенциалу ионизации.

Данные по сродству к электрону приведены в табл. 3.7. Из таблицы видно, что электрон легко присоединяется к тем атомам, у которых неполностью заполнены s - и p -оболочки, особенно если при этом образуется инертный элемент (например, фтор и хлор). У тех же атомов, которые имеют полностью заполненные оболочки, присоединение s - и p -электрона на соседнюю p - или s -оболочку требует большой затраты энергии (например, бериллий и инертные газы неон и аргон).

Из табл. 3.7 также следует, что присоединять электрон энергетически выгоднее к хлору, чем к натрию. Так, величина потенциала ионизации для натрия $I_{\text{Na}} = -5,12$ эВ, для хлора $I_{\text{Cl}} = -13,04$ эВ.

Таблица 3.7

Сродство атомов некоторых элементов к электрону

Элемент	H	Cu	Li	Be	F	Ne	Na	Cl	Ar
$E_{\text{срод}}, \text{эВ}$	0,71	1,0	0,52	–0,61	4,1	–1,22	0,22	3,7	–1,0

Для образования ионной молекулы возможны два варианта:

$$1) \text{Na}^+ + \text{Cl}^-: E_{\text{о.и}} = J_{\text{1Na}} + E_{\text{срод. Cl}} = -5,12 + 3,7 = -1,42 \text{ эВ},$$

$$2) \text{Na}^- + \text{Cl}^+: E_{\text{о.и}} = E_{\text{срод. Na}} + J_{\text{1Cl}} = 0,22 - 13,04 = -12,82 \text{ эВ}.$$

Конечно, первый вариант энергетически более выгоден.

Подсчитаем кулоновскую энергию взаимодействия ионов $E_{\text{в.и}}$ в молекуле. Эта энергия одинакова для обоих вариантов и равна

$$E_{\text{в.и}} = \frac{e^2}{r} = 5,78 \text{ эВ}.$$

Таким образом, энергия образования ионной молекулы NaCl $E_{\text{NaCl}} = 5,78 - 1,42 = 4,36$ (эВ), а эксперимент дает $E_{\text{NaCl}} = 4,26$ эВ. Следовательно, имеется хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных, что свидетельствует о правильности последнего предположения.

Структура ионных кристаллов. Так как *анионы* образуются путем присоединения электронов к нейтральным атомам, то размеры анионов больше последних и, конечно, еще больше *катионов*, у которых электроны отбираются. Поэтому, как правило, *анионы самых разных элементов больше катионов*.

Важно также отметить, что образование ионов приводит к появлению у них электронной структуры инертных элементов, обладающих сферической симметрией электронного облака. Взаимодействие же сферически симметричных ионов является ненаправленным и ненасыщенным.

В ионных кристаллах катионы располагаются обычно в пустотах, образующихся между анионами. Таким образом, *ионная связь образуется благодаря электростатическому взаимодействию между ионами разных знаков*; при этом ближайшими соседями (в первой координационной сфере) у каждого иона являются противоположно заряженные ионы.

Основное заполнение пространства шарами-ионами из-за своих больших размеров осуществляют анионы. В связи с ненасыщенностью и ненаправленностью связи *анионы образуют плотную шаровую упаковку. Катионы же размещаются в пустотах, соответствующих их размерам*.

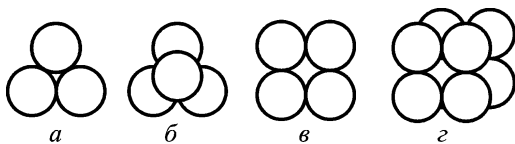


Рис. 3.37. Пустоты в плотнейших и плотных упаковках:
a – треугольная, *б* – тетраэдрическая,
в – октаэдрическая; *г* – кубическая

Пустоты в плотных упаковках. В плотнейших упаковках шаров (ГЦК и ГПУ) существуют пустоты трех типов (см. п. 1.4): треугольная, тетраэдрическая и октаэдрическая. За радиус пусто-

ты принимается радиус шара, который можно в нее поместить.

Треугольная пустота расположена между тремя плотноупакованными шарами (рис. 3.37,*a*).

Если радиус атома-шара принять равным 1, то радиус треугольной пустоты

$$r_{\text{т.п}} = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0,155.$$

Тетраэдрическая пустота находится в центре четырех плотноупакованных шаров (рис. 3.37,*б*), т.е. в центре тетраэдра. Ее радиус

$$r_{\text{т.п}} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225.$$

Октаэдрическая пустота окружена шестью шарами, образующими правильный октаэдр (рис. 3.37,*в*); $r_{\text{о.п}} = \sqrt{2} - 1 = 0,41$.

Для дальнейшего описания структур ионных кристаллов необходимо также познакомиться с кубической пустотой, находящейся в центре восьми шаров, которые образуют элементарную ячейку простой кубической решетки (рис. 3.37,*г*); $r_{\text{к.п}} = \sqrt{3} - 1 = 0,73$.

На рис. 1.51 и 1.53 показано, как располагаются тетраэдрические пустоты в ГЦК и в ГПУ структурах, а также октаэдрическая пустота в ГЦК структуре.

На каждый атом в ГЦК и ГПУ решетках приходится одна октаэдрическая пустота и две тетраэдрических. В простой кубической решетке на один атом приходится одна кубическая пустота.

Образование структур ионных кристаллов на основе плотных упаковок. Рассмотрим структуру, в которой небольшой катион

окружен несколькими анионами. Ясно, что максимально возможное количество окружающих этот катион анионов определяется относительными размерами обоих ионов и имеет место в том случае, когда анионы находятся в контакте как друг с другом, так и с центральным катионом (рис. 3.38,*а*).

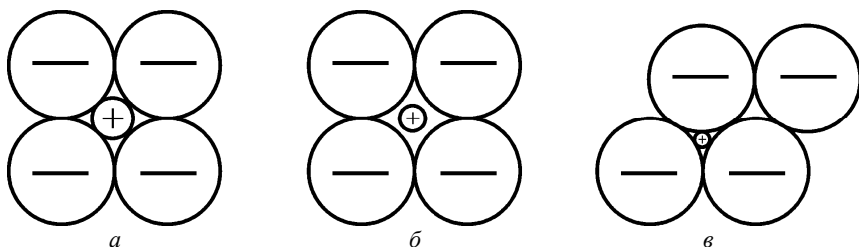


Рис. 3.38. Расположение катионов в пустотах ионных кристаллов:
а – стабильная система; *б* – менее стабильная система;
в – переход к другой координации

Если значения радиусов анионов больше значений, отвечающих этим условиям, то анионы не находятся больше в контакте с центральным катионом (рис. 3.38,*б*). Такое удаление положительных и отрицательных зарядов друг от друга требует затраты избыточной работы против кулоновских сил притяжения так, что потенциальная энергия системы увеличивается, а ее стабильность уменьшается. Поэтому для данного типа *координации* имеется критическое отношение радиусов, за пределами которого структура перестает быть устойчивой и можно ожидать перехода к другой координации (рис. 3.38,*в*).

Если катион относительно велик и раздвигает анионы, то соответствующая конфигурация также устойчива. Однако, если соотношение радиусов катиона и аниона r_k/r_a окажется таким, что возможно соблюдение плотных контактов между катионом и большим числом анионов, то произойдет перестройка конфигурации в направлении повышения координационного числа.

Предельные значения отношений ионных радиусов r_k/r_a для некоторых наиболее симметричных координаций приведены в табл. 3.8.

Из принципа электронейтральности кристалла, т.е. из равенства сумм положительного и отрицательного зарядов, следует, что некоторые виды пустот могут быть заполнены не полностью.

Таблица 3.8

**Предельные значения отношения ионных радиусов
для некоторых симметричных координаций**

Координационное число	Координация	r_k/r_a
3	Треугольник	0,155–0,22
4	Тетраэдр	0,22–0,41
6	Октаэдр	0,41–0,73
8	Куб	0,73–1,00

Рассмотрим некоторые *примеры структур ионных кристаллов*.

Структура типа NaCl представляет собой плотнейшую ГЦК упаковку анионов хлора Cl^- с заполнением всех октаэдрических пустот катионами натрия Na^+ .

Как видно из рис. 1.57, вдоль всех главных осей идет чередование ионов натрия и хлора. Радиусы ионов: $r_{\text{Na}^+} = 0,098$ нм, $r_{\text{Cl}^-} = 0,181$ нм, отношение $r_k/r_a = 0,54$. Согласно данным табл. 3.8 при таком отношении r_k/r_a выгодно заполнение октаэдрических пустот, что и наблюдается на самом деле. Радиус октаэдрической пустоты $r_{\text{о.п}} \cong 0,074$ нм, а радиус катиона натрия $r_{\text{Na}^+} = 0,098$ нм, т.е. $r_k > r_{\text{о.п}}$. При таком соотношении наблюдается некоторое расталкивание анионов.

Структура типа NiAs – тоже плотнейшая упаковка ГПУ анионов с катионами, заполняющими все октаэдрические пустоты. Как и в NaCl здесь заполнение идет атом на атом.

Структура типа $\alpha\text{-ZnS}$ – ионное соединение, называемое цинковой обманкой или кубическим сфалеритом: анионы серы S^{2-} – образуют ГЦК структуру, а катионы цинка Zn^{2+} располагаются в половине тетраэдрических пустот.

Как видно из рис. 1.59, катионы цинка Zn^{2+} расположены так же, как и в решетке алмаза, т.е. в центре половины маленьких кубиков. Соединение $\alpha\text{-ZnS}$ называют алмазоподобным, так как если все атомы цинка и серы заменить на атомы углерода, то структура сфалерита перейдет за структуру алмаза. Структура типа $\beta\text{-ZnS}$ – гексагональный вюрцит (вторая модификация ZnS). У $\beta\text{-ZnS}$ анио-

ны серы расположены в ГПУ структуре, а катионы цинка заполняют половину ее тетраэдрических пустот.

Структура типа CaF_2 . Это ионное соединение называют кольцевым шпатом или флюоритом. Размеры ионов: $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,104$ нм, $r_{\text{F}^-} = 0,133$ нм. Отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} = 0,78$ свидетельствует о том, что должны заполняться кубические пустоты. При этом заполняется только половина кубических пустот. Иногда изображают решетку CaF_2 несколько иначе (см. рис. 1.62). В узлах ГЦК решетки помещают ионы кальция Ca^{2+} . Ионы фтора F^- располагаются в центрах восьми маленьких кубиков.

Структура типа CsCl . Размеры ионов цезия и хлора: $r_{\text{Cs}^+} = 0,165$ нм, $r_{\text{Cl}^-} = 0,181$ нм. Отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} = 0,91$ следовательно, должны заполняться кубические пустоты. Решетку простого куба образуют анионы хлора, а катионы цезия заполняют все кубические пустоты (см. рис. 1.58).

Радиусы ионов. Вследствие перераспределения электронной плотности валентных электронов при образовании кристаллов с ионной связью атомы превращаются в ионы. В результате взаимодействия ионов *межатомные* расстояния становятся равными суммам ионных радиусов и отличаются от сумм атомных радиусов

$$d_{A^+B^-} = r_{A^+} + r_{B^-}.$$

Рассмотрим соединения натрия и калия с галоидами и сравним межатомные расстояния, которые определены рентгенографически. Запишем разность межатомных расстояний для одинаковых галоидов (в нм):

$$\begin{aligned} d_{\text{KF}} - d_{\text{NaF}} &= 0,036, \quad d_{\text{KCl}} - d_{\text{NaCl}} = 0,033, \\ d_{\text{KBr}} - d_{\text{NaBr}} &= 0,031, \quad d_{\text{KI}} - d_{\text{NaI}} = 0,030. \end{aligned}$$

Все приведенные в примере ионные соединения имеют структуру типа NaCl . Разность в значениях межатомных расстояний для этих соединений имеет примерно одинаковые значения и среднее значение равно 0,033 нм. Эта величина является не чем иным, как разностью радиусов ионов калия и натрия, т.е. $r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+} = 0,033$ нм.

Поэтому можно заключить, что если тип структуры при замене од-

ного галоида на другой в ионном соединении один и тот же, то размеры ионов не изменяются.

Ионные соединения можно представить как плотный контакт ионов разных знаков. Тогда межплоскостное расстояние в них представляет собой сумму радиусов ионов разных знаков. Межплоскостное расстояние $d_{A^+B^-}$ определяется при помощи дифракционных методов. Для определения ионных радиусов из их сумм нужно знать значение ионного радиуса хотя бы одного из компонентов или отношение ионных радиусов.

Существуют несколько методов определения радиуса иона или отношения радиусов, с помощью которых составлены таблицы ионов. Первая таблица ионных радиусов опубликована Гольдшмидтом. В основу таблицы положены экспериментально определённые значения радиусов ионов кислорода и фтора. У Гольдшмидта эти ионы имели такие значения радиусов $r_{O^{2-}} = 0,132$ нм, $r_{F^-} = 0,133$ нм. Значения ионных радиусов во всех таблицах приведены к к.ч. = 6.

Полинг составил таблицу, в основу которой положены значения радиусов ионов кислорода $r_{O^{2-}} = 0,140$ нм и фтора $r_{F^-} = 0,136$ нм.

Основанием для таблицы, которую составили Г.Б. Бокий и Н.В. Белов, послужили средние значения радиусов ионов кислорода и фтора между данными Гольдшмидта и Полинга.

Значения ионных радиусов для к.ч. = 6, приведенные в таблицах, составленных различными авторами, совпадают в пределах ошибки в ± 3 %.

Если проследить за такими элементами, как ^{11}Na , ^{12}Mg , ^{13}Al , ^{14}Si , которые следуют один за другим в периодической таблице, то при удалении у них внешних валентных электронов все вновь образовавшиеся катионы приобретают одинаковое электронное строение – структуру инертного неона. Однако радиусы этих катионов оказываются не одинаковыми. Хотя оболочка этих ионов одна и та же по количеству электронов и их энергетическому состоянию, но размеры ионов различны и уменьшаются с увеличением числа отобранных электронов при ионизации. Это явление объясняется тем, что при увеличении числа отобранных электронов в этих элементах

увеличивается заряд ядра. Следовательно, оставшиеся электроны сильнее притягиваются к ядру.

Во всех группах периодической системы радиусы одинаково построенных ионов возрастают с увеличением атомного номера элемента, но за счет лантаноидного сжатия радиусы ионов элементов шестого периода оказываются приблизительно равными радиусам ионов элементов пятого периода.

Изоморфизм и морфотропия. Рассмотрим несколько ионных соединений щелочных металлов с галоидом бромом: LiBr, NaBr, KBr, RbBr и CsBr. Первые четыре соединения имеют решетку типа NaCl, а пятое соединение CsBr кристаллизуется в решетке типа CsCl.

В первых четырех случаях наблюдается явление *изоморфизма* – сохранение типа структуры при замене одних структурных частиц на другие, химически родственные. Но при переходе от Rb к Cs отмечается изменение типа структуры, наблюдается явление *морфотропии*.

Геометрическую основу явления морфотропии можно легко увидеть из данных табл. 3.9. Как видно из таблицы, у соединений LiBr, NaBr, KBr и RbBr отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ находится в пределах 0,41–0,73, т.е. в тех пределах, когда энергетически и геометрически наиболее выгодно заполнение октаэдрических пустот. Правда, у соединения RbBr это отношение (0,76) находится на пределе и, как ясно далее при рассмотрении явления полиморфизма, при определенных условиях в соединении RbBr может наблюдаться изменение структуры.

Таблица 3.9

**Геометрическая основа явлений изоморфизма и морфотропии
в ионных кристаллах**

Ионы	Ионный радиус, нм	$r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$	Ионы	Ионный радиус, нм	$r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$
Li ⁺	0,078	0,40	Rb ⁺	0,149	0,76
Na ⁺	0,098	0,50	Cs ⁺	0,165	0,84
K ⁺	0,133	0,68	Br [–]	0,196	–

Только для одного, из этих соединений, а именно для CsBr отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} = 0,84$, т.е. значительно выше 0,73, поэтому для него наиболее выгодным является заполнение кубических пустот катионами.

Полиморфизм. Как отмечено выше, отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ для соединения RbBr лежит выше морфотропного перехода, однако кристалл RbBr при нормальных условиях сохраняет структуру типа NaCl с октаэдрической конфигурацией. Однако под влиянием давления соединение RbBr испытывает полиморфное превращение. Рентгеновские исследования показали, что при высоких давлениях соединение RbBr имеет структуру типа CsCl, т.е. катионы Rb^+ уже располагаются в кубических пустотах, а не в октаэдрических. Такая перестройка вызвана тем, что изменение координационного числа от 6 до 8 сопровождается значительным увеличением компактности, от 50 до 68 %, при этом объем уменьшается примерно на 15 %. Такого типа полиморфные превращения наблюдаются и в соединениях RbCl, RbI.

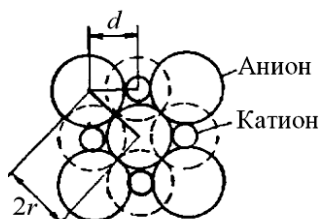


Рис. 3.39. Расположение анионов и катионов в веществах со структурой NaCl

сти, от 50 до 68 %, при этом объем уменьшается примерно на 15 %. Такого типа полиморфные превращения наблюдаются и в соединениях RbCl, RbI.

Полиморфные превращения в ионных соединениях могут наблюдаться и при изменении температуры. Так, низкотемпературная модификация CsCl имеет структуру типа NaCl, когда катионами Cs^+ заполняются октаэдрические пустоты (рис. 3.39).

Это явление объясняется тем, что при изменении температуры радиусы различных ионов в соединении изменяются по-разному и отношение также изменяется. При этом если отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ при нормальных условиях близко к критическому, возможно такое изменение отношения $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ при изменении внешних условий, что более выгодно заполнение пустот другого вида.

Силы Ван-дер-Ваальса. Структуры молекулярных кристаллов. Число кристаллов, образованных силами Ван-дер-Ваальса, достаточно велико. Эти силы действуют в кристаллах инертных элементов и в кристаллах, состоящих из насыщенных молекул, которые сами образованы из отдельных атомов с помощью ковалентной связи.

Происхождение сил Ван-дер-Ваальса обусловлено наличием поляризации нейтральных атомов или молекул под действием элек-

трического поля и возникновением дипольных электрических моменгов.

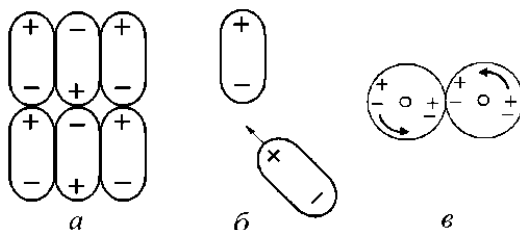
Необходимо отметить, что эта связь самая слабая из всех рассмотренных выше типов химической связи. К примеру, энергия связи атомов в молекуле водорода, которая может характеризоваться энергией диссоциации, равна примерно 4,35 эВ. Для разрушения же кристалла, состоящего из молекул водорода и образованного силами Ван-дер-Ваальса, достаточно затратить теплоту сублимации, которая в 200 раз меньше энергии диссоциации. Однако силы Ван-дер-Ваальса, создающие межмолекулярную связь, являются важнейшими, определяющими свойства вещества в твердом состоянии,

Силы Ван-дер-Ваальса характеризуются тремя эффектами: *ориентационным*, *индукционным* и *дисперсионным*. Все эти эффекты объединяет одно общее качество – электростатическое взаимодействие между собой электрических диполей.

Ориентационный эффект представляет самый простейший вид взаимодействия молекул, имеющих постоянные электрические дипольные моменты. Наличие у молекул, образованных с помощью ковалентной связи, постоянных дипольных моментов легко себе представить, если учесть различную электроотрицательность взаимодействующих атомов и часто встречающуюся несимметричность расположения атомов в пространстве. Последнее приводит у таких молекул к появлению некоторой доли ионности связи. Типичным примером такой молекулы может служить молекула аммиака NH_3 .

Если теперь расположить молекулы так, чтобы отрицательные половины одних диполей находились рядом с положительными половинами других, т.е. если создать упорядоченное правильное чередование диполей, то появится притяжение между молекулами (рис. 3.40,*а*).

Рис. 3.40. Эффекты сил Ван-дер-Ваальса: ориентационный (*а*), индукционный (*б*) и дисперсионный (*в*)



Энергия такой кристаллической структуры значительно меньше энергии хаотического расположения, а говоря более точно, наблюдается минимум энергии системы.

Индукционный эффект не имеет самостоятельного значения, является дополнением к первому и отражает то обстоятельство, что дипольные моменты изолированных молекул меньше дипольных моментов тех же молекул при их попадании в кристаллическую решетку. В последнем случае они находятся в окружении электрических зарядов соседних диполей. Когда же к данному диполью приближается другой электрический заряд, то в силу большой подвижности электронного облака в молекуле наводится (индуцируется) дополнительный дипольный момент, который суммируется с первоначальным (рис. 3.40,б).

Наряду с описанными выше эффектами в молекулярных кристаллах всегда присутствует третий эффект – *дисперсионный*. Он приобретает основную роль, когда связь Ван-дер-Ваальса образуется между симметричными атомами или молекулами. Так, атомы инертных элементов не образуют молекул и обладают сферически симметричными электронными облаками. Никаких постоянных дипольных моментов у них, конечно, нет. Однако из-за невозможности постоянно поддерживать динамическое строго сферически симметричное расположение электронов в любой момент времени у таких атомов всегда существуют мгновенные дипольные моменты (наподобие существования такого момента у простейшего атома – водорода). Если расположить атомы инертных элементов на реальном для кристалла межатомном расстоянии, то энергия такой системы уменьшится при условии, что положение в пространстве мгновенных дипольных моментов во времени изменяется одинаково, синхронно (рис. 3.40,в). При этом должно наблюдаться взаимное притяжение атомов.

Дисперсионные силы являются универсальными силами, которые действуют не только между атомами с заполненными оболочками (инертными), но и между любыми атомами, ионами и молекулами. При наличии сильного взаимодействия (химической связи) дисперсионное взаимодействие играет роль небольшой добавки, которая часто не учитывается. В остальных случаях дисперсионное взаимодействие составляет значительную долю общего межмолекулярного взаимодействия, а в случаях, аналогичных взаимодей-

ствию атомов инертных элементов, дисперсионные силы являются единственным типом сил притяжения между частицами.

Уже отмечалось, что прочность связей в случае сил Ван-дер-Ваальса невелика по сравнению с другими видами связей. В некоторой степени мерой характеристики сил связи могут служить температуры плавления и кипения. В табл. 3.10 приведены данные по $T_{пл}$ и $T_{кип}$ для некоторых инертных элементов.

Таблица 3.10

Температуры плавления и кипения инертных элементов

Элемент	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	Элемент	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$
Ne	-248,7	-246,3	Kr	-156,9	-152,9
Ar	-189,3	-185,6	Xe	-111,8	-108,0

Как видно из данных табл. 3.10, инертные элементы имеют очень низкие температуры плавления и кипения, что подтверждает слабость связи в кристаллах этих элементов. Следует также отметить, что при переходе от неона к ксенону $T_{пл}$ и $T_{кип}$ заметно повышаются. Такое изменение температур плавления и кипения связано с тем, что при переходе от неона к ксенону растет общее число электронов на оболочках этих элементов и, следовательно, большее количество электронов может участвовать в создании дисперсионных сил притяжения.

В кристаллах, связанных силами Ван-дер-Ваальса, направленности и насыщенности связей нет. Поэтому с помощью связи этого типа образуются кристаллы с плотнейшими ГЦК и ГПУ решетками, так как в этом случае энергия системы тем меньше, чем ближе атомы друг к другу.

Например, неон и аргон кристаллизуются в ГЦК структуру, насыщенная молекула азота N_2 – в ГПУ, молекулы CH_4 – в ГЦК.

3.2. Основы электронной теории кристаллов

Электронная теория кристаллических твердых тел изначально разрабатывалась применительно к металлам. Металлы занимают особое положение в физике твердого тела, обнаруживая ряд отличительных свойств, отсутствующих у других твердых тел. Металлы обладают высокой тепло- и электропроводностью, уникальными

термоэлектрическими и гальваномагнитными свойствами, сильным парамагнетизмом и ферромагнетизмом, ковкостью и пластичностью, металлическим блеском и непрозрачностью. Необходимость объяснения подобных свойств металлов стимулировала создание современной электронной теории твердого тела. Для объяснения свойств неметаллических твердых тел необходимо понять свойства металлов.

С начала прошлого века физики пытаются построить простые модели металлического состояния, которые позволили бы качественно и даже количественно объяснить характерные металлические свойства. Интерпретация свойств металлов, основанная на модели свободных электронов, развита задолго до создания квантовой механики Друде (см. п. 3.5.1). На этом пути классическая теория имела ряд выдающихся успехов и одновременно несколько серьезных провалов. К успехам относился вывод закона Ома и соотношения Видемана–Франца (см. п. 3.7.3). В то же время классическая теория оказалась полностью неспособной объяснить температурное поведение теплоемкости и парамагнитной восприимчивости электронов проводимости. Кроме того, модель Друде приводила к ряду концептуальных трудностей, что и определило круг вопросов, с которыми теории металлов пришлось иметь дело в последующий период развития. Требовалось ответить на вопросы, почему конденсированная среда «прозрачна» для электронов проводимости и почему электроны проводимости ведут себя в этом отношении как газ невзаимодействующих частиц. Они нашли свое разрешение лишь после создания квантовой теории твердого тела. В последующих разделах кратко рассматриваются основные положения современных квантовых моделей теории свободных электронов (Зоммерфельд) и зонной теории (Блох–Бриллюэн).

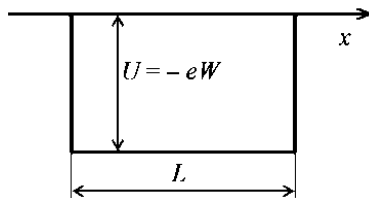
3.2.1. Квантовая теория свободных электронов

В квантовой теории свободных электронов не учитывается структура металла и предполагается, что металл содержит некоторое число делокализованных валентных электронов, движущихся свободно, как частицы *электронного газа*. Электростатическое отталкивание между электронами также не учитывается (так называемое приближение независимых электронов): делается допущение,

что металл содержит равномерно распределенный положительный заряд, нейтрализующий заряд электронов. Конечно, такое допущение является чрезмерным упрощением задачи, поэтому теория дает удовлетворительные результаты только для щелочных металлов. Для остальных металлов она не дает хороших результатов, однако используется при их изучении благодаря сравнительно простой математической трактовке и возможности легко получить основу, облегчающую рассмотрение более сложных теорий.

Модель свободных электронов, учитывая, что положительный заряд в металле распределен с равномерной плотностью, предполагает поле с постоянным положительным потенциалом W , а следовательно, и постоянной потенциальной энергией $U = -eW$. Эта энергия резко возрастает у поверхности металла и тем самым препятствует выходу электронов наружу. Такая модель позволяет рассматривать металл как потенциальный ящик (рис. 3.41).

Рис. 3.41. Энергетическая модель металла (U – скачок потенциальной энергии у поверхности металла, L – размер куска (обычно в форме куба) металла)



Сопоставление с экспериментальными данными показывает, что для большинства металлов U порядка 10 эВ. Вне металла, как это ясно из схемы, *потенциальная энергия электронов* принимается равной нулю. Поэтому энергия электрона в металле $E = -U + + mv^2/2$, так как *кинетическая энергия свободного электрона* равна $mv^2/2$, где v – его скорость.

Для многих целей в выражении для *полной энергии электрона* E не обязательно учитывать постоянный член U , и свободному электрону, находящемуся в металле, приписывается нулевое значение потенциальной энергии. В этом случае за полную энергию электрона принимается чисто кинетическая энергия.

Одним из наиболее замечательных выводов теории свободных электронов является то, что она простейшим образом показывает различие между «электронным газом» при плотностях, соответствующих существованию электронов в твердых телах, и обычным

молекулярным газом, подчиняющимся законам классической статистики Максвелла-Больцмана. Это отличие связано с тем, что электронный газ подчиняется не классической, а *квантовой статистике Ферми-Дирака*, характерной для частиц с *нецелочисленным спином*.

В квантовой статистике Ферми-Дирака *шестимерное фазовое пространство* и *пространство импульсов* также применяются, но при этом учитываются ограничения, налагаемые *принципом неопределенности Гейзенберга* и *принципом запрета Паули*.

Электроны, образующие газ свободных электронов, обладают *волновыми свойствами*, и их движение описывается волновым уравнением Шредингера. Следствием этого является то, что энергия электрона в твердом теле становится *квантованной*, т.е. может принимать лишь строго определенные значения. Каждое такое значение соответствует определенному квантовому состоянию электрона в твердом теле.

Действительно, если в предположении свободных электронов в металле положить потенциал металла W равным нулю, то уравнение Шредингера для свободного электрона в случае одномерного потенциального ящика можно записать в виде

$$-(\hbar^2/2m)(d^2\Psi/dx^2) = E\Psi \quad (\text{здесь и далее } \hbar = h/2\pi). \quad (3.1)$$

Так как электрон не может свободно покидать металл, то волновая функция на его границах в точках $x = 0$ и $x = L$ должна обращаться в нуль $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$. Уравнению Шредингера при таких граничных условиях отвечает набор функций типа *стоячих волн* $\Psi_n(x) = A \sin(2\pi x / \lambda_n)$, где длина волны λ_n такова, что на отрезке L укладывается целое число n полуволн, т.е. $\lambda_n n / 2 = L$, тогда $\Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right)$. Подставим это выражение в уравнение Шредингера (3.1)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_n}{dx^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[-A \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right) \right] = E_n A \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right). \quad (3.2)$$

Отсюда следует $E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(\pi n)^2}{L^2}$. Таким образом, энергия электрона

не представляется непрерывной функцией, а может принимать лишь определенные значения, называемые *собственными*, и поэтому энергетический *спектр свободных электронов* в металле является *дискретным*.

Наличие у электрона волновых свойств вследствие принципа неопределенности Гейзенберга исключает возможность различить состояние (x, y, z, p_x, p_y, p_z) и состояние $(x + dx, y + dy, z + dz, p_x + dp_x, p_y + dp_y, p_z + dp_z)$, если произведение $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ оказывается меньше h^3 . Принцип неопределенности утверждает, что можно различить два состояния, если $dx dy dz dp_x dp_y dp_z \geq h^3$.

Так как произведение $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ представляет элемент шестимерного фазового пространства, то из соотношения неопределенностей следует, что различным элементам фазового пространства соответствуют различные состояния электрона только в том случае, если размер этих элементов не меньше h^3 . Поэтому в квантовой статистике за элементарную ячейку 6-мерного фазового пространства принимается предельно минимальный объем, равный h^3 . Для одного направления, например, вдоль оси x , в предельном случае можно записать $dx dp_x = h$ или $\Delta x \Delta p_x = h$. Отсюда $\Delta p_x = h/\Delta x$.

В теории свободных электронов, как об этом сказано выше, используется представление об электронах в потенциальном ящике, причем в реальном пространстве металл берется в виде куба с длиной ребра L . В этой теории нет необходимости определять любую из трех координат каждого электрона в реальном пространстве точнее, чем L . Поэтому, полагая $\Delta x = \Delta y = \Delta z = L$, размеры энергетических ячеек в *пространстве импульсов* по различным координатным осям определяются как $\Delta p_x = h/L$; $\Delta p_y = h/L$ и $\Delta p_z = h/L$. Таким образом, объем каждой ячейки, характеризующей отдельное *электронное состояние в пространстве импульсов*, равен $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3/V$, где $V = L^3$ (рис. 3.42).

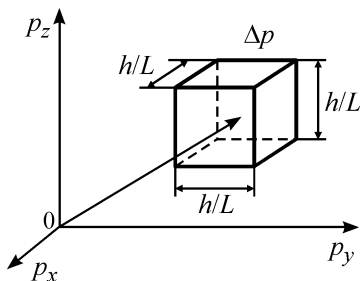


Рис. 3.42. Объем энергетической ячейки в пространстве импульсов

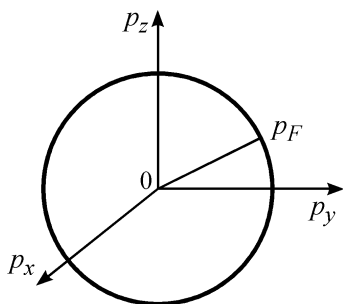


Рис. 3.43. Вид сферы Ферми в пространстве импульсов

В соответствии с принципом Паули в каждой элементарной ячейке h^3/V пространства импульсов, может находиться только два электрона с противоположными спинами. Поэтому общий объем в том же пространстве импульсов, который занимают N свободных электронов, равен $(N/2)(h^3/V)$. Этот объем электронный газ занимает при абсолютном нуле температуры. Напомним, что все импульсы молекул идеального газа в классической статистике при абсолютном нуле равны нулю.

Объем $(N/2)(h^3/V)$ в пространстве импульсов соответствует минимуму энергии системы в том случае, когда его формой является сфера. Такую сферу называют *сферой Ферми* (рис. 3.43).

Радиус этой сферы p_F определяется из равенства $4\pi p_F^3/3 = Nh^3/2V$, откуда

$$p_F = h \sqrt[3]{\frac{3N}{8\pi V}}.$$

Если объем h^3/V каждой энергетической ячейки, из совокупности которых состоит сфера Ферми, зависит от общего объема металла, то радиус сферы Ферми от объема не зависит, так как в формулу для p_F входит удельный объем, приходящийся на один атом — V/N .

Уравнение Шредингера для свободного электрона, находящегося в трехмерном потенциальном ящике (кубе с ребрами длиной L) и бесконечно высокими барьерами на его стенках, имеет вид

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} E\Psi = 0. \quad (3.3)$$

Если граничные условия записать в виде $\Psi_x(-L/2) = \Psi_x(L/2) = 0$, $\Psi_y(-L/2) = \Psi_y(L/2) = 0$, $\Psi_z(-L/2) = \Psi_z(L/2) = 0$, то обобщая волновую функцию, полученную ранее для одномерного случая, на трехмерный случай, получим волновую функцию в виде *стоячей волны*

$$\Psi(\mathbf{r}) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right).$$

При рассмотрении кристаллов чаще вместо указанных граничных условий вводят *периодические граничные условия* $\Psi(x, y, z) = \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z + L)$. При таких граничных условиях волновая функция выбирается в виде *плоской бегущей волны* $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, где $\mathbf{k}$ – волновой вектор. Подставляя выражение для $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в граничные условия, получим

$$\begin{aligned} A \exp\left[i(k_x x + k_x L + k_y y + k_z z)\right] &= A \exp\left[i(k_x x + k_y y + k_y L + k_z z)\right] = \\ &= A \exp\left[i(k_x x + k_y y + k_z z + k_z L)\right] = A \exp\left[i(k_x x + k_y y + k_z z)\right]. \end{aligned}$$

Отсюда вытекает, что $\exp(ik_x L) = \exp(ik_y L) = \exp(ik_z L) = 1$. Учитывая, что $\exp(z) = 1$ только в том случае, когда $z = 2\pi ni$, где n – целое число, находим, что компоненты волнового вектора $\mathbf{k}$ должны иметь вид

$$k_x = 0, \pm 2\pi n_x/L; \quad k_y = 0, \pm 2\pi n_y/L; \quad k_z = 0, \pm 2\pi n_z/L,$$

где n_x, n_y, n_z – целые положительные или отрицательные числа, или ноль. Из этого условия следует, что на каждые два состояния, отвечающие двум электронам с противоположными спинами, приходится объем $(2\pi/L)^3 = 8\pi^3/V$, где $V = L^3$ – объём металла.

Если принять, как отмечено выше, потенциальную энергию свободных электронов в металле равной нулю, то полная энергия каждого электрона равна кинетической и составит

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}.$$

Так как объем энергетической ячейки h^3/V оказывается конечным, то свободные электроны, относящиеся в пространстве импульсов к окрестностям начала координат, не могут иметь нулевую энергию, а максимальная энергия электронов, соответствующая поверхности сферы Ферми – *энергия Ферми* – определяется из выражения

$$E_F = \frac{P_F^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}. \quad (3.4)$$

Обычно берут в качестве N число Авогадро N_A , вместо V подставляют объем 1 моля металла V_a , определяемого по формуле $V_a = A/\rho$, где A – атомная масса, а ρ – плотность. Тогда по формуле для E_F можно расчетным путем определить энергию Ферми одновалентных металлов (табл. 3.11)

Таблица 3.11

Энергия Ферми одновалентных металлов

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
E_F , эВ	4,74	3,16	2,06	1,79	1,53	7,10	5,52	5,56

Расчет энергии Ферми для двух- и трехвалентных металлов можно провести таким же путем, только число Авогадро необходимо умножать соответственно на 2 или 3 (табл. 3.12).

Таблица 3.12

Энергия Ферми двух- и трехвалентных металлов

Элемент	Be	Mg	Ca	Zn	Cd	Al	Ga	In
E_F , эВ	14,14	7,13	4,68	9,39	7,46	11,63	10,35	8,60

Сравнение значений E_F , рассчитанных по теории свободных электронов, с экспериментально наблюдаемой шириной полос испускания металлов, полученных при исследовании спектров металлов в мягких рентгеновских лучах, показывает довольно хорошее согласование теоретических и экспериментальных данных.

Само собой разумеется, что по экспериментальным значениям *ширины полосы испускания* мягких рентгеновских лучей можно производить обратный подсчет количества электронов от каждого атома, являющихся свободными. Если в формуле для E_F вместо

энергии Ферми подставить ширину полосы испускания ΔE , а число свободных электронов обозначить в виде произведения $n_c \cdot N_A$, где n_c – число свободных электронов от каждого атома, то

$$\Delta E = \frac{h^2}{2m} \cdot \left(\frac{3n_c N_A}{8\pi V_a} \right)^{2/3}, \quad n_c = \frac{8\pi(2m)^{3/2}}{3N\hbar^3} \Delta E^{3/2}.$$

Теория свободных электронов позволяет легко получить аналитические выражения для плотностей распределения по энергиям *электронных состояний* $N(E)$ и *электронов* $n(E)$. Из определения, что $n(E)dE$ равно числу электронов, приходящихся на единицу объема, в полосе энергетического спектра, ограниченного энергиями E

и $E+dE$, следует, что $\int_0^{E_F} n(E)dE = N$, т.е. общему числу свободных

электронов в металле; одновременно $\int_0^{E_F} N(E)dE = N/2$. Отсюда

$$n(E) = dN/dE, \text{ а } N(E) = d(N/2)/dE.$$

При этом N определяется из уравнения для энергии E при $V=1$ $N = (8\pi/3\hbar^3) (2m)^{3/2} E^{3/2}$.

Тогда

$$\begin{aligned} n(E) &= (4\pi/\hbar^3) (2m)^{3/2} \sqrt{E}, \\ N(E) &= (2\pi/\hbar^3) (2m)^{3/2} \sqrt{E}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Из этих выражений следует, что $N(E)$ так же, как и $n(E)$, имеют

параболическую зависимость от энергии E (рис. 3.44).

Средняя энергия одного электрона равна отношению энергии всех электронов к их полному числу:

$$E_{\text{ср}} = \frac{\int_0^{E_F} E n(E) dE}{\int_0^{E_F} n(E) dE} = \frac{\int_0^{E_F} E^{3/2} dE}{\int_0^{E_F} E^{1/2} dE} = \frac{\frac{2}{5} E_F^{5/2}}{\frac{2}{3} E_F^{3/2}} = \frac{3}{5} E_F.$$

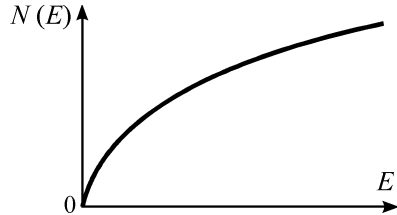


Рис. 3.44. Зависимость плотности состояний электронов от энергии

Рассмотрим распределение электронов по энергиям с повышением температуры от абсолютного нуля. Это распределение задается функцией *распределения статистики Ферми–Дирака*:

$$f = \frac{1}{\exp[(E - \mu) / kT] + 1},$$

где μ – *химический потенциал*.

Функция распределения выражает вероятность заполнения электронами энергетических ячеек объемом h^3/V в пространстве импульсов. Так, ячейки, для которых $f = 1/2$, заполнены в среднем наполовину, ячейки, для которых $f = 1$, заполнены целиком (двумя электронами с противоположными спинами) и т.д.

При абсолютном нуле температуры химический потенциал $\mu = E_F$ и выражение для f принимает вид:

$$f = 1 / (\exp(E - E_F) / kT + 1).$$

Тогда при $E \leq E_F$ $f = 1$, а при $E > E_F$ $f = 0$. При этом электронный газ находится в полностью *вырожденном состоянии*.

На практике, как известно, имеют дело с температурами в сотни и тысячи градусов Кельвина. С повышением температуры электроны подвергаются тепловому возбуждению, кинетическая энергия электронного газа увеличивается. Однако не все электроны могут при этом повышать свою энергию. В самом деле, при реальных температурах, к примеру при 1000 К, величина энергии теплового возбуждения kT оказывается на два порядка меньше энергии Ферми ($kT \sim 0,1$ эВ; $E_F \sim 10$ эВ). Поэтому повышать свою энергию могут только те электроны, которые находятся вблизи энергии Ферми ($E \geq E_F - kT$).

Электроны, энергия которых ниже этих значений, должны переходить в энергетические ячейки, уже полностью заполненные двумя электронами с противоположными спинами, что невозможно в силу действия принципа запрета Паули.

В общем виде при любой температуре химический потенциал выражается через энергию Ферми следующим образом:

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2 T^2}{E_F}.$$

Тогда функция распределения приобретает вид:

$$f = \frac{1}{\exp \left[\left(E - E_F + \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2 T^2}{E_F} \right) \frac{1}{kT} \right] + 1} . \quad (3.6)$$

График температурной зависимости функции распределения представлен на рис. 3.45. Масштаб графика по оси абсцисс не соблюден, так как $kT/E_F \sim 0,01$ для обычных температур.

Снятие вырождения с электронного газа происходит при десятках тысяч градусов, когда достигнуто равенство $kT = E_F$. Однако тогда все металлы находятся в газообразном состоянии. При $E = E_F$ с учетом того, что $kT/E_F \sim 0,01$, $f = 1/2$. Из рис. 3.45 также видно, что теория свободных электронов хорошо объясняет размытие высокоэнергетических краев

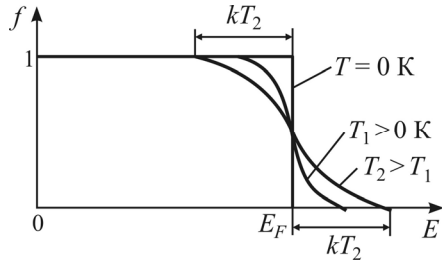


Рис. 3.45. Распределение Ферми-Дирака

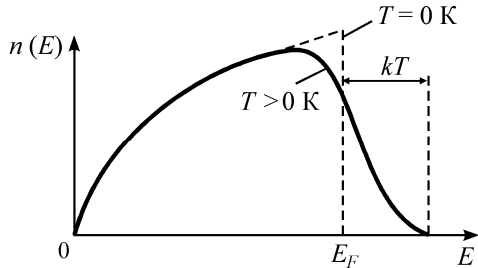


Рис. 3.46. Температурное размытие кривой плотности состояний

рентгеновских полос испускания в металлах. С повышением температуры экспериментально определенная степень размытия увеличивается, что также подтверждает справедливость теории свободных электронов.

Если воспользоваться представлением о плотности распределения электронов по энергиям $n(E)$, то, с учетом теплового размытия в области E_F , график зависимости $n(E)$ в теории свободных электронов имеет вид, показанный на рис. 3.46.

3.2.2. Зонная теория металлов

Устойчивому состоянию металлов отвечает кристаллическое строение, характеризующееся периодическим расположением ионов в узлах кристаллических решеток.

В реальных кристаллах электроны, составляющие электронный газ, не являются полностью свободными, на их движение существенное влияние оказывает периодически меняющееся *поле решетки*.

Теория зон, в отличие от теории свободных электронов, учитывает реальное распределение положительного заряда в кристалле. Благодаря периодическому атомному строению кристалла потенциал также изменяется периодически.

Для описания энергетического спектра электронов в металле с учетом периодического поля кристалла необходимо так же, как и в теории свободных электронов, использовать волновые свойства электрона. При этом удобнее воспользоваться для описания электронных состояний не пространством импульсов, а пространством волновых чисел, в котором тремя координатами являются компоненты *волнового числа* (k_x, k_y, k_z). Связь между импульсом и волновым числом в соответствии с уравнением де Бройля выражается соотношением $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$.

Поскольку потенциальная энергия в модели свободных электронов предполагается всюду равной нулю, то (как показано в п. 3.2.1) соотношение между энергией электрона и его волновым числом в этом случае имеет вид $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, где $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. График этой зависимости приведен на рис. 3.47.

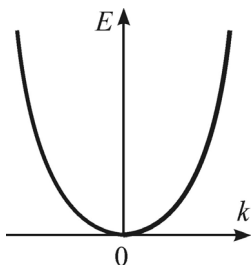


Рис. 3.47. Зависимости энергии электрона от волнового числа

Таким образом, энергия свободных электронов является квадратичной функцией волнового числа k , причем парабола в этом случае является квазинепрерывной из-за того, что между энергетическими подуровнями имеются очень малые расстояния, удовлетворяющие *принципу неопределенности*.

Влияние кристаллической решетки на движение электрона. Необходимо отметить, что потенциал отдельного иона решетки металла оказывается более короткодействующим, чем кулоновский потенциал эквивалентного изолированного иона. Короткодействие потенциала иона решетки металла вызвано тем, что благодаря наличию коллективизированных

валентных электронов, заполняющих решетку, наблюдается экранирование потенциала отдельных ионов. Истинный потенциал $U(\mathbf{r})$, в котором движется электрон в кристаллической решетке, представляет собой периодическое повторение экранированных потенциалов отдельных ионов. Движение электрона в таком поле $U(\mathbf{r})$ описывается уравнением Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi = E \Psi. \quad (3.7)$$

Рассмотрим особенности волновой функции электронов в металле. Периодический характер потенциала $U(\mathbf{r})$, являющийся следствием периодической структуры кристалла, приводит к условию *трансляционной инвариантности* для волновой функции электрона $|\Psi(\mathbf{r})|^2 = |\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{a})|^2$, где $\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$; $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – векторы основных трансляций в решетке, n_1, n_2, n_3 – целые числа.

Условие трансляционной инвариантности соответствует тому, что плотность вероятности нахождения электрона представляет собой периодическую функцию с периодом решетки $\mathbf{a}$. Это означает, что поведение электрона в данной ячейке кристалла ничем не отличается от его поведения в любой другой ячейке.

Волновую функцию электрона в решетке в самом общем случае можно представить в виде $\Psi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, т.е. как произведение уравнения плоской бегущей волны $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, описывающей движение свободного электрона в поле с постоянным потенциалом, и периодической функции $U(\mathbf{r})$, зависящей от волнового числа $\mathbf{k}$ и имеющей тот же период, что и период потенциала $U(\mathbf{r})$. Тот факт, что волновую функцию электрона в кристалле можно записать в виде произведения $U(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, является общим следствием трансляционной симметрии решетки (см. п. 1.2), и составляет содержание, теоремы Блоха, а функцию $\Psi(\mathbf{r})$ в этом случае называют *функцией Блоха*. Исходя из вида функции Блоха следует отметить, что электрон может с одинаковой вероятностью находиться в эквивалентных местах каждой элементарной ячейки. Это означает, что электрон не локализован около одной определенной частицы решетки, а принадлежит кристаллу в целом.

Спектр энергии электронов можно определить, подставляя волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ в стационарное уравнение Шредингера и вводя те или иные граничные условия. Однако общая задача отыскания собственных волновых функций и собственных значений энергии электрона, движущегося в периодическом поле с произвольно заданным потенциалом, является весьма сложной. Но многие характерные черты поведения электрона в таком поле можно установить на простейшей линейной модели кристалла, впервые рассмотренной Р. Кронигом и Дж.В. Пенни.

Рассмотрим эту модель на примере одномерной решетки с периодически изменяющимся потенциалом в одном измерении вдоль оси x . В этой модели вместо реального периодического потенциала рассматривается *периодический потенциал Кронига–Пенни*, в котором каждый атом кристалла представлен прямоугольной потенци-

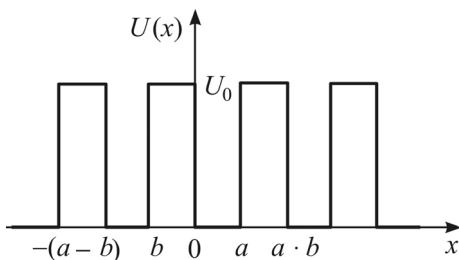


Рис. 3.48. Периодический потенциал Кронига–Пенни

альной ямой шириной a ; на протяжении всей ямы потенциальная энергия электрона равна нулю. Атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами высотой U_0 и шириной B , причем $U_0 > E$, где E — энергия электрона (рис. 3.48).

Таким образом, периодический потенциал Кронига–Пенни имеет только два значения — нуль и $U_0 > E$. Движение электрона в таком поле описывается уравнением Шредингера:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \left(\frac{8\pi^2m}{h^2} \right) (E - U) \Psi = 0.$$

Решением этого уравнения является *волновая* функция типа $\Psi(x) = U(x) \exp(ikx)$. Если подставить выражение для $\Psi(x)$ в уравнение Шредингера, то получим дифференциальное уравнение, выраженное через функцию $U(x)$:

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} + 2ik \frac{dU(x)}{dx} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - U - W_k) U(x) = 0,$$

где $W_k = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m}$.

Внутри потенциальной ямы ($0 < x < a$) при $U = 0$ решение этого уравнения имеет вид

$$U_1(x) = A e^{i(\alpha-k)x} + B e^{-i(\alpha+k)x},$$

где $\alpha = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE}$.

Внутри барьера ($a < x < a + b$) при $U = U_0$, $U_0 > E$ решение имеет вид:

$$U_2(x) = C e^{(\beta-ik)x} + D e^{-(\beta+ik)x},$$

где $\beta = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(U_0 - E)}$.

Из этих уравнений следует, что внутри потенциальной ямы волновая функция $\Psi(x) = A \exp(i\alpha x) + B \exp(-i\alpha x)$, а внутри потенциального барьера $\Psi(x) = C \exp(\beta x) + D \exp(-\beta x)$.

Постоянные A, B, C, D определяются из условия, что как $U(x)$, так и первая производная $dU(x)/dx$ должны быть непрерывны в местах скачка потенциала и обладать периодичностью решетки. Для этого должны выполняться условия: $U_1(0) = U_2(0)$ и $U'_1(0) = U'_2(0)$ для непрерывности; $U_1(a) = U_2(-b)$ и $U'_1(a) = U'_2(-b)$ для периодичности.

С учетом выражений для $U_1(x)$ и $U_2(x)$ эти условия имеют вид:

$$A + B = C + D; \quad i(\alpha - k)A - i(\alpha + k)B = (\beta - ik)C - (\beta + ik)D;$$

$$A e^{i(\alpha-k)a} + B e^{-i(\alpha+k)a} = C e^{-(\beta-ik)b} + D e^{(\beta+ik)b};$$

$$\begin{aligned} i(\alpha - k)A e^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha + k)B e^{-i(\alpha+k)a} = \\ = (\beta - ik)C e^{-(\beta-ik)b} - (\beta + ik)D e^{(\beta+ik)b}. \end{aligned}$$

Эта система из четырех уравнений, линейных и однородных по A, B, C, D , имеет отличные от нуля решения, если ее определитель равен нулю, т.е. если выполняется условие

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}(b\beta) \sin(a\alpha) + \operatorname{ch}(b\beta) \cos(a\alpha) = \cos[k(a+b)].$$

Это равенство можно рассматривать как соотношение между энергией и волновым числом k , которое зависит от параметров a , b и U_0 .

Однако если не вводить упрощающих условий, то установление связи между энергией электрона и волновым числом k – задача довольно сложная. Чтобы упростить это выражение, надо рассмотреть предельный случай, когда ширина потенциального барьера стремится к нулю ($b \rightarrow 0$), а высота потенциального барьера стремится к бесконечности ($U_0 \rightarrow \infty$), но таким образом, чтобы площадь $U_0 b$ оставалась постоянной. При выполнении этих условий равенство приводится к более простому виду:

$$P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka),$$

где $P = \lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ U_0 \rightarrow \infty}} \left(\frac{4\pi^2 m a b U_0}{h^2} \right)$ – мера эффективной площади каждого

периодически повторяющегося барьера и характеризует *прозрачность* потенциальных барьеров. Так, $P = 0$ означает переход к свободным электронам, а при $P \rightarrow \infty$ имеется совокупность совершенно изолированных потенциальных ям.

Равенство $P \sin(\alpha a)/\alpha a + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$ определяет значения волнового числа k и отвечающие им значения энергии $E(\alpha)$, для которых уравнение Шредингера имеет решения. В правой части этого равенства $\cos(ka)$ может принимать только значения, заключенные между $+1$ и -1 и, следовательно, в левой части величина αa может принимать только такие значения, при которых выражение $P \sin(\alpha a)/\alpha a + \cos(\alpha a)$ не выходит из пределов от $+1$ до -1 . В этом случае можно найти постоянные A , B , C , D , которые удовлетворяют условиям непрерывности и периодичности и, значит, уравнение Шредингера имеет решение. Если же левая часть равенства выходит за пределы от $+1$ до -1 , то равенство невозможно, и уравнение Шредингера не имеет решений.

Рассмотрим пример графического решения этого уравнения для частного случая, когда $P = 3\pi/2$. На графике, приведенном на рис. 3.49, по оси абсцисс откладываются значения αa , а по оси ординат $P \sin(\alpha a)/\alpha a + \cos(\alpha a)$.

Как и следовало ожидать, решения уравнения Шредингера существуют не в любой энергетической области. Из графика на рис. 3.49 видно, что имеется αa -область, где левая $|f(\alpha a)| > 1$ часть равенства больше единицы и, следовательно, равенство не выполняется и уравнение Шредингера не имеет решений. Возможные значения αa показаны на рис. 3.49 жирными отрезками $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$. Для этих областей существуют решения уравнения Шредингера, которые, в соответствии с выражением $\alpha = (2\pi/h)\sqrt{2mE}$, определяют разрешенные значения энергии электрона. Зоны разрешенных энергий отделены друг от друга *полосами запрещенных энергий*.

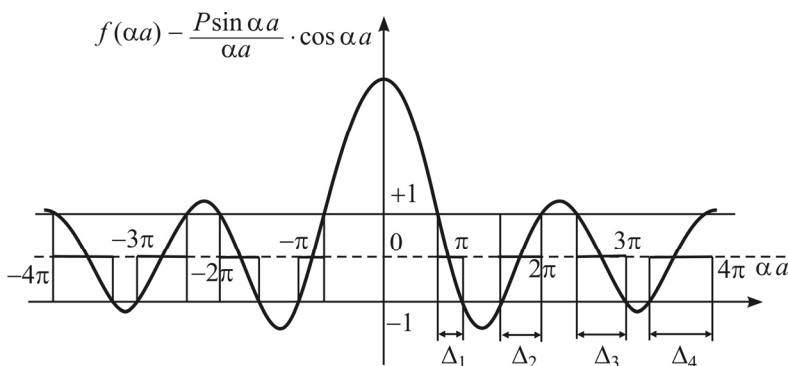


Рис. 3.49. Вид функции $f(\alpha a)$ по Кронигу–Пенни

На основании этих данных можно построить график зависимости энергии от параметра $\alpha a = (2\pi a/h)\sqrt{2mE}$. На рис. 3.50 разрешенным значениям энергии (заштрихованные области) отвечают значения αa , соответствующие $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$. Исходя из графика зависимости энергии электрона от αa , можно показать, как выражается зависимость энергии электрона E от волнового числа k , если электрон движется в периодическом поле линейной цепочки прямоугольных потенциальных ям.

Внутри первой полосы разрешенных энергий функция $\cos(ka)$ меняется от +1 до -1. Этому соответствует изменение аргумента ka в пределах от 0 до $\pm \pi$ (изменение волнового числа k в пределах от $-\pi/a$ до $+\pi/a$) (рис. 3.51).

Внутри второй энергетической зоны функция $\cos(ka)$ также изменяется от $+1$ до -1 . Этому соответствует изменение волнового числа k от $-\pi/a$ до $-2\pi/a$ и от $+\pi/a$ до $+2\pi/a$ и т.д. Таким образом, в точках, где соблюдается условие $ka = n\pi$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$) энергия $E(k)$ претерпевает *разрыв*, приводящий к образованию *запрещенных зон энергий для электрона*, движущегося в периодическом поле кристалла, и следовательно, квазинепрерывности в зависимости $E(k)$ не наблюдается.

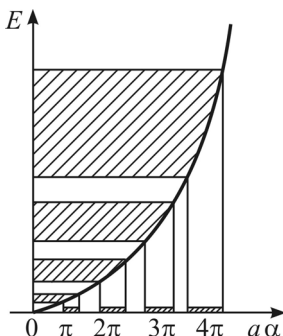


Рис. 3.50. Зависимость энергии электрона от параметра aa

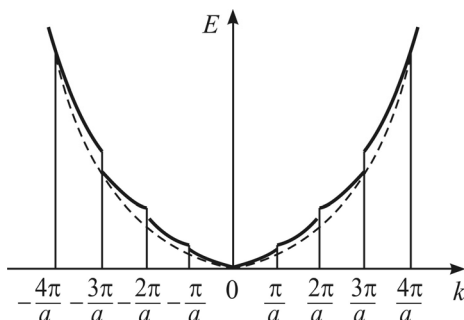


Рис. 3.51. Зависимость энергии электрона от волнового числа

Количественная оценка для электрона, находящегося на поверхности сферы Ферми и имеющего энергию $E \sim 5$ эВ, показывает, что длина электронной волны ($\lambda \sim 0,5$ нм) того же порядка, что и межатомные расстояния в кристалле ($a \sim 0,1$ нм). В этом случае кристаллическая решетка может служить в качестве дифракционной решетки, и движение электронов через кристалл можно представить как процесс распространения электронных волн. Если при этом выполняются условия отражения Вульфа–Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$, то возникает интерференция электронов проводимости, рассеянных пространственной решеткой.

Подставив значение волнового числа $k = 2\pi/\lambda$ в выражение $ka = n\pi$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$), можно получить условие, при котором происходит нарушение непрерывности функции $E(k)$ и возникновение запрещенных зон в виде $n\lambda = 2a$. Последнее выражение есть не что иное, как условие брэгговского отражения волн от атомных плоскостей решетки, когда волновой вектор перпендикулярен отража-

ющей плоскости ($\theta = 90^\circ$), и электроны с соответствующим волновым числом не могут проходить сквозь решетку, что приводит к нарушению непрерывности кривой $E(k)$. Следовательно, физической причиной разрывов энергии является образование стоячих волн вследствие отражения Вульфа–Брэгга от плоскостей кристаллической решетки. В точках, соответствующих значениям волновых чисел, для которых выполняется условие отражения, имеются два значения энергии, различающихся на величину ΔE . Таким образом, области квазинепрерывного хода кривой $E(k)$ представляют собой энергетические зоны, которые разделены интервалами шириной ΔE .

В случае двумерной решетки с периодом a роль отражающей системы плоскостей играют семейства (I, II, III и т.д.) параллельных прямых, показанных на рис. 3.52. Расстояние между соседними прямыми одного семейства, которое отвечает межплоскостному расстоянию d , легко выражается через период решетки a . Пусть электронная волна распространяется в направлении x . Для семейства плоскостей I согласно уравнению

Вульфа–Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$, отражение имеет место при $\lambda = 2a$, так как $\theta = 90^\circ$ и $d = a$, $n = 1$. Для семейства II имеем $d = a/\sqrt{2}$ и $\theta = 45^\circ$, отражение в этом случае происходит при $\lambda = a\sqrt{2} \cdot \sqrt{2} / 2 = a$; для семейства III ($\sin \theta = 2/\sqrt{5}$ и $d = a/\sqrt{5}$) при $\lambda = 4a/5$.

Таким образом, для волны, распространяющейся в направлении x , зависимость энергии $E(k)$ от волнового числа имеет разрывы при $k_{xI} = \pi/a$, $k_{xII} = 2\pi/a$, $k_{xIII} = 5\pi/2a$. Для другого направления электронной волны эти точки разрыва лежат при других значениях k .

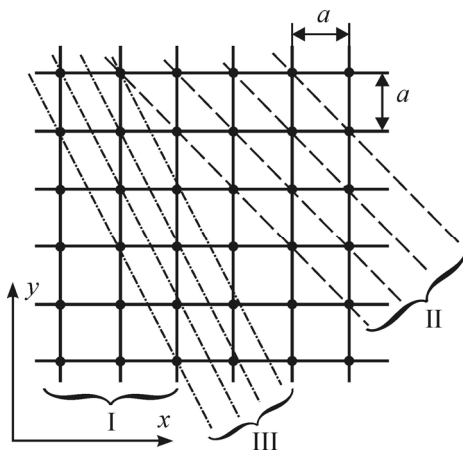


Рис. 3.52. Системы отражающих плоскостей для двумерной решетки с периодом a

Если, например, электронная волна распространяется под углом 45° к оси x , то в этом случае для семейства I и II

$$k_{45^\circ \text{I}} = k_{45^\circ \text{II}} = \pi\sqrt{2}/a.$$

Принципы построения зон Бриллюэна. Выше рассмотрены случаи одномерной периодической цепочки и двумерной решетки. В общем случае трехмерной решетки также можно определить те значения волнового вектора $\mathbf{k}$ в энергетическом спектре $E(\mathbf{k})$, при которых происходит скачкообразное изменение энергии. Для этого необходимо найти волновые векторы $\mathbf{k}$ электронов, которые удовлетворяют условию отражения Вульфа–Брэгга в рассматриваемой пространственной решетке.

Эту задачу достаточно просто можно решить, если воспользоваться понятием обратной решетки (см. п. 1.2.4), так как переход от обратного пространства к пространству волновых чисел осуществляется просто изменением масштаба в 2π по всем трем осям координат. Согласно уравнению Вульфа–Брэгга, отражение электронов от атомных плоскостей происходит при условии $n\lambda = 2d \sin \theta$,

откуда $k = 2\pi/n\lambda = \frac{2\pi}{2d \sin \theta} = \frac{2\pi}{\sin \theta} \frac{H}{2}$, где $H = \frac{1}{d}$ – модуль вектора

обратной решетки $\mathbf{H}$, а порядок отражения n учитывается в межплоскостном расстоянии d . Таким образом, закон Вульфа–Брэгга, записанный в виде $k \sin \theta = 2\pi(H/2)$, указывает на то, что геометрическое место векторов $\mathbf{k}$, удовлетворяющих этому закону в $\mathbf{k}$ -пространстве, изображается двумя параллельными плоскостями

MM и NN (рис. 3.53), проходящими на расстоянии

$$2\pi \frac{H}{2} = 2\pi \frac{1}{2d}$$

от начала координат.

Следовательно, в

этом случае имеют место уже пространственные условия,

при которых возникают щели в энергетическом спектре.

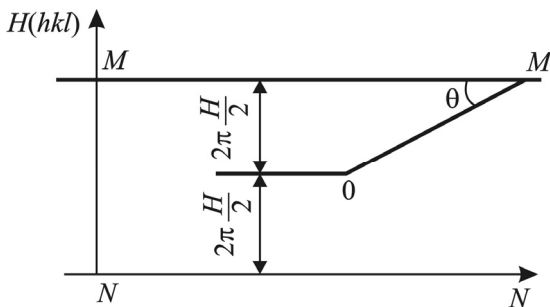


Рис. 3.53. Условие отражения электронов от атомных плоскостей в пространстве обратной решетки

Очевидно, что в кристаллических структурах в различных направлениях расстояние между атомами, по которым проходит электронная волна, различно и поэтому потенциальный рельеф отличается в зависимости от направления движения электрона по кристаллу, что отразится на форме пространственной зоны, ограниченной отражающими плоскостями.

Рассмотрим конкретные типы кристаллических решеток.

Простая кубическая решетка. Чистые металлы не имеют простой кубической решетки (корме α -Рс), но она лежит в основе подрешеток некоторых сплавов и соединений (например, упорядоченная β -латунь, хлористый цезий).

Для простой кубической решетки в пространстве волновых чисел необходимо построить плоскости (похожие на плоскости MM и NN на рис. 3.53), при переходе через которые должен быть разрыв в энергии электронов, так как выполняется условие отражений Вульфа-Брэгга. Из условий $k \sin \theta = 2\pi(H/2)$ и $H/2 = 1/2d$ следует, что таким свойством, в первую очередь, должны обладать плоскости, имеющие в прямой решетке максимальное межплоскостное расстояние $d_{\text{макс}}$. Для простой кубической решетки это – семейство плоскостей $\{100\}$, имеющих $d_{\text{макс}} = a$, где a – параметр решетки. Таких отражающих плоскостей всего шесть. В пространстве волновых чисел они располагаются параллельно плоскостям прямой решетки и образуют куб, ограниченный плоскостями, перпендикулярными к осям x , y , z и находящимися на расстоянии π/a от начала координат k -пространства. Таким образом, фигура, представленная на рис. 3.54, является *первой зоной Бриллюэна* для простой кубической решетки.

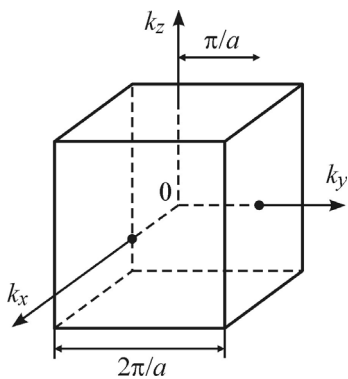


Рис. 3.54. Первая зона Бриллюэна для простой кубической решетки

Зона Бриллюэна – это объем в пространстве волновых чисел, находясь в котором, электрон изменяет свою энергию непрерывно. При переходе через границу зоны Бриллюэна энергия электрона изменяется скачком. Первая зона Бриллюэна – это совокупность точек в k -пространстве, которых можно достичь из начальной точ-

ки, не пересекая ни одной брэгговской плоскости; n -я зона Бриллюэна – совокупность всех точек, для достижения которых из начальной точки необходимо пересечь ровно $n-1$ брэгговскую плоскость. Размеры и форма зон полностью определяются кристаллической структурой и постоянной решетки.

Вторая зона Бриллюэна для простой кубической решетки ограничена второй отражающей плоскостью, которая представляет собой семейство плоскостей $\{110\}$ с межплоскостным расстоянием

$$d = a/\sqrt{2} \quad \text{Тогда} \quad 2\pi \frac{H}{2} = 2\pi \frac{\sqrt{2}}{2a} = \frac{\sqrt{2}\pi}{a} - \text{расстояние от начала координат в } k\text{-пространстве до отражающих плоскостей второй зоны Бриллюэна.}$$

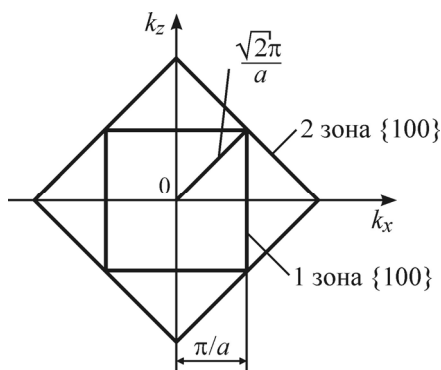


Рис. 3.55. Первая и вторая зоны Бриллюэна для простой квадратной решетки

В двумерном пространстве положение первой и второй зон для простого куба показано на рис. 3.55.

Гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка.

Такую решетку имеют, например, золото, серебро, медь. В случае ГЦК решетки первыми отражающими плоскостями является семейство плоскостей $\{111\}$ с максимальным межплоскостным расстоянием $d = a/\sqrt{3}$. В пространстве волновых чисел они

дадут восемь плоскостей разрыва энергии, отстоящих на $\sqrt{3}\pi/a$ от начала координат и образующих октаэдр.

Для ГЦК решетки плоскость в пространстве волновых чисел не единственная отражающая плоскость первой зоны Бриллюэна, вторая отражающая плоскость – $\{100\}$. Это семейство в k -пространстве имеет шесть плоскостей, перпендикулярных осям k_x , k_y , k_z и отстоящих от начала координат на расстояния $2\pi/a$. Таким образом, восемь плоскостей $\{111\}$ (с периодом $2\sqrt{3}\pi/a$ и шесть плоскостей $\{100\}$ (с периодом $4\pi/a$), пересекаясь между собой, ограни-

чивают объем первой зоны Бриллюэна ГЦК решетки, которая представляет собой кубооктаэдр (рис. 3.56,а).

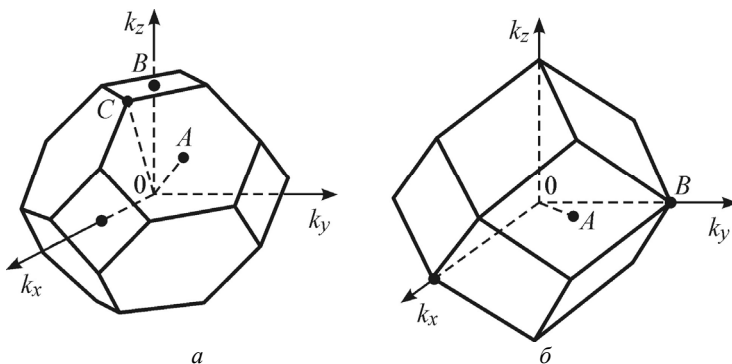


Рис. 3.56. Первые зоны Бриллюэна для ГЦК (а) и ОЦК (б) решеток

В табл. 3.13 приведены результаты расчета энергии для некоторых точек симметрии (точки A , B , C на рис. 3.56,а) зоны Бриллюэна ГЦК металлов.

Энергия E_F подсчитывалась следующим образом (на примере меди): параметр ГЦК решетки $a = 0,36$ нм; волновое число для точки B $k_B = 2\pi/a$; энергия, которая соответствует точке B $E_B = k_B^2 \hbar^2 / 2m$. Тогда

$$E_B = \frac{6,6^2 \cdot 10^{-54} \cdot (2 \cdot 3,14)^2}{3,6^2 \cdot 10^{-16} \cdot 2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28} \cdot (2 \cdot 3,14)^2} = 18,5^{-12} \text{ эрг} = 11,52 \text{ эВ}.$$

Таблица 3.13

Энергия для некоторых точек на поверхности зоны Бриллюэна ГЦК металлов

Точки на поверхности	A	B	C	Радиус сферы, равной по объему $\frac{1}{2}$ зоны
Волновое число в единицах $2\pi/a$	0,866	1	1,118	0,782
E , эВ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} \\ \text{Ag} \\ \text{Au} \end{array} \right.$	8,64	11,52	14,40	7,04
	6,746	9,2	11,27	5,51
	6,79	9,06	11,32	5,53

Подобно этому проводится расчет для других точек зоны Бриллюэна меди и остальных металлов группы меди.

Объемноцентрированная кубическая (ОЦК) решетка. Такую решетку имеют одновалентные щелочные металлы при комнатной температуре. ОЦК решетка имеет первую отражающую плоскость $\{110\}$. Расстояние между этими плоскостями равно $a/\sqrt{2}$. В пространстве волновых чисел пересечение двенадцати плоскостей $\{110\}$ ограничивает объем первой зоны Бриллюэна, которая представляет собой ромбический додекаэдр (см. рис. 3.56,б). Центры всех граней ромбического додекаэдра расположены на одинаковых расстояниях от начала координат в k -пространстве, равных $\sqrt{2}\pi/a$.

В табл. 3.14 приведены значения E_F для некоторых, точек симметрии (точки A , B на рис. 3.56,б) зоны Бриллюэна щелочных металлов Li, Na и K. Энергия E_F рассчитывалась так же, как и в случае металлов группы меди.

В теории металлов важное значение приобретает вопрос о том, какое количество квантовых состояний составляет зону Бриллюэна и сколько электронов может приходиться на один атом для полного заполнения зоны?

Таблица 3.14

Энергия для некоторых точек на поверхности зоны Бриллюэна ОЦК щелочных металлов

Точки на поверхности	A	B	Радиус сферы, равной по объему $\frac{1}{2}$ зоны
Волновое число в единицах $2\pi/a$	0,707	1	0,62
E , эВ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Li} \\ \text{Na} \\ \text{K} \end{array} \right.$	6,12	12,25	4,71
	4,05	8,11	3,12
	2,77	5,55	2,13

Для определения числа квантовых состояний в зоне надо объем всей зоны Бриллюэна разделить на объем одного квантового состояния. В простой кубической решетке объем первой зоны равен $(2\pi/a)^3$, так как ребро куба первой зоны $2\pi/a$. Объем одного квантового состояния $(8\pi^3/V)$ (V – объем кристалла). Таким образом,

количество квантовых состояний в зоне равно $(8\pi^3/a^3)/(8\pi^3/V) = V/a^3$. Так как a^3 – объем элементарной ячейки, а на каждую ячейку в простой кубической структуре приходится один атом, то V/a^3 показывает, что число квантовых состояний в зоне для простой кубической структуры равно числу атомов. Исходя из принципа Паули, в каждом квантовом состоянии могут находиться два электрона с противоположными спинами, и поэтому в зоне может содержаться в два раза больше электронов, чем атомов. Следовательно, для полного заполнения зоны Бриллюэна для простой кубической структуры на каждый атом приходится два электрона.

Для ГЦК и ОЦК структур получаются такие же результаты: каждая зона содержит от каждого атома по два электрона с противоположными спинами. В случае ГПУ структуры зоны Бриллюэна не содержат простого целого числа квантовых состояний. Их действительное количество зависит от соотношения, осей элементарной ячейки и, например, для цинка в первой зоне при соотношении осей $c/a = 1,86$ на один атом приходится только 1,792 электрона.

В случае одновалентных непреходных металлов, имеющих ОЦК или ГЦК решетку, электронами заполняется только половина состояний первой зоны Бриллюэна. Радиусы сфер, равных по объему 0,5 зоны Бриллюэна, и значения E_F на поверхности этих сфер для некоторых одновалентных металлов приведены табл. 3.13 и 3.14. Эти данные для Cu, Ag, Au, Li, Na, K дают хорошие совпадения с расчетными данными, проведенными по формулам теории свободных электронов (см. табл. 3.11).

Представляет интерес определение количества электронов, приходящихся на один атом в сфере Ферми, впервые касающейся поверхности зоны Бриллюэна. Для ОЦК решетки радиус сферы Ферми вписанной в первую зону, $r = (\sqrt{2}\pi)/a$, а объем этой сферы $V_C = (4\pi/3)(2^{3/2}\pi^3/a^3)$. Объем первой зоны Бриллюэна в ОЦК решетке равен $2(2\pi/a)^3$, следовательно, объем сферы Ферми от него составляет только 0,74. Тогда концентрация электронов на атом в сфере Ферми – не 2, как в зоне Бриллюэна, а $2 \cdot 0,74 = 1,48$.

Радиус сферы, вписанной в первую зону Бриллюэна металлов с ГЦК решеткой, равен $r = \sqrt{3}\pi/a$, соответственно объем сферы

$V_C = (4\pi/3)(3^{3/2}\pi^3/a^3)$. Так как объем первой зоны в этом случае равен $4(2\pi/a)^3$, то объем сферы Ферми составляет только 0,68 объема зоны, а, следовательно, и электронная концентрация составит $2 \cdot 0,68 = 1,36$ электрона на атом.

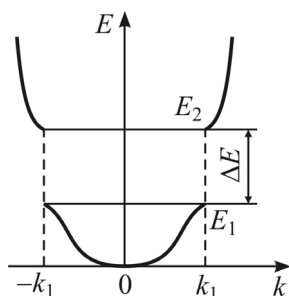


Рис. 3.57. Образование энергетического разрыва

Заполнение электронами зоны Бриллюэна. В теории свободных электронов установлено, что энергия электронов в зависимости от волнового числа изменяется квазинепрерывно по параболическому закону (см. рис. 3.47). В теории зон, когда электрон движется в периодическом поле кристалла при определенных значениях волновых чисел, энергия электрона изменяется скачком и оказывается равной двум значениям: максимальному в первой зоне и

минимальному во второй. Между этими значениями существует энергетический разрыв ΔE (рис. 3.57).

Как показывают расчеты, по мере приближения волнового числа k , к граничным значениям k_1 электронная волна тормозится решеткой; ее скорость уменьшается. Это приводит к отклонению зависимости $E(k)$ от параболы $k^2\hbar^2/2m$ в сторону меньших значений энергии. Поскольку при $k = k_1$ скорость электрона обращается в нуль, кривая $E(k)$ должна подойти к границе нулевым наклоном касательной.

В теории зон сфера Ферми во многих случаях становится *изоэнергетической* поверхностью сложной формы.

Рассмотрим, изменение поверхности Ферми при увеличении числа электронов в первой зоне Бриллюэна для простой кубической решетки. Ранее показано, что первая зона Бриллюэна для простого куба в двумерном пространстве представляет собой квадрат со стороной $2\pi/a$, расположенный симметрично по отношению к началу координат в k -пространстве. В центре первой зоны Бриллюэна находится минимум энергии, поскольку при $|\mathbf{k}|=0$ энергия также равна нулю.

Выберем два направления из центра зоны (рис. 3.58): направление 1 – к ближайшей точке C на границе (это направление совпадает

ет с направлением осей k_x и k_z), а направление 2 – к наиболее удаленной точке границы зоны Бриллюэна по направлению диагонали квадрата.

Вблизи центра первой зоны при малых значениях волнового числа k изменение энергии происходит по параболическому закону $E > k^2 \hbar^2 / 2m$, а изоэнергетические поверхности $E(k) = \text{const}$ имеют форму окружностей с радиусом $k = \sqrt{2mE} / \hbar$. Следовательно, электроны с такими волновыми числами подобны свободным электронам. По мере удаления от центра k -пространства сферы начинают искажаться. Вблизи границ зоны зависимость $E(k)$ отклоняется от параболической зависимости $E > k^2 \hbar^2 / 2m$.

Расстояния от начала координат до границ первой зоны Бриллюэна по двум выбранным направлениям 1 и 2 соответственно равны π/a и $\sqrt{2}\pi/a$. Зависимости $E(k)$ вдоль каждого из направлений показаны на рис. 3.59.

В направлении 1 граница зоны расположена в $\sqrt{2} \approx 1,41$ раз ближе, чем в направлении 2. Поэтому отклонение функции $E(k)$ от параболы в первом случае происходит при меньших значениях волнового числа. В области малых значений волнового числа, когда k меньше некоторого значения k' , которому соответствует энергия электрона E' , кривые 1 и 2 на рис. 3.59 практически совпа-

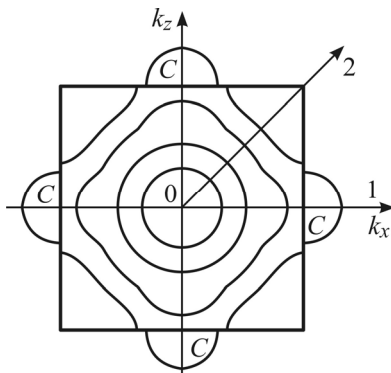


Рис. 3.58. Заполнение зон электронами

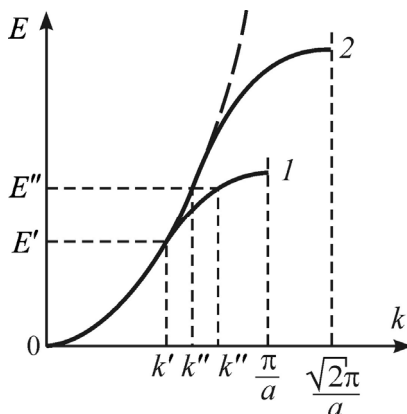


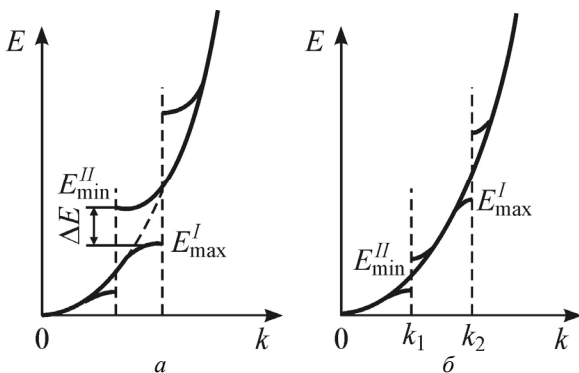
Рис. 3.59. Перекрывание зон по различным направлениям k -пространства

дают друг с другом и с параболой $E = k^2 \hbar^2 / 2m$. При $k = k'$ кривая 1 идет ниже кривой 2 так, что одной и той же энергии, например $E = E''$, вдоль направления 1 соответствуют большие волновые числа k'' , чем вдоль направления 2 волновые числа k_2'' . Таким образом, при $k > k'$ одному и тому же значению энергии в разных направлениях в зоне Бриллюэна соответствуют разные волновые числа k_1'' и k_2'' . При этом, чем ближе поверхность зоны в направлении 1, тем разница в волновых числах больше. Это означает, что изоэнергетические поверхности притягиваются к середине границ зоны Бриллюэна, расположенных наиболее близко к центру зоны.

При увеличении концентрации электронов выступы искаженной сферы Ферми приближаются к границам во всех эквивалентных направлениях 1. Поскольку касание поверхности Ферми с границей зоны Бриллюэна невозможно, то при некотором малом расстоянии между выступами и границей в точках C происходит качественная перестройка изоэнергетической кривой. В результате этой перестройки кривая, бывшая замкнутой, разрывается и пересекает границу под прямым углом. При этом замкнутая односвязная изоэнергетическая кривая переходит в *многосвязную*. Характер дальнейшего изменения линии Ферми при увеличении концентрации электронов зависит от величины разрыва энергии ΔE на границе зоны. Задача перестает быть однозначной. Появляются две различные возможности. Первая возможность – разрыв энергии ΔE настолько велик, что минимум энергии во второй энергетической зоне $E_{\min}''$ лежит выше максимума энергии в первой энергетической зоне $E_{\max}^I$ (рис. 3.60,а). Максимумы энергии в первой зоне Бриллюэна расположены в ее углах, а минимумы энергии во второй зоне находятся в четырех эквивалентных точках C (см. рис. 3.58). В этом случае при увеличении концентрации электронов энергетически выгодным является заполнение всех разрешенных состояний в первой зоне. В этом случае кристалл должен быть или диэлектриком, или полупроводником, в зависимости от величины разрыва энергии ΔE .

Вторая возможность – разрыв энергии ΔE невелик. Минимум энергии во второй зоне лежит ниже максимума энергии в первой зоне (рис. 3.60,б).

Рис. 3.60. Разрыв (а) и перекрытие (б) в энергетическом спектре зон



Это случай перекрытия зон. Здесь заполнение первой зоны происходит только до уровня энергии E , равного $E_{\min}^{II}$. При больших значениях E энергетически выгодным становится заполнение свободных состояний во второй зоне Бриллюэна около точек C , соответствующих минимальным значениям во второй зоне. Углы первой зоны при этом остаются незаполненными. При такой ситуации двухвалентные вещества являются проводниками.

В металлах особый интерес представляет поверхность Ферми-изоэнергетическая поверхность, которая (в одноэлектронной модели) разделяет занятые и свободные состояния при температуре абсолютного нуля. Природа поверхности Ферми зависит от двух факторов: от структуры кристаллов и числа электронов, подлежащих распределению по состояниям в зоне.

Рассмотрим зависимость поверхности Ферми от структуры кристаллов на примере щелочных металлов и металлов группы меди. Все щелочные металлы имеют при комнатной температуре решетку ОЦК и, следовательно, первая зона Бриллюэна – ромбический додекаэдр. В щелочных металлах N валентных электронов заполняют половину объема первой зоны. В зонной теории для большинства металлов не характерна идеальная форма сферы Ферми. Лишь для щелочных металлов поверхность Ферми приблизительно сферическая, замкнутая. Это связано с тем, что радиус сферы Ферми составляет примерно 88 % минимального расстояния от начала координат до граней первой зоны Бриллюэна, и поэтому искажающее влияние этих граней на форму поверхности Ферми невелико. Однако искажение реальной изоэнергетической поверхности в ще-

лочных металлах имеет место и носит характер двенадцати выпуклостей, расположенных в направлениях кратчайших расстояний от центра зоны до ее граней. Подсчитано, что отклонение от сферы для щелочных металлов не превышает 1,5 %.

Металлы группы меди (Cu, Ag, Au) имеют ГЦК решетку. Первая зона Бриллюэна в этом случае является кубооктаэдром, который менее симметричен, чем ромбический додекаэдр. Кубооктаэдр также наполовину по объему заполнен электронами, но радиус идеальной сферы, равный по объему половине зоны, почти подходит

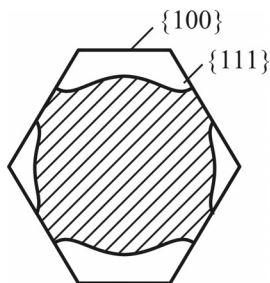


Рис. 3.61. Образование открытой поверхности Ферми в ГЦК решетке

к ближайшим отражающим плоскостям (90,3 %). Кроме того, вследствие более сложного строения ионных остовов потенциал этих металлов превосходит потенциал щелочных металлов. Все это должно вызвать существенное искажение поверхности Ферми вблизи центров шестиугольных граней кубооктаэдра. Экспериментально установлено, что поверхность Ферми вблизи этих точек раскрывается и как бы присасывается к границам зоны (рис. 3.61).

Поверхность Ферми из закрытой односвязной поверхности становится открытой.

Диаметр «шеек» между сферами сильно зависит от величины потенциала. Очевидно, что в зависимости от кристаллической структуры возможны и другие типы поверхности Ферми с различными связностями.

Природа поверхности Ферми также в сильной степени зависит от числа электронов, подлежащих распределению по состояниям в зоне. Поверхности Ферми многовалентных металлов и особенно переходных, лантаноидов и актиноидов имеют сложный вид и пока известны не для всех металлов. Например, у алюминия, который имеет ГЦК решетку при трех валентных электронах на атом, можно ожидать, что первая зона Бриллюэна и половина следующей окажутся целиком заполненными. На самом деле, как показывает расчет, заполненными оказываются четыре зоны. Заполнение области второй, третьей и четвертой зон совместно образуют поверхность Ферми.

Топологические свойства поверхности Ферми оказывают существенное влияние на физические свойства металла. Связность поверхности может изменяться в результате изменения соответствующего ей значения энергий. А это может произойти, например, вследствие теплового возбуждения, дефектов, примесей и легирования, которые изменяют структуру энергетических зон и изменяют число электронов на атом.

В теории свободных электронов показано (см. рис. 3.44), что плотность состояний $N(E)$ для свободного электрона изменяется по параболическому закону в зависимости от энергии. В зонной теории в связи с наличием зон Бриллюэна характер этой кривой изменяется (рис. 3.62).

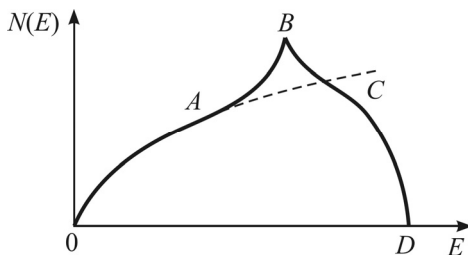


Рис. 3.62. Плотность состояний электронов в зонной теории

Кривая $N(E)$ в области ОА совпадает с параболическим законом и характеризует заполнение состояний электронами с низшей энергией.

Когда начинают занимать состояния, близкие к границе зоны Бриллюэна, то энергия электронов растет очень медленно при увеличении волнового числа и плотность состояний заметно увеличивается, что приводит к отклонению от параболической зависимости на участке AB . В точке B существует разрыв производной $dN(E)/dE$, и точка B указывает на изменение связности поверхности Ферми. После этого остается только возможность заполнения углов зоны Бриллюэна, и плотность состояний уменьшается, так как ограничивается количество расстояний на участке BCD . Точка D – зона заполнена полностью.

Когда зоны Бриллюэна перекрываются, общая кривая $N(E)$ получается при наложении друг на друга отдельных кривых $N(E)$ каждой из зон и суммировании плотностей состояний перекрывающихся областей (рис. 3.63,а).

В случае перекрывания зон электроны стремятся занять наиболее низкие энергетические уровни, а это приведет к тому, что часть электронов с более высоких уровней первой зоны перейдет на более низкие свободные уровни второй зоны. Вследствие такого пе-

пераспределения электронов обе зоны окажутся укомплектованными не полностью. Если зоны Бриллюэна не перекрываются, то для каждой из них существует свой график плотности состояний $N(E)$ (рис. 3.63,б).

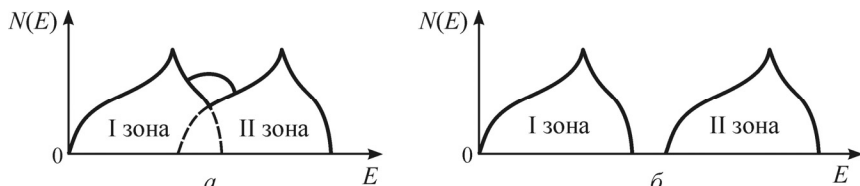


Рис. 3.63. Плотности состояний электронов для перекрывающихся (а) и не перекрывающихся (б) зон Бриллюэна

Численная оценка функции $N(E)$ для реальных металлов представляет сложную задачу и, хотя некоторые попытки были приняты, трудно оценить надежность полученных данных.

3.3. Теория фаз в сплавах

3.3.1. Классификация фаз в сплавах

Фазой называется химически и физически однородная (однородная) часть неоднородной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела.

Под сплавом понимается любая многокомпонентная система, по Коттреллу: *сплав – макроскопически однородное вещество, обладающее металлическими свойствами и состоящее из двух или более химических элементов.* В дальнейшем почти всюду рассматриваются только бинарные сплавы. При данных давлении, температуре и составе сплав может быть *гомогенным* (однофазным) и *гетерогенным* (многофазным).

Проведем классификацию фаз, образованных двумя или несколькими компонентами. Основным и общепринятым способом классификации является классификация фаз с учетом их положения на диаграммах состояния. С этой, а также с кристаллографической точек зрения, твердые сплавы могут быть классифицированы на два типа: *первичные твердые растворы* и *промежуточные фазы*.

Эти типы фаз занимают однофазные области на диаграммах состояния. Двух- и более фазные области представляют из себя механические смеси чистых компонентов или указанных типов фаз.

Менее распространенным является классификация фаз по степени упорядоченности атомов (явление упорядочения рассматриваются ниже) и по их электронному строению. Последний вид должен являться основой самой важной классификации фаз. Однако отсутствие совершенных моделей электронного строения металлов и сплавов, в особенности для многоэлектронных систем, и невозможность точного определения истинной концентрации валентных электронов делают невозможным проведение однозначной классификации фаз по этому признаку. Можно лишь указать на очень удачное применение электронной теории к анализу некоторых типов фаз, таких, как, например, электронные соединения.

3.3.2. Твердые растворы

Твердыми растворами называются такие твердые фазы, в которых соотношение между компонентами может изменяться без нарушения однородности и при сохранении одной и той же кристаллической решетки.

Классификация твердых растворов. Существуют три структурных типа твердых растворов: *замещения, внедрения и вычитания.*

В твердых растворах *замещения* атомы растворенного элемента замещают в кристаллической решетке атомы растворителя, распределяясь среди них хаотически (рис. 3.64,*а*).

Такой тип твердых растворов наблюдается и в химических соединениях. Например, в твердых растворах между химическими соединениями NaCl–KCl, TiC–VC, TiC–TiN или даже в более сложном карбонитриде титана и ванадия (Ti, V)(C, N) атомы металлов и неметаллов могут замещаться идентичными атомами в своих подрешетках.

В твердых растворах *внедрения* атомы растворенного элемента (H, C, N, O, а также B) располагаются в соответствующих междоузельных пустотах кристаллической решетки, образованной атомами растворителя (рис. 3.64,*б*).

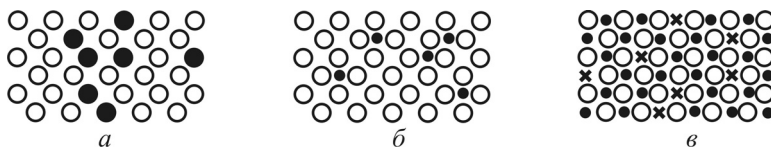


Рис. 3.64. Типы твердых растворов:
а – твердый раствор замещения, *б* – внедрения, *в* – вычитания
 (○ – растворитель; ● – второй компонент; × – вакансия)

В твердых растворах *вычитания*, которые образуются лишь на основе химических соединений, некоторые позиции атомов одного из компонентов остаются незанятыми (рис. 3.64, *в*). Поэтому такие твердые растворы называют также растворами с дефектной решеткой. Характерным примером такого раствора является *вюстит* FeO с решеткой типа NaCl, в котором все позиции кислородных ионов заполнены, часть же позиций ионов железа вакантна. В нитридах циркония и гафния с избытком азота имеются вакантные места в позициях ионов циркония и гафния.

Учитывая электрическую нейтральность ионных кристаллов, появление твердых растворов вычитания можно объяснить только с помощью проявления различной валентности у ионов одного и того же элемента. К примеру, в оксидах переходных металлов отрицательные ионы кислорода всегда двухвалентны. Изменяется же валентность только у ионов переходных металлов, что связано с близостью энергетических уровней *ns*- и $(n-1)d$ -состояний в атомах переходных металлов.

Яркий пример такого поведения переходного металла демонстрирует титан в оксидах титана, имеющих структуру типа NaCl. В них вакантными оказываются как узлы, в которых должны находиться ионы металла, так и узлы кислородных ионов. При максимальном содержании титана ($\text{TiO}_{0,6}$) все дефекты расположены в кислородной подрешетке. При этом содержание кислорода равно $\frac{60}{100 + 60} \cdot 100 = 38$ ат. %. С уменьшением содержания титана уменьшается и общее число вакантных мест, причем они уже распределяются между обеими подрешетками, и в оксиде, отвечающем формуле TiO , в обеих подрешетках имеется по 15 % вакантных мест. У наиболее богатого кислородом оксида ($\text{Ti}_{0,8}\text{O}$)

содержание кислорода равно $\frac{100}{100+80} \cdot 100 = 56 \text{ ат.}\%$ и имеется

10 % вакансий в одной лишь титановой подрешетке. Легко заметить, что число вакансий от общего числа узлов при переходе $\text{TiO}_{0,6} \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}_{0,8}\text{O}$ уменьшается: 20 % $\rightarrow$ 15 % $\rightarrow$ 10 %. Эта особенность оксидов титана связана с появлением в них не только двухвалентных, но также одно- (при недостатке кислорода) и четырехвалентных (при избытке кислорода) ионов титана.

В вюстите, наряду с двухвалентными появляются также и трехвалентные ионы железа

Искажения кристаллической решетки при образовании твердых растворов. Из-за различия в атомных размерах растворителя и растворенного элемента кристаллическая решетка твердых растворов искажается. Возможные искажения решетки в твердых растворах замещения показаны на рис. 3.65.

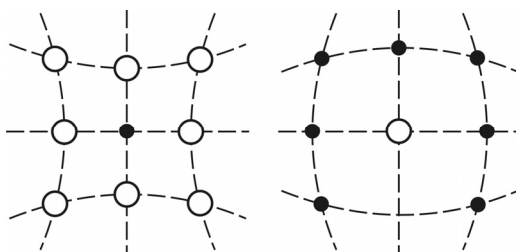


Рис. 3.65. Искажение кристаллической решетки при образовании твердых растворов

Более сильные искажения наблюдаются при внедрении атомов растворенного элемента в междоузлия или при образовании в узле решетки вакансии. Наличие таких искажений подтверждается следующими фактами: 1) интенсивность интерференционных линий, особенно с большими индексами, на рентгенограммах твердых растворов меньше, чем на рентгенограмме чистого металла-растворителя, а интенсивность сплошного фона возрастает; 2) при образовании твердых растворов возрастает электросопротивление (рис. 3.66,а); 3) твердые растворы менее пластичны и имеют большую твердость, чем чистые металлы (рис. 3.66,б).

В силу сказанного нельзя считать период кристаллической решетки в твердом растворе по всему кристаллу одинаковым – в разных местах в зависимости от состава размеры элементарных ячеек различны. При рентгеновском исследовании определяется только *среднее* значение, которое обычно и называется *периодом кристаллической решетки* твердого раствора.

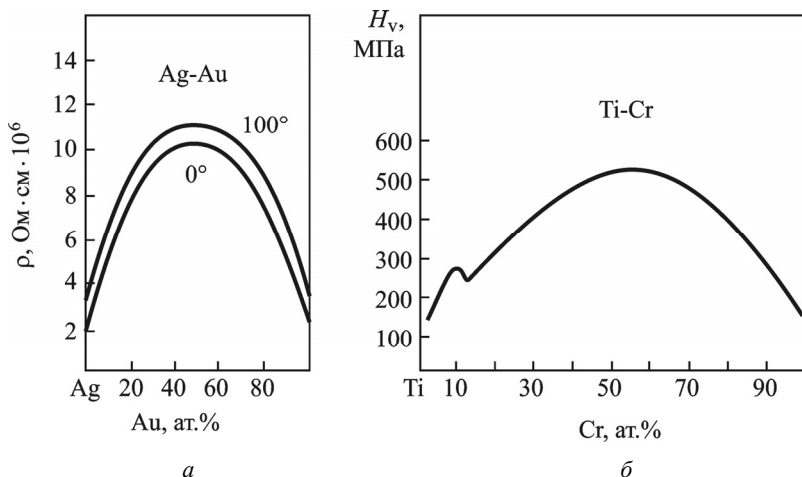


Рис. 3.66. Изменение физических свойств при образовании твердых растворов: *a* – изменение удельного электросопротивления ρ ; *б* – твердости H_v

В разных типах твердых растворов период изменяется по-разному. В твердых растворах внедрения период всегда увеличивается. В качестве примера на рис. 3.67, *a* показано изменение периода решетки аустенита с увеличением содержания углерода.

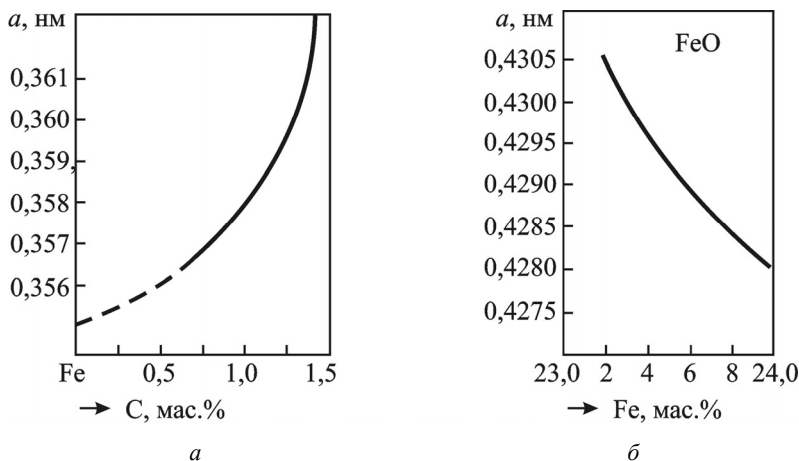


Рис. 3.67. Изменение периода решетки в твердых растворах типа внедрения (*a*) и вычитания (*б*)

В твердых растворах вычитания с увеличением количества вакансий период кристаллической решетки уменьшается. Так, в вюстите стехиометрическому составу соединения FeO соответствует 22,3 мас.% кислорода. С увеличением содержания кислорода, т.е. с уменьшением количества ионов железа в своей подрешетке, период кристаллической решетки уменьшается (рис. 3.67,б).

В твердых растворах замещения период кристаллический решетки может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от размеров атомов растворяемого компонента.

Изменение периода кристаллической ГЦК решетки в зависимости от состава твердых растворов с неограниченной растворимостью показано на рис. 3.68.

Линейная зависимость периодов решетки a от состава твердого раствора, отвечающая прямой, соединяющей соответствующие величины для чистых компонентов и показанной на рис. 3.68 пунктиром, известна под названием *закона Вегарда*:

$a = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot C$, где a_1 и a_2 – периоды решетки чистых компонентов, C – концентрация второго компонента в атомных процентах.

Однако эксперименты показали, что в металлических системах закон Вегарда строго не выполняется и имеются отклонения от прямой. Причем для сплавов, показанных на рис. 3.68, при разнице в атомных размерах компонентов менее 9 % отклонения наблюдаются в сторону провисания (система Cu-Ni на рис. 3.68), а если размеры компонентов отличаются более чем 9 %, то наблюдается положительное отклонение (системы Cu-Au, Cu-Pd).

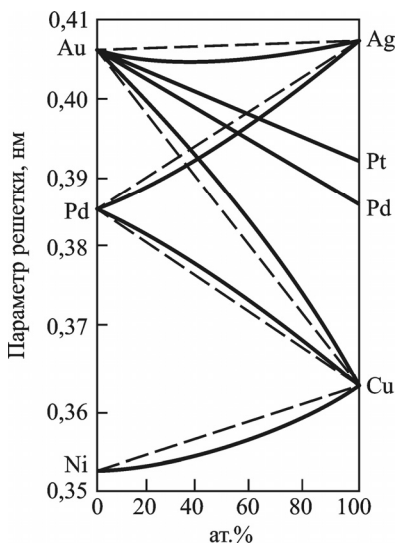


Рис. 3.68. Изменение периода ГЦК решетки в твердых растворах замещения с неограниченной растворимостью

Если разница составляет 9–10 %, то получаются наиболее близкие значения к закону аддитивности Вегарда (Au–Pt, Au–Pd).

В твердых растворах с *ограниченной растворимостью* отклонения от закона Вегарда могут быть как положительными, так и отрицательными. Наблюдаются даже случаи, когда при растворении элементов с меньшим атомным радиусом, чем радиус растворителя, период кристаллической решетки увеличивается, (например, растворение никеля с $r = 0,1244$ нм в вольфраме с $r = 0,1408$ нм). У сплавов α -Fe с Cr период решетки изменяется по сложной кривой, имеющей точку перегиба. Кривая же для сплавов Cr–Ti имеет три точки перегиба.

Отклонения от закона Вегарда можно объяснить, с одной стороны, упругим взаимодействием компонентов (различием их упругих модулей и коэффициентов сжимаемости) и, с другой стороны, перераспределением электронов между атомами компонентов.

Для определения типа твердого раствора необходимо с достаточной точностью экспериментально получить период кристаллической решетки твердого раствора a и его плотность ρ . Зная эти величины, можно рассчитать число атомов n , приходящихся на элементарную ячейку ($\rho \cdot V_{\text{яч}}$), если поделить вес атомов, входящих в элементарную ячейку, на средний вес одного атома твердого раствора. Последний же находится перемножением единицы атомного веса ($1/12$ веса атома углерода – $1,65 \cdot 10^{-24}$ г) на средний атомный вес сплава $A_{\text{ср}}$, определяемый из химического состава сплава и атомных весов отдельных компонентов A_i :

$$A_{\text{ср}} = \frac{C_1 A_1 + C_2 A_2 + \dots}{100}, \text{ при } C_i - \text{в ат. \%},$$

$$A_{\text{ср}} = \frac{100}{\frac{C_1}{A_1} + \frac{C_2}{A_2} + \dots}, \text{ при } C_i - \text{в \% по массе}.$$

$$\text{Окончательно: } n = \frac{\rho \cdot V_{\text{яч}}}{1,65 \cdot 10^{-24} \cdot A_{\text{ср}}}.$$

Если обозначить через n_0 число атомов, приходящихся на элементарную ячейку металла-основы, то при $n = n_0$ имеем твердый раствор замещения, $n > n_0$ – твердый раствор внедрения, $n < n_0$ – твердый раствор вычитания.

В качестве примера рассмотрим вюстит, содержащий 47,7 ат. % Fe и 52,3 ат. % O; его плотность $\rho = 5,613 \text{ г/см}^3$; период кристаллической решетки типа NaCl $a = 0,4282 \text{ нм}$. Расчет дает: $A_{\text{ср}} = 35,0$ и $n = 7,63$, $n < n_0 = 8$, т.е. имеется твердый раствор вычитания. Дефицит, равный 0,37 иона на элементарную ячейку, составляет 4,6 % от нормального числа ионов на ячейку 8. Этот дефицит совпадает с разницей в 4,6 % количества ионов кислорода и железа в вюстите.

Твердые растворы замещения. Неограниченная растворимость. В твердых растворах замещения возможна неограниченная растворимость металлов друг в друге. Существуют три необходимых, но недостаточных условия такой растворимости.

Во-первых, совершенно очевидно, что для непрерывного перехода от одного чистого металла к другому необходимо, чтобы их кристаллические решетки были одинаковыми. При наличии у металлов полиморфизма неограниченная растворимость может наблюдаться только между изоморфными модификациями.

Вторым условием, называемым *правилом Юм-Розери*, является близость атомных диаметров компонентов – их разница при одном и том же координационном числе не должна превышать 14–15 %.

В-третьих, электрохимические свойства сплавляемых элементов не должны сильно различаться, так как в противном случае проявляется тенденция к образованию уже не твердых растворов, а промежуточных фаз. Таким образом, третье условие предусматривает у сплавляемых элементов близкие значения электроотрицательностей и близкое электронное строение. Это означает, что они должны принадлежать к одной и той же или близким группам периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Действие этих условий можно наглядно продемонстрировать на примерах образования двойных сплавов щелочными металлами и металлами группы меди.

Сплавы щелочных металлов являются яркой иллюстрацией влияния размерного фактора, так как первое и третье условия заведомо выполняются, все металлы имеют в нормальных условиях ОЦК решетку и находятся в первой группе периодической системы. Размеры атомов и разница в их величинах представлены в табл. 3.15, откуда можно заранее предполагать образование неограниченной растворимости только у K, Rb, Cs, что и наблюдается в действительности.

С натрием эти элементы не образуют твердых растворов, а литий с остальными щелочными металлами из-за огромной разницы в размерах не растворяется даже в жидком состоянии.

Диаметр атома меди равен 0,255 нм, диаметр атома серебра на 13 % больше и составляет 0,2884 нм, а у более тяжелого золота из-за лантаноидного сжатия – 0,28789 нм. Au с Ag и Au с Cu образуют твердые растворы неограниченной растворимости, а в системе Cu-Ag наблюдается только ограниченная растворимость, что подтверждает недостаточность выполнения, сформулированных выше трех условий для обеспечения неограниченной растворимости металлов.

Таблица 3.15

Параметры решетки и атомные параметры щелочных металлов

Элементы	Li	Na	K	Rb	Cs
Параметр решетки, нм	0,350	0,428	0,533	0,562	0,605
Увеличение атомного диаметра, %	22		5,5		
		25		7,6	

Недостаточность выполнения этих условий подтверждают и другие примеры. Медь имеет полную растворимость с никелем. Размеры атома никеля примерно одинаковы с атомом железа. Однако медь с железом не смешивается не только в твердом, но даже и в жидком состоянии. То же, что и с железом, наблюдается в сплаве Cu–Ca.

Золото, как и медь, образует с никелем непрерывный ряд твердых растворов. Однако с кобальтом у золота только ограниченная растворимость. Серебро же, имеющее размер атома очень близкий к золоту, вообще не смешивается ни с кобальтом, ни с никелем ни в твердом, ни в жидком состояниях.

Ограниченная растворимость. Образование твердых растворов замещения с ограниченной растворимостью может происходить и при взаимодействии металлов, имеющих различные кристаллические решетки. Однако два последних условия неограниченной растворимости должны выполняться и в этом случае. Обычно, чем благоприятнее размерный и электрохимический факторы, тем больше взаимная растворимость металлов. В силу этих причин Даркен и Гурри предложили пользоваться диаграммой, по-

строенной в координатах $\Delta\chi$ (разность электроотрицательностей растворителя с остальными элементами) – атомный диаметр, где выделялся эллипс с центром в месте нахождения металла-растворителя и с полуосями, равными $\pm 0,4\Delta\chi$ и $\pm 15\%$ разницы диаметров растворителя и растворенного компонента (приведенных к координационному числу 12). На рис. 3.69 показана такая диаграмма для случая, когда растворителем является магний.

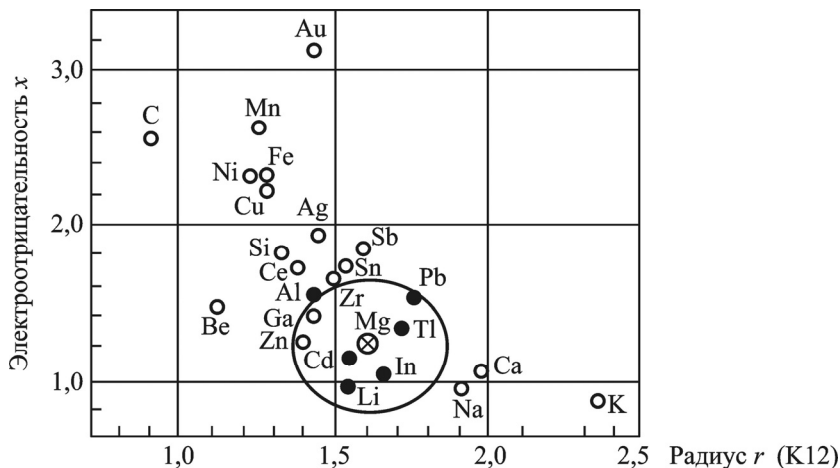


Рис. 3.69. Диаграмма взаимной растворимости металлов в Mg (по Даркену и Гурри)

Элементы, попавшие внутрь такого эллипса, могут образовывать с растворителем достаточно широкие области твердых растворов (более 5 ат. %). Те же элементы, которые не попадают внутрь эллипса, дают весьма ограниченные твердые растворы. На практике это правило в большинстве случаев выполняется.

Можно отметить также, что обычно металл с большим числом валентных электронов меньше растворяет металл с малым числом валентных электронов, чем растворяется в нем сам. Так, Ag растворяет до 30 % Mg, а Mg – до 3,9 % Ag; Cu – до 6,5 % Mg, а Mg – не более 0,01 % Cu.

На растворимость может оказывать влияние электронная концентрация валентных электронов, т.е. число валентных электронов, приходящихся на один атом сплава. В качестве примера можно

привести растворимость в меди *B*-металлов II–V групп, следующих за медью в четвертом периоде. На рис. 3.70 показаны фрагменты диаграмм состояния, соответствующие твердым растворам этих *B*-металлов с медью.

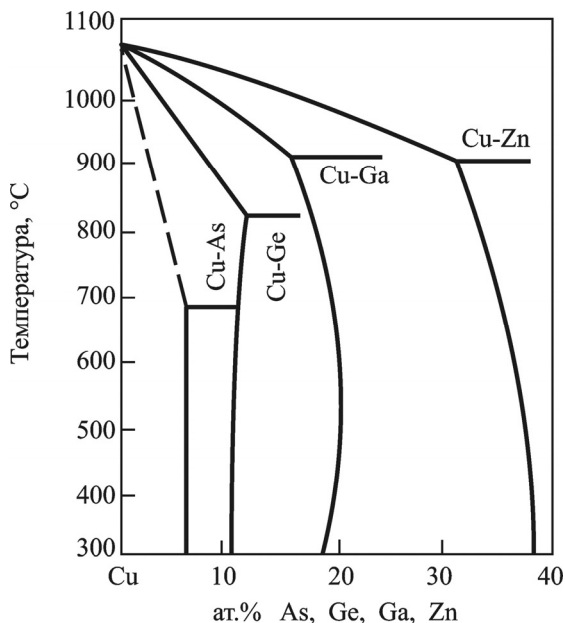


Рис. 3.70. Фрагменты диаграмм состояния меди с металлами подгруппы В

Видно, что с увеличением валентности, т.е. с увеличением числа валентных электронов у атомов растворяемого элемента, растворимость последнего в меди уменьшается. Количественные соотношения наглядно представлены в табл. 3.16. Становится понятным, что уменьшение растворимости связано с достижением в твердом растворе максимальной электронной концентрации валентных электронов, равной пример-

но 1,36. Объяснение причины появления такой закономерности дано ниже на основании зонной теории металлов.

Таблица 3.16

Растворимость элементов в меди

Система	Валентность z	d , нм	$\Delta d/d$, %	Концентрация $C_{\text{макс}}$, ат.% (эксп.)	$(e/a)_{\text{макс}}$
Cu-Zn	2	0,275	+7,2	38,4	1,38
Cu-Ga	3	0,270	+6,6	19,3	1,39
Cu-Ge	4	0,279	+8,5	12,0	1,36
Cu-As	5	0,292	+15,0	6,8	1,27

Упорядоченные твердые растворы (сверхструктуры). Искажения кристаллической решетки твердого раствора могут в значительной степени уменьшаться при *упорядоченном* расположении атомов компонентов в решетке твердого раствора.

Впервые такой эффект отмечен Н.С. Курнаковым с сотрудниками, которые, изучая золотомедные сплавы, обнаружили, что отжиг закаленных с температур выше 500 °С сплавов, состав которых отвечает стехиометрическим формулам Cu_3Au и CuAu , приводит к резкому уменьшению (в 2–3 раза) их электросопротивления (рис. 3.71).

Эффект еще более усиливается при повышении длительности ступенчатого отжига с постепенным (до 10 суток) понижением температуры.

Максимальная величина электросопротивления неупорядоченного (закаленного с высокой температурой) твердого раствора соответствует максимальному содержанию второго компонента, т.е. эквимольному составу. В отожженном сплаве такого же состава электросопротивление снижается до величин, близких к чистым металлам.

Упорядоченное расположение атомов в элементарных ячейках золотомедных сплавов, соответствующих CuAu и Cu_3Au , приведено на рис. 1.64. Видно, что в сплаве CuAu атомы меди и золота располагаются слоями. Это приводит к появлению на рентгенограммах *сверхструктурных* линий, не характерных для ГЦК решетки. По этой причине *упорядоченные твердые растворы называют также сверхструктурами*.

Интенсивность сверхструктурных линий тем больше, чем дальше друг от друга отстоят компоненты сплава в Периодической системе элементов, т.е. чем больше разница в порядковых номерах.

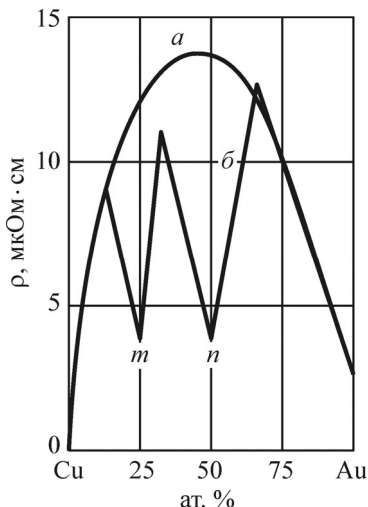


Рис. 3.71. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов Cu-Au в закаленном (a) и отожженном (b) состояниях

Если структура Cu_3Au при упорядоченном расположении атомов сохраняет свою кубическую форму, то упорядоченная фаза CuAu становится тетрагональной с несколько укороченной вертикальной осью c (отношение $c/a = 0,935$). Последнее легко объясняется тем, что слои атомов меди по размерам «тоньше» слоев атомов золота, в то время как параметр a определяется только размерами атомов золота.

В системе Cu-Au имеется также тетрагональная сверхструктура Cu_3Au , которая показана на диаграмме состояния сплавов Cu-Au . Структуру ГЦК типа Cu_3Au имеет также упорядоченная фаза Ni_3Fe . Однако из-за очень малого Δz ($z_{\text{Fe}} = 26$, $z_{\text{Ni}} = 28$, $\Delta z = 2$) рентгеноструктурным анализом нельзя обнаружить сверхструктурные линии. Последние определяются только нейтронографически. Упорядоченная фаза CuPt имеет слоистое (подобно CuAu) строение, но атомы Cu и Pt заполняют попеременно чередующиеся плоскости (111) (см. рис. 1.64,е).

Примерами сверхструктур на основе ОЦК решетки могут служить сплавы железа с алюминием (см. рис. 1.67). Атомы локализованы в позициях x в Fe_3Al , а в FeAl – в позициях x и y . Таковую же, как у FeAl , структуру имеет β -латунь (Cu-Zn). Упорядоченные твердые растворы образуются также на основе гексагональных плотных упаковок (MgCd_3 , MgCd и Mg_3Cd).

Твердые растворы внедрения. Твердые растворы внедрения образуются путем расположения атомов растворенного компонента в межатомных пустотах кристаллической решетки. Расположение и число октаэдрических и тетраэдрических пустот в ГЦК и ГПУ структурах описывалось выше (см. п. 3.1.5). В ОЦК решетке также существуют октаэдрические и тетраэдрические пустоты (см. рис. 1.52), правда, они в отличие от таковых в ГЦК структуре, асимметричны.

Так, в октаэдрическую пустоту ОЦК структуры можно вписать не шар, а эллипсоид вращения (сплюснутый шар) с осями, составляющими 0,16 и 0,63 от диаметра основного атома. На каждый атом матрицы в ОЦК решетке приходится 3 октаэдрические и 6 тетраэдрических пустот.

Совершенно ясно, что в междоузлиях могут помещаться только малые, по размерам атомы, диаметры которых не должны превышать примерно половину диаметра основных атомов. Такими ато-

мами внедрения являются атомы неметаллов H, C, N, O, а также B. При образовании твердых растворов внедрения сохраняется решетка основного металла и металлические свойства, возрастает период кристаллической решетки.

В твердых растворах внедрения не может быть неограниченной растворимости, так как не может существовать решетка только из «внедренных» атомов металлоидов. Максимальная растворимость обычно мала, но иногда атомная доля внедренного элемента достигает 0,25–0,30 (азот в Ti и кислород в Zr), 0,5 (водород в Pd) и даже 0,75 (водород в Ce).

Выбор типа пустоты в той или иной металлической решетке определяется практически теми же правилами, что и при образовании ионных соединений, когда меньшие по размерам катионы заполняют пустоты между анионами: размер внедренного атома должен быть больше размера соответствующей пустоты, но меньше следующей по величине поры.

Типичным примером твердого раствора внедрения является *аустенит* – твердый раствор углерода в γ -Fe. При этом радиус атома железа равен 0,126 нм, а углерода – 0,077 нм. Таким образом, $r_C/r_{Fe} = 0,61$. Известно, что при отношении радиусов 0,41–0,73 должны заполняться октаэдрические пустоты, что на самом деле и происходит. Растворимость углерода в γ -Fe при этом достигает 8 ат. %. По этой же причине атомы углерода и кислорода в ОЦК решетке железа, тантала, ниобия и ванадия занимают октаэдрические пустоты, а водород в тантале и ниобии – тетраэдрические.

Экспериментальное определение типа заполняемых пустот при образовании твердых растворов внедрения в большинстве случаев возможно только с помощью методов нейтронографии, так как малая рассеивающая способность легких атомов металлоидов не позволяет это производить рентгеновским или электронографическим методами.

3.3.3. Промежуточные фазы

Классификация промежуточных фаз и факторы, влияющие на стабильность фаз. Промежуточными фазами являются все новые фазы, образующиеся в бинарных и многокомпонентных системах и не прилегающие на диаграмме состояния к чистым ком-

понентам. Появление промежуточных фаз на диаграмме состояния может сопровождаться сильным изменением структуры и физико-химических свойств сплавов. Большое количество промежуточных фаз металлических систем классифицируется обычно согласно их кристаллической структуре. С этой точки зрения выделяют следующие основные *кристаллохимические структурные типы фаз*: структурные типы аналогичные структурам чистых металлов (в том числе со сложными структурами β -U, β -W, α - и β -Mn); структурные типы γ -латуни; структурные типы с высокими (фазы Лавеса и многие другие) и низкими (NiAs, CaF₂ и др.) координационными числами; структурные типы соединений промежуточного характера с неметаллическими элементами (фазы внедрения).

Для обозначения промежуточных фаз, сохраняющих дальний порядок во всем температурном интервале их стабильности, используют название «*интерметаллические соединения*». Эти фазы, как правило, возникают при определенном атомном соотношении компонентов и обладают узким интервалом гомогенности.

Факторы, отвечающие за образование и стабильность промежуточных фаз, могут быть различными. Основные из них: различие между электроотрицательностями компонентов; размерный фактор (например, фазы Лавеса, фазы внедрения); электронный фактор, т.е. тенденция к появлению определенных структур при определенной концентрации электронов (*электронные соединения* или фазы Юм-Розери); стремление к компактному заполнению пространства и, как следствие, существование большого количества промежуточных фаз с высокими координационными числами (более 12). К последним относятся фазы Лавеса (MgCu₂, MgZn₂), σ -фазы (FeCr, FeV), β -W (A₃B), δ -фазы (MoNi), *P*-фазы (MoNiCr), *R*-фазы (MoCrCo), μ -фазы (Mo₆Co₇), χ -фазы (Re₂₄Ti₅) и др. Максимальные значения координационного числа в них могут достигать 16. Наконец, стабильность фаз определяется термодинамическими условиями их существования. В качестве примера ниже рассматриваются электронные соединения, при образовании которых определяющую роль играет электронный фактор, и фазы внедрения с преобладающим значением размерного фактора. В тоже время, для большинства фаз факторы, отвечающие за образования и стабильность, тесно переплетаются между собой. Так, например, как размерный, так и электронный факторы оказывают влияние на образо-

вание и стабильность фаз Лавеса, σ -фаз, фаз типа NiAs, фаз со структурой типа CaF_2 и др.

Электронные соединения. При определении ограниченной растворимости в металлах отмечалось, что растворимость B -металлов II–V групп четвертого периода системы элементов в меди определяется максимальной электронной концентрацией валентных электронов, равной примерно 1,36. Такая же закономерность наблюдается и при растворении других B -металлов, этих же групп в серебре и золоте.

Весьма интересным является то, что эта важная роль концентрации валентных электронов является решающей для областей существования определенных кристаллических структур очень многих промежуточных фаз, расположенных на диаграммах состояния между первичными твердыми растворами компонентов.

В качестве примера рассмотрим все фазы в системе Cu-Zn (рис. 3.72): α -фаза – первичный твердый раствор Zn в Cu с ГЦК решеткой (4 атома на элементарную ячейку); предел растворимости определяется максимальной электронной концентрацией;

η -фаза – также первичный твердый раствор, но уже Cu в Zn с ГПУ структурой, $c/a = 1,86$ (2 атома на элементарную ячейку);

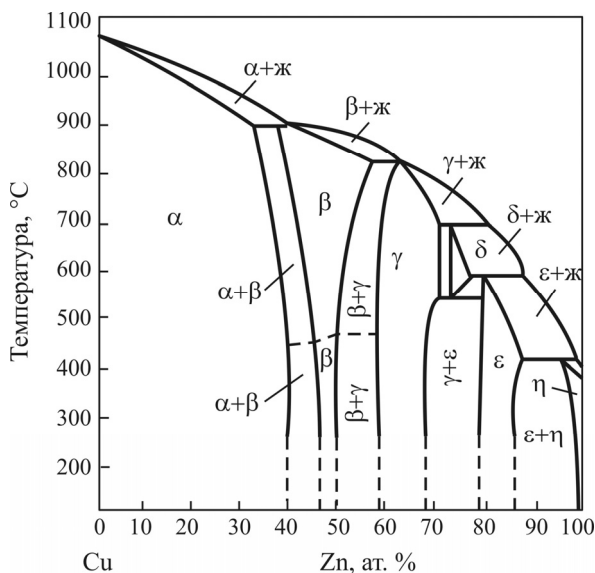


Рис. 3.72. Диаграмма состояния системы сплавов Cu-Zn

β -фаза соответствует стехеометрическому соотношению CuZn (~50 ат. % Zn), электронная концентрация равна $3/2$, решетка ОЦК с 2 атомами на элементарную ячейку;

γ -фаза – соответствует стехиометрическому составу Cu_5Zn_8 с электронной концентрацией $21/13$, кристаллизуется в сложную кубическую решетку с 52 атомами в элементарной ячейке, которая состоит из 27 малых ОЦК ячеек (по три вдоль каждого ребра) при отсутствии атомов во всех восьми вершинах и отсутствии атома в центре большого куба;

ε -фаза – соответствует стехиометрическому соотношению CuZn_3 с электронной концентрацией $7/4$, кристаллизуется в ГПУ структуре с почти теоретическим отношением $c/a = 1,63$ и двумя атомами на элементарную на ячейку.

Все названные промежуточные фазы представляют собой твердые растворы с довольно широкими областями растворимости, имеющие типично металлический тип связи.

Электронными соединениями называются группа металлических соединений, структурные закономерности которых определяются концентрацией валентных электронов. Электронные соединения не подчиняются правилу валентности и образуются металлами двух классов: 1) металлами группы меди и переходными металлами; 2) В-металлами II–V групп периодической системы.

При подсчете электронной концентрации количество валентных электронов для всех металлов, кроме переходных, принимается равным номеру группы периодической системы. Переходным металлам приписывается в различных соединениях различная валентность: чаще всего нуль, реже 1 или 2. Это связано с незаполненностью d -состояний и перекрыванием $(n-1)d$ и ns -энергетических уровней.

В качестве примеров конкретных электронных соединений можно привести следующие:

β -структура с электронной концентрацией $3/2$: AgMg, AgZn, AuCd, AuMg, Cu_3Al , Cu_5Sn , AuZn, NiAl, NiZn;

γ -структура с электронной концентрацией $21/13$: Ag_5Cd_8 , Ag_5Hg_8 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, $\text{Ni}_{31}\text{Pb}_8$;

ε -структура с электронной концентрацией $7/4$: AgCd_3 , Au_5Al_3 , Cu_3Si , Ni_3Sn .

Переходы одной кристаллической модификации электронных соединений в другую при повышении концентрации валентных электронов могут быть объяснены с помощью зонной теории металлов. Рассмотрим в качестве примера переход из α -фазы с ГЦК решеткой в β -фазу с ОЦК структурой. Как известно, в k -пространстве форма первой зоны Бриллюэна для ГЦК структуры является кубооктаэдром, а для ОЦК – ромбическим додекаэдром. При повышении электронной концентрации сфера Ферми увеличивается в размерах; при приближении к границе зоны Бриллюэна поверхность ее искажается, и в момент первого касания объем ее резко возрастает. Это приводит на диаграмме плотности состояний $N(E)$ к отклонению от параболического закона и в «момент касания» к появлению пика (рис. 3.73).

Дальнейшее увеличение электронной концентрации ведет к резкому падению кривой $N(E)$. Пикоток от первого касания для ГЦК решетки наблюдается при электронной концентрации 1,36, а для ОЦК структуры – при 1,48. Резкое уменьшение емкости

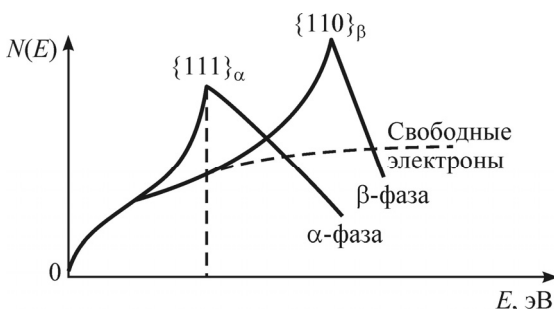


Рис. 3.73. Положение максимумов электронной плотности для фаз в системе Cu-Zn

кривой $N(E)$ после превышения концентрации 1,36 при дальнейшем увеличении содержания цинка приводит к потере стабильности ГЦК решетки и к появлению новой стабильной ОЦК структуры в районе второго пика при электронной концентрации 1,48. При этом суммарная энергия всех свободных электронов в последнем случае оказывается меньше для ОЦК структуры по сравнению с ГЦК структурой. В промежутке между пиками существует механическая смесь α - и β -фаз.

Аналогично объясняются дальнейшие переходы $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \epsilon$. Моменту соприкосновения поверхности сферы Ферми с границей зоны Бриллюэна для γ -латуни отвечает электронная концентрация

1,54 и 1,62 (для граней (330) и (441), соответственно), а для ϵ -латуни 1,75.

Во многих случаях β - и ϵ -фазы электронных соединений имеют ГПУ структуры.

Фазы внедрения. *Фазы внедрения* относятся к таким металлическим соединениям, которые определяются размерным фактором и образуются путем соединения в основном металлов переходных групп с водородом, углеродом или азотом (и частично с кислородом).

Характер структуры этих соединений определяется соотношением атомных радиусов металла (r_{Me}) и металлоида (r_{X}). Если это отношение $r_{\text{X}}/r_{\text{Me}} \leq 0,59$, то атомы металла образуют характерные для металлов кристаллические структуры (ГЦК, ОЦК, ГПУ), в пустоты которых внедряются атомы металлоидов. Иногда встречается простая гексагональная решетка с координационным числом 8 и с отношением осей c/a , близким к 1. При отношении размеров атомов больше 0,59 образуются соединения со сложными кристаллическими решетками, не отвечающими структурам фаз внедрения.

Фазы внедрения обладают кристаллическими решетками, отличными от решеток металлов их образующих. Это можно объяснить сильнейшим искажением кристаллической решетки металлов при заполнении соответствующих пустот атомами металлоидов, число которых сравнимо с числом атомов металла. Такое положение можно уподобить возникновению «внутреннего давления», создаваемого при образовании фаз внедрения. Под влиянием этого «давления» и происходит как бы полиморфная перестройка кристаллической решетки.

Я.С. Уманский высказал гипотезу, что по той же причине водород, углерод и азот в фазах внедрения находятся в *металлическом состоянии*. Такое утверждение подтверждается тем, что несмотря на значительное содержание металлоидов, фазы внедрения имеют характерные металлические свойства: обладают металлическим блеском и хорошей электропроводностью. В некоторых случаях их электропроводность превышает таковую чистых металлов, на базе которых они образовались (ZrN, TiN). Как и у всех металлов, с понижением температуры электросопротивление фаз внедрения понижается. По этой причине Я.С. Уманский предположил, что *углерод, водород и азот в фазах внедрения также отдают часть*

своих электронов в перекрывающиеся $(n-1)d$ и ns -полосы переходных металлов.

Такая модель позволяет объяснить широкие области гомогенности фаз внедрения, не присущие обычным химическим соединениям с преимущественно ионной связью (например, NaCl) или преимущественно ковалентной связью (например, SiC). Состав фаз внедрения иногда значительно отличается от предписываемых стехиометрическими формулами соединений. Все сказанное выше позволяет предложить гипотезу, что *фазы внедрения являются твердыми растворами углерода, азота и водорода в металлах, испытывавших полиморфные превращения.*

При принятии такой гипотезы отпадает необходимость искать специальные объяснения факту их переменного состава. Характерным примером образования таких широких областей гомогенности являются карбиды титана TiC.

Составы промежуточных фаз внедрения характеризуются обычно соотношениями, близкими MeX , Me_2X , Me_4X и MeX_2 . В фазах внедрения состава MeX металлические атомы образуют либо ГЦК решетку, либо простую гексагональную решетку. К примеру, в карбидах и нитридах Ti, Zr, Hf, V, Nb и Ta атомы металла образуют ГЦК решетку, а более мелкие атомы углерода или азота занимают октаэдрические пустоты, т.е. образуется структура, идентичная решетке NaCl, но с той лишь разницей, что не все позиции заполняются атомами. В карбиде вольфрама состава WC металлические атомы образуют простую гексагональную решетку.

В фазах внедрения, соответствующих формуле Me_4X (например, в нитриде железа Fe_4N), металлические атомы образуют ГЦК решетку, атомы азота находятся примерно в одной четверти октаэдрических пустот. В фазах состава Me_2X (например, в W_2C) атомы неметалла располагаются примерно в половине октаэдрических пустот ГПУ структуры металлических атомов.

При отношении $r_X/r_{Me} = 0,41 - 0,59$ атомы металлоида в фазах внедрения, в полном соответствии с правилом соотношения размеров, располагаются в октаэдрических пустотах. Если это отношение меньше 0,4, структура решетки становится неустойчивой, так как атомы металлоида не заполняют всего объема октаэдрических пустот. Однако положение может измениться, если вместо одного

атома в тех же октаэдрических пустотах расположатся два атома металлоида.

В гидриде циркония отношение $r_X/r_{Me} = 0,46/1,60 = 0,29$. При отношении $r_X/r_{Me} < 0,41$ решетка устойчива, если одиночные (а не парные) атомы разместить в тетраэдрических пустотах.

Все исследованные фазы внедрения с однотипными кристаллическими решетками за малым исключением образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов по типу замещения (например, NbC–TaC, NbC–TiC, NbC–ZrC, TaC–TiC, TaC–ZrC, TiC–VC). Исключение составляет система ZrC–VC. В этом случае карбиды Zr и V почти совершенно нерастворимы друг в друге, что объясняется неблагоприятным размерным фактором. Если сравнить атомные радиусы V и Zr в соответствующих двойных карбидах, то оказывается, что радиус Zr на 21 % больше, чем у V.

В двойных системах нитридов ZrN, NbN, TiN, VN, TaN во всех случаях, кроме системы ZrN–VN, также образуются непрерывные ряды твердых растворов замещения.

Фазы внедрения обладают очень высокими температурами плавления, которые в ряде случаев заметно превышают температуры плавления исходных металлов. Также очень высока (приближается к алмазу) твердость этих фаз.

Высокие значения твердости и температур плавления этих соединений заставили некоторых авторов считать, что связи «металл-металлоид» в фазах внедрения являются частично ковалентными.

При температурах вблизи абсолютного нуля почти все фазы внедрения обладают *сверхпроводимостью*.

3.4. Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах

3.4.1. Линейные феноменологические законы

При изучении теории различных физических явлений возможны два дополняющих друг друга подхода – молекулярно-кинетический и феноменологический. Феноменологические теории описывают явление в наиболее общем виде, устанавливая его основные закономерности без использования модельных представлений о строе-

нии вещества и молекулярно-кинетическом механизме явления. В этом главное достоинство феноменологических теорий.

Одной из важнейших феноменологических теорий является термодинамика. Первым исследованием, определившим в значительной степени содержание и форму последующих работ этого направления является открытие закона Фурье о пропорциональности теплового потока градиенту температуры. Этот закон впоследствии обобщен Фиком применительно к диффузии, где пропорциональность потока компонента системы градиенту концентрации имеет следующий вид:

$$J_i = -D_i \text{grad } C_i . \quad (3.8)$$

Кроме указанных соотношений, существует большое количество феноменологических законов, описывающих необратимые процессы в форме, приведенной выше (например, закон Ома о пропорциональности плотности электрического тока градиенту потенциала, закон о пропорциональности скорости химической реакции градиенту химического потенциала и др.).

Если два или более таких явления протекают одновременно, налагаясь друг на друга, то вызывают появление нового эффекта. Например, от наложения теплопроводности и электропроводности возникают: *термоэлектрические эффекты Томсона и Пельтье* (поглощение или выделение тепла по всей длине проводника или спаями металлов при прохождении электрического тока) и *термоэлектродвижущая сила*, возникающая, когда спаи поддерживаются при разной температуре.

Другим хорошо известным примером наложения эффектов являются *диффузия и теплопроводность*, вызывающие появление *термодиффузии, называемой эффектом Соре* (градиент температуры вызывает появление градиента концентрации) или *эффектом Дюфора* (градиент концентрации вызывает появление градиента температуры). Диффузионный потенциал представляет собой пример наложения диффузии и электропроводности. К этому же классу явлений относятся теплопроводность в одном направлении анизотропного кристалла, возникающая благодаря температурному градиенту в другом направлении, и обратный эффект.

Математически эти эффекты наложения описываются путем прибавления дополнительных членов в соответствующие феноме-

нологические соотношения типа (3.8). Например, для термодиффузии к правой части *закона Фика* прибавляется член, пропорциональный градиенту температуры. Следовательно, новый закон выражает, что *поток массы возникает и под действием градиента температуры (термодиффузия), и под действием градиента концентрации (обычная диффузия)*.

Все эти соотношения, кроме установления пропорциональности, определяют также соответствующие феноменологические коэффициенты термодиффузии, обычной диффузии и т.п. Все рассматриваемые закономерности являются феноменологическими в том смысле, что получены экспериментально, а не из единой теории необратимых процессов.

Исторически первой попыткой создания метода изучения *необратимых процессов* следует считать рассмотрение Томсоном термоэлектрического эффекта. Этот метод основан на применении классической термодинамики к части необратимого процесса. Успешность применения «псевдотермостатической» теории в большой степени зависит от удачного разбиения процесса на обратимую и необратимую части. Эти теории применены лишь к ограниченному числу сложных явлений, возникающих от наложения различных необратимых эффектов.

Теория Онзагера. Строгая макроскопическая термодинамика необратимых процессов построена на базе *теории Онзагера*, усовершенствованной в ряде последующих работ и основанной на некоторых общих положениях статистической физики. Применение принципов Онзагера к изучению различных физических и химических явлений стимулировало быстрое развитие термодинамики необратимых процессов и привело к ряду важных выводов.

Причинами необратимых явлений являются температурный градиент, градиенты концентрации, потенциала и пр. В термодинамике необратимых процессов все они носят название *сил* и обозначаются через X_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Вызываемые этими силами известные необратимые явления, как, например, *поток тепла, диффузионный поток, электрический ток* и пр., называются *потоками* и обозначаются через J_i ($i = 1, 2, \dots, n$).

В наиболее общем случае любая сила может вызвать любой поток. Это обстоятельство позволяет выразить необратимое явление в общем виде феноменологическим соотношением:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_{ik} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.9)$$

Оно устанавливает, что любой поток возникает под действием всех сил.

Коэффициенты L_{ik} называются феноменологическими коэффициентами; L_{ii} – коэффициентами обычной диффузии, теплопроводности, электропроводности и т.д. Коэффициенты L_{ik} при $i \neq k$ связаны с налагающимися явлениями (коэффициенты термодиффузий, Дюфора и т.д.).

Теорема Онзагера устанавливает, что при соответствующем выборе потоков J_i и сил X_k матрица феноменологических коэффициентов должна быть симметричной,

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (3.10)$$

Эти тождества, называемые *соотношениями взаимности Онзагера*, устанавливают связь между двумя налагающимися явлениями.

Выбор соответствующих потоков и сил проводится из основного уравнения термодинамики необратимых процессов, определяющего «скорость роста» или «возникновения» энтропии. Оно дает величину приращения энтропии в необратимом процессе за единицу времени:

$$\sigma = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial t} = \frac{1}{T} \sum_i J_i X_i, \quad (3.11)$$

где ΔS – отклонение энтропии от ее значения при равновесии.

Это выражение называется уравнением «возникновения энтропии». С его помощью определяются потоки и силы, входящие в уравнение (3.9). Потоки представляют собой производные по времени некоторых переменных α_i :

$$J_i = \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.12)$$

Силами являются следующие функции переменных:

$$X_i = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \alpha_i}, \quad (3.13)$$

где переменные α_i – изменение известных параметров состояния системы A_i (например, давления, температуры, концентрации) от их значений при равновесии A_i^0 ($\alpha_i = A_i - A_i^0$).

Подводя итог, можно сказать, что соотношения взаимности Онзагера (3.10) справедливы для коэффициентов феноменологических уравнений, если независимые потоки, являющиеся производными по времени параметров состояния, выражаются как линейные функции независимых «термодинамических сил», которые являются производными энтропии по соответствующим параметрам. Эти соотношения взаимности отражают на макроскопическом уровне инвариантность микроскопических уравнений движения относительно обращения времени.

Термодинамическая теория необратимых процессов любой сложности состоит в нахождении сопряженных потоков и сил из уравнения (3.11) путем определения $\partial(\Delta S)/\partial t$, а затем использования уравнения (3.9) и соотношений взаимности Онзагера (3.10) для нахождения феноменологических коэффициентов.

Развитие положений теории Онзагера рядом исследователей (Казимир, Мейкснер, Пригожин и др.) сделало соотношения взаимности справедливыми для широкого класса необратимых явлений и позволило построить согласованную феноменологическую теорию необратимых процессов. Позднейшие исследования показали также, что эта теория охватывает более широкую область явлений по сравнению с классической термодинамикой.

Основой соотношений Онзагера (3.10) является *принцип микроскопической обратимости*, утверждающий, что в условиях равновесия любой микроскопический (на молекулярном уровне) процесс и ему обратный в среднем протекают с одинаковыми скоростями. На математическом языке это означает, что механические уравнения движения отдельных частиц симметричны во времени, так что преобразование $t \rightarrow -t$ оставляет их неизменными. Этот результат основан на квантовой статистике и обладает очень большой общностью.

Онзагер получил соотношения взаимности, рассматривая флуктуации в системе, находящейся в равновесии, и сопоставляя эти флуктуации с макроскопическими потоками.

Скорость возникновения энтропии и изотермическая диффузия. Рассмотрим необратимый процесс в системе, исходное и конечное состояния которой являются равновесными. Изменение *энтропии* в этом случае определяется с помощью функций, описывающих равновесные состояния, а из второго закона термодинамики следует, что энтропия возрастет. Если с достаточной степенью точности на каждой стадии процесса определены локальные значения давления, объема, температуры, химического состава и т.д., то энтропия тоже определена, по крайней мере, для этой локальной области.

Локальные значения макроскопических параметров можно получить, если выделить малые области системы (содержащие большое число молекул) и допустить, что каждая на них достигает равновесия. Такой метод справедлив, если отклонения от равновесия малы, и для системы можно использовать основные выводы теории флуктуаций.

Второй закон термодинамики утверждает, что энтропия не уменьшается при естественных процессах. При обратимых изменениях, когда система получает из окружающей среды количество тепла δQ , энтропия ее возрастает на величину dS в соответствии с соотношением:

$$T dS = \delta Q = -T dS_c,$$

где dS_c – изменение энтропии окружающей среды.

В более общем случае для любого обратимого изменения, проходящего при наличии потоков вещества, энергии и т.д., имеем:

$$dS + dS_c = 0.$$

тогда как для необратимого изменения

$$dS + dS_c > 0.$$

Можно определить величину dS_H как «необратимую» энтропию или прирост энтропии в течение процесса:

$$dS_H = dS + dS_c.$$

Приращения dS и dS_c могут быть любого знака, но $dS_H \geq 0$.

Следовательно:

$$dS_H = dS - \frac{\delta Q}{T}.$$

Из первого закона термодинамики следует, что $\partial Q = dE + p dV$ и

$$dS_H = dS - \frac{dE + p dV}{T} = \frac{T dS - dE - p dV}{T}.$$

Так как $dG = dE + p dV - T dS$ при постоянных T, p , то

$$dS_H = -\frac{dG}{T},$$

а скорость возникновения энтропии в необратимом процессе

$$\sigma = \left(\frac{dS}{dt} \right)_H = -\frac{1}{T} \frac{dG}{dt}. \quad (3.14a)$$

Следовательно, скорость возникновения энтропии в естественном процессе при постоянных температуре и давлении пропорциональна скорости уменьшения свободной энергии. Это впервые показано де Донде при рассмотрении химических реакций. Доводы, на которых основано это уравнение, одинаково законны и для более сложных необратимых процессов, в частности для изотермической диффузии.

Так как химический потенциал вещества i

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_j},$$

где n_i — число молей вещества i , то

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i \frac{dn_i}{dt}.$$

Полученное соотношение определяет скорость возникновения энтропии через скорость изменения состава при необратимом процессе.

Рассмотрим одномерный случай диффузии компонента i вдоль оси x через элемент поперечного сечения A , нормального к этой оси. Обозначим через J_i поток компонента i в единицу времени на единицу поперечного сечения:

$$J_i = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt}.$$

Рассмотрим малый элемент системы объемом $A dx$ содержащийся между плоскостями x и $x + dx$ и обозначим химический потенциал вещества i в этих плоскостях через μ_i и $\mu_i + \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx$ соответственно. Тогда перенос n_i молей этого вещества между плоскостями увеличивает свободную энергию системы на величину

$$n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx.$$

Таким образом, скорость возрастания свободной энергии системы, возникающая благодаря переносу вещества i между двумя плоскостями (и не учитывающая в любом месте этой системы какие-либо другие процессы), получается из двух последних выражений в виде

$$\frac{dG}{dt} = J_i A \frac{d\mu_i}{dx} dx.$$

Применяя уравнение (3.10) и суммируя по всем переносимым веществам, получим для скорости возникновения энтропии в элементе объема благодаря процессу переноса

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_i J_i A \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx$$

или на единицу объема элемента

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_i J_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}.$$

В более общем случае для трехмерного пространства это выражение имеет вид

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_i J_i \text{grad} \mu_i. \quad (3.146)$$

Поскольку из (3.11) возникновение энтропии представляется как сумма произведений потоков и сил, то

$$X_i = -\text{grad} \mu_i. \quad (3.15)$$

т.е. термодинамическая сила диффузии пропорциональна градиенту химического потенциала, или

$$J_i = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \operatorname{grad} \mu_k . \quad (3.16)$$

Согласно классическому закону Фика выражение (3.8) определяет скорость диффузии, пропорциональной градиенту концентрации, причем коэффициентом пропорциональности является коэффициент диффузии. Известно, однако, что эта величина никоим образом не является постоянной. В связи с этим представляет значительный интерес, что Хартли из совершенно других соображений получил видоизмененный закон Фика, выраженный через градиент химического потенциала, и установил высокую степень постоянства (по отношению к изменению состава) коэффициента диффузии, определенного таким образом. Следует также отметить, что первые указания о том, что фактической силой, действующей на диффундирующий атом или ион в бинарном растворе, является отрицательный *градиент химического потенциала*, сделаны Эйнштейном при рассмотрении идеальных растворов.

3.4.2. Макроскопическое описание явления диффузии

Кинетику диффузионных процессов изучают, рассматривая твердое тело как сплошную среду, т.е. пренебрегая его атомной структурой. Основным уравнением, описывающим поведение этой среды, является *уравнение непрерывности*:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0, \quad (3.17)$$

где C – концентрация и $\mathbf{J}$ – поток вещества.

Основные дифференциальные уравнения диффузии предложены А. Фиком на основании обобщения уравнений теплопроводности. Последующее развитие физики твердого тела не внесло изменений в сформулированные им законы.

Феноменологические уравнения диффузии. В процессе отжига неоднородного однофазного сплава возникает поток вещества, стремящийся уменьшить градиент концентрации. В случае, если градиент концентрации i -го компонента направлен по оси x , поток этого компонента через единичную площадь в единицу времени вдоль оси x

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (3.18)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -го компонента (далее индекс i опускается).

Это уравнение называют *первым законом Фика*. Для трехмерной задачи *первое уравнение* Фика имеет вид:

$$\mathbf{J} = -D \nabla C. \quad (3.19)$$

Размерность потока в этом уравнении зависит от размерности концентрации. Размерность коэффициента диффузии $[D] = \text{м}^2/\text{с}$. Однако в большинстве монографий и справочников приводится $[D] = \text{см}^2/\text{с}$.

Совместное использование уравнений (3.17) и (3.18) дает *второе уравнение Фика*, описывающее изменение концентрации диффундирующего вещества в пространстве и во времени:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (3.20)$$

Второе уравнение диффузии для частных случаев.

Второе уравнение диффузии представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных. Для его решения необходимо сформулировать начальные и граничные условия, которым должна удовлетворять концентрация диффундирующего вещества. Для трехмерной задачи уравнение (3.16) принимает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C, \quad (3.21)$$

где $\nabla^2 = \text{divgrad}$ – оператор Лапласа.

В стационарном состоянии $\partial C / \partial t = 0$ и необходимо решить уравнение $D \nabla^2 C = 0$. В простейшем случае для одномерной задачи уравнение имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} &\text{прямоугольные координаты} - D \left(\partial^2 C / \partial x^2 \right) = 0; \\ &\text{цилиндрические координаты} - D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0; \\ &\text{сферические координаты} - D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

Решения для бесконечно тонкого слоя диффундирующего вещества. Если величина D не зависит от координат, то уравнение (3.20) принимает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (3.23)$$

Если некоторое количество α диффундирующего вещества (диффузанта) нанесено в виде бесконечно тонкого слоя h на торцевую поверхность образца, после чего система подвергается диффузионному отжигу в течение времени t , то решение уравнения (3.23), получаемое с помощью метода разделения переменных, имеет вид:

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (3.24)$$

где x – расстояние по нормали к исходному слою; $\alpha = C_0 h$ (C_0 – начальная концентрация диффузанта на поверхности). При этом предполагается, что начальное распределение диффузанта можно представить δ -функцией и в любой сколь угодно малый промежуток времени все диффундирующее вещество способно полностью раствориться в объеме. Полное количество растворенного вещества можно определить по формуле

$$\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) dx.$$

Если после диффузионного отжига образец секционировать на тонкие слои, параллельные исходной поверхности, то после измерения концентрации диффузанта в каждом слое, отвечающем некоторому значению x , можно построить график зависимости $\ln C$ от x^2 . Из уравнения (3.20) следует, что это – прямая линия, тангенс угла наклона которой равен $(4Dt)^{-1}$, откуда, зная t , можно определить D .

В этом методе определения D , как правило, в качестве диффузанта используют радиоактивные изотопы, значительно повышающие чувствительность определения концентрации. Кроме того, только с помощью метода «меченых атомов» можно определять коэффициенты *самодиффузии* в чистых металлах и диффузии ком-

понентов в сплавах (далее в тексте коэффициенты диффузии «меченых атомов» обозначаются D^*).

Основной вариант метода снятия слоев с использованием измерения интегральной радиоактивности оставшейся части образца развит в нашей стране. В этом методе, предложенном П.Л. Грузиным, интегральная радиоактивность $J(x_n, t)$ остатка на глубине x_n выражается как

$$J(x_n, t) = \int_{x_n}^{\infty} i(x, t) \exp[-\mu(x - x_n)] dx, \quad (3.25)$$

где $i(x, t)$ – удельная радиоактивность снятого слоя, пропорциональная концентрации диффузанта $C(x, t)$; μ – коэффициент поглощения излучения в веществе.

После преобразований из (3.25) получается

$$i(x_n, t) = \mu J_n - \frac{\partial J_n}{\partial x_n} = \frac{\text{const}}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^* t}\right). \quad (3.26)$$

С учетом используемого излучения формула упрощается, и D^* определяют вышеуказанным способом.

Верхний предел измеряемых коэффициентов диффузии соответствует величинам D^* под точкой плавления и составляет $(10^{-8} \div 10^{-6}) \text{ см}^2/\text{с}$. Если полагать, что различия в концентрациях при точном определении угла наклона прямой $\ln i(x, t)$ от x^2 должны составлять не менее одного порядка, то нижний предел измеряемого коэффициента диффузии можно оценить из соотношения $x^2/4D^* t \cong 2,3$ или $x \cong 3\sqrt{D^* t}$.

Если считать, что минимальные толщины слоев при секционировании образца, доступные современным методам и имеющие физический смысл, достигают более микрона, а времена лабораторных отжигов для не очень короткоживущих радиоактивных изотопов могут достигать нескольких тысяч часов, то нижний предел коэффициента самодиффузии

$$D^* \cong \frac{x^2}{9t} \cong \frac{10^{-10} \text{ см}^2}{10^4 \cdot 3600 \text{ с}} \approx 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Решение для полубесконечных твердых тел. Исходное распределение концентрации создается контактом двух веществ (полубесконечных тел). Граничные условия (рис. 3.74) имеют вид: $C(x, 0) = 0$ при $x < 0$ и $C(x, 0) = C_0$ при $x > 0$.

Представим себе, что область $x > 0$ содержит n участков толщиной $\Delta\alpha$. Каждый участок сначала содержит $C_0\Delta\alpha$ растворенного вещества, и если соседние участки свободны, то распределение концентрации после диффузионного отжига имеет вид (3.24). Действительное решение представляет собой суперпозицию распределений для каждого из участков. Если α_i – расстояние от $x = 0$ до центра i -го участка (рис. 3.74), то концентрация в точке x в момент времени t описывается уравнением

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \sum_{i=1}^n \Delta\alpha_i \exp\left[-\frac{(x - \alpha_i)^2}{4Dt}\right]. \quad (3.27)$$

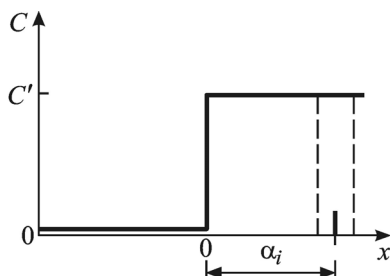


Рис. 3.74. Начальное распределение концентраций для случая полубесконечных твердых тел

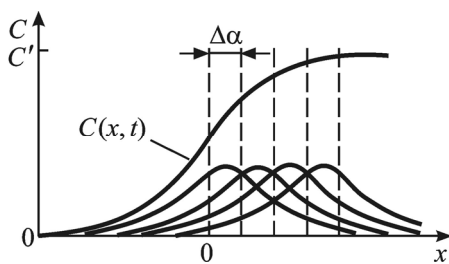


Рис. 3.75. Сумма экспонент, соответствующая решению для случая полубесконечных твердых тел

На рис. 3.75 показано, как сумма экспонент образует истинное распределение. В пределе при $n \rightarrow \infty$ $\Delta\alpha \rightarrow 0$ и сумма в уравнении (3.15) переходит в интеграл:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(x - \alpha)^2}{4Dt}\right] d\alpha. \quad (3.28)$$

Полагая $\frac{x - \alpha}{2\sqrt{Dt}} = \eta$, получим

$$\frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\eta^2) d\eta. \quad (3.29)$$

Поскольку функция, $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$, называемая *функцией ошибок* или *интегралом Гаусса*, табулирована, ее можно использовать для преобразования решения

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (3.30)$$

вид которого приведен на рис. 3.75.

Каждое значение C/C_0 в этом решении связано с определенным значением $z = x/2\sqrt{Dt}$. Плоскость с любой постоянной концентрацией (кроме $C = C_0/2$) удаляется от плоскости $x = 0$ со скоростью, пропорциональной $\sqrt{Dt}$. Плоскости $C = C_0/2$ соответствует $z = 0$, и она неподвижна.

Предположение о постоянстве D налагает ограничения на возможность использования решения этого типа для точного определения D . Решение с функцией ошибок применяют чаще всего в том случае, когда надо оценить количество вещества, находящегося в системе, для которой известно, что D изменяется вдоль диффузионной зоны (например, задача науглероживания или обезуглероживания стали). При этом для D получаются средние значения. В системе переменного химического состава, какой представляется диффузионная зона, D также обычно зависит от состава и для его определения необходимо применять *метод Больцмана–Матано*.

Решение Больцмана–Матано для коэффициента взаимной диффузии. Характерной особенностью *взаимной диффузии* является зависимость ее коэффициента $\tilde{D}$ от состава, т.е. от концентрации одного из компонентов бинарной системы. Это резко усложняет определение $\tilde{D}(C)$ из экспериментально получаемого концентрационного профиля (концентрационной кривой) в диффузионной

зоне. Такое нахождение фактически есть обратная задача решения уравнения диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.31)$$

при начальных условиях ($t = 0$): $C = C'$ при $x < 0$, $C = C''$ при $x > 0$ ($x = 0$ – начало координат принято в точке контакта исходной диффузионной пары); при граничных условиях: $C = C'$ при $x = -\infty$, $C = C''$ при $x = +\infty$.

Аналитическое решение для $C(x, t)$ при указанных начальных и граничных условиях известно. Однако для решения обратной задачи оно мало что дает, так как $\tilde{D}(C)$ входит в это выражение под знаком интеграла.

Обратную задачу общепринято решать методом Больцмана–Матано. Используется подстановка Больцмана $\lambda = x/\sqrt{t}$. Тогда уравнение диффузии в частных производных преобразуется в обыкновенное дифференциальное уравнение:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(\tilde{D} \frac{dC}{d\lambda} \right). \quad (3.32)$$

Из этого уравнения Матано формально получил соотношение $d\left(\tilde{D} \frac{dC}{d\lambda}\right) = -\frac{\lambda}{2} dC$, интегрирование которого от C' до C с учетом граничного условия $\left(\frac{dC}{d\lambda}\right)_{C'} = 0$ дает уравнение

$$\tilde{D}(C) \left(\frac{dC}{d\lambda} \right)_C = -\frac{1}{2} \int_{C'}^C \lambda dC. \quad (3.33)$$

Аналогичное равноправное решение можно получить интегрированием от C'' до C , т.е.

$$\tilde{D}(C) \left(\frac{dC}{d\lambda} \right)_C = -\frac{1}{2} \int_{C''}^C \lambda dC. \quad (3.34)$$

Значит, должно выполняться дополнительное условие

$$\int_{C'}^C \lambda dC = \int_{C''}^C \lambda dC \quad \text{или} \quad \int_{C'}^{C''} \lambda dC = 0. \quad (3.35)$$

Это условие выполняется только при специальном выборе начала отсчета по координатной оси λ . В исходной системе координат эта точка на оси обозначается через λ_M , и из уравнения (3.35) получаем для ее определения уравнение:

$$\int_{C'}^{C''} (\lambda - \lambda_M) dC = 0,$$

откуда
$$\lambda_M = \frac{1}{C'' - C'} \int_{C'}^{C''} \lambda dC, \quad (3.36)$$

и
$$\tilde{D}(C) = \frac{1}{2} \left(\frac{d\lambda}{dC} \right)_C \int_{C'}^C (\lambda - \lambda_M) dC \quad (3.37)$$

или, возвращаясь к исходным переменным, имеем

$$\tilde{D}(C) = \frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_C \int_{C'}^C (x_M - x) dC. \quad (3.38)$$

Поскольку опыт дает $C(x)$ при заданном времени отжига в виде экспериментальной кривой, то аналитическая аппроксимация $C(x)$ всегда является приближенной, и Матано предложил вычислять $\tilde{D}(C)$ графически. Производная определяется по наклону кривой в точке C , координату плоскости Матано x_M находят графически следующим образом (рис. 3.76): площадь под кривой $C(x)$ левее

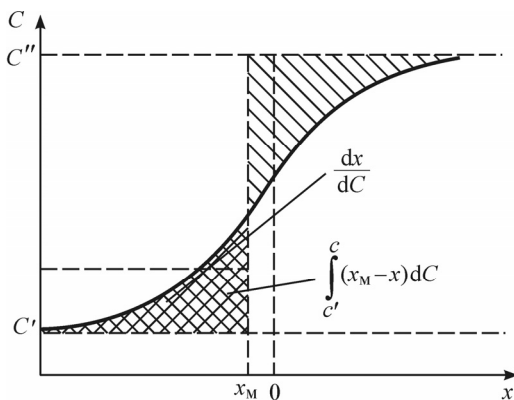


Рис. 3.76. Концентрационная кривая, используемая при расчете коэффициента взаимной диффузии по методу Больцмана–Матано

искомой координаты x_M должна быть равна площади над кривой $C(x)$ – правее. После нахождения x_M графически вычисляется интеграл от C' до C . Наиболее трудоемкая операция – это, конечно, определение производной с достаточной точностью.

Диффузия в однокомпонентных и бинарных системах. При рассмотрении уравнения диффузии (3.16) следует отметить, что члены L_{ii} соответствуют обычным коэффициентам диффузии, а недиагональные члены $L_{ik} (i \neq k)$ вводятся для учета возможных связей между различными диффузионными потоками и подчиняются соотношениям взаимности Онзагера (3.10). Их значение зависит от выбора плоскости, относительно которой измеряется J_i . Если измерение проводится относительно плоскости, через которую поток атомов всех имеющихся веществ равен нулю, и если механизм диффузии вакансионный, то, следовательно:

$$\sum_{i=1}^n J_i = 0. \quad (3.39)$$

Так как каждому атому, перемещающемуся из одной плоскости решетки в другую, соответствует вакансия, движущаяся во встречном направлении, выражение (3.39) справедливо для плоскости, фиксированной относительно решетки, как и требуется для сопоставления J_i данного выражением (3.39), с формулами типа (3.16).

Вместе с соотношениями Онзагера выражение (3.39) позволяет уменьшить число независимых коэффициентов L_{ik} . При подстановке уравнений типа (3.9) в (3.39), как следствие, получим

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n L_{ik} x_k = 0 \quad \begin{cases} \sum_{k=1}^n L_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \\ \sum_{i=1}^n L_{ik} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n). \end{cases} \quad (3.40)$$

Формулы (3.40) образуют $2n$ соотношений. Однако не все из них оказываются независимыми, потому что из обеих групп следует

$$\sum_{i, k=1}^n L_{ik} = 0.$$

С помощью одной из групп формул (3.36) можно исключить коэффициенты L_{in} ($i=1, 2, \dots, n$) из выражения (3.9). Это дает $(n-1)$ независимых соотношений:

$$J_i \sum L_{ik}(x_k - x_n) \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (3.41)$$

Теперь исключим коэффициенты L_{nk} ($k=1, 2, \dots, n$) из уравнения (3.9) с помощью нижней группы выражений (3.40). Тогда получим

$$J_n = - \sum_{i=1}^{n-1} J_i. \quad (3.42)$$

Это выражение показывает, что потоки не являются независимыми (3.35). После исключения $(2n-1)$ коэффициентов L_{in} и L_{ni}

остаются $n^2 - (2n-1) = (n-1)^2$ коэффициентов выражения (3.41).

На них соотношения (3.40) не накладывают никаких ограничений. В сочетании с выражением для скорости роста энтропии для n -компонентной системы имеется система из $(2n-1)$ соотношений,

из них $\frac{1}{2}(n-1)(n-2)$ независимых соотношений Онзангера, так что

$\frac{1}{2}n(n-1)$ коэффициентов оказываются независимыми.

Наиболее простым примером является диффузия в чистом металле (самодиффузия). С учетом потока атомов и потока вакансий это двухкомпонентная система:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}x_1 + L_{12}x_2, \\ J_2 &= L_{21}x_1 + L_{22}x_2, \end{aligned} \quad (3.43)$$

где J_1 – поток атомов; J_2 – поток вакансий; $J_1 = -J_2$. Из выражений (3.40) имеем

$$\begin{aligned} L_{11} + L_{12} &= 0, L_{21} + L_{22} = 0, \\ L_{11} + L_{21} &= 0, L_{12} + L_{22} = 0, \end{aligned}$$

так что из (3.41) и (3.42) получаем:

$$J_1 = -J_2 = L_{11}(X_1 - X_2) = -L_{12}(X_1 - X_2),$$

т.е. имеем один независимый коэффициент. Соотношения Онзагера очевидно, не имеют места, так как явление одиночное и эффекта наложения нет, а

$$\sigma = T^{-1}(J_1 X_1 + J_2 X_2) = T^{-1}J_1(X_1 - X_2).$$

В системе, содержащей атомы двух сортов, при постоянной температуре возникают три потока: J_1 и J_2 – атомов сорта 1 и 2 и J_3 – вакансий.

В соответствии с соотношением (3.9) имеем:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3, \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3. \end{aligned} \quad (3.44a)$$

Из (3.41) и (3.10) получаем:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}(X_1 - X_3) + L_{12}(X_2 - X_3), \\ J_2 &= L_{21}(X_1 - X_3) + L_{22}(X_2 - X_3), \\ J_3 &= -(J_1 + J_2). \end{aligned} \quad (3.44б)$$

В соответствии с вышесказанным это дает три независимых коэффициента и одно соотношение Онзагера $L_{12} = L_{21}$. При большем числе компонентов возрастает и число соотношений Онзагера.

3.4.3. Атомная теория диффузии в металлах

Существуют два основных метода развития теории диффузии:

- 1) *континуальный*, рассматривающий диффундирующее вещество (диффузانت) и вещество, в котором протекает диффузия (матрица), как непрерывную среду;
- 2) *атомистический*, в явном виде учитывающий то, что диффузانت и матрица состоят из атомов.

Из континуального описания вытекают многие полезные соотношения, такие, как общие термодинамические выражения, связывающие диффузионные потоки и термодинамические движущие силы. Возможности такого простого подхода ограничены, так как не учитывается движение атомов и кристаллическая структура матрицы.

В настоящем разделе обсуждается атомистический подход к проблеме диффузии. В этом подходе можно установить соотношения, связывающие макроскопические величины (такие, как диффузионные потоки) и атомные характеристики (например, частоты скачков атомов). Атомистический подход позволяет связать через атомные параметры различные макроскопические величины, что также невозможно при континуальном рассмотрении.

Механизмы диффузии в металлических кристаллах. Атомная теория диффузии, прежде всего, должна ответить на вопрос: каким образом данный (меченый) атом перемещается из одного места в другое? Из теории теплоемкости известно, что атомы в кристалле колеблются около положений равновесия. При повышении температуры эти колебания становятся настолько сильными, что атом может изменять свое положение. Такие элементарные скачки атомов вызывают диффузию в твердых телах.

В случае металлов механизмы диффузии можно описать на основании простейших представлений, учитывая, что упорядоченная кристаллическая структура ограничивает число возможных перемещений атома. Основное предположение, которое делается при описании диффузии, следующее: каждый диффундирующий атом совершает ряд скачков между равновесным положением в решетке.

В зависимости от типа элементарного скачка можно представить себе основные *механизмы диффузии*, включая: *обменные механизмы* путем прямого обмена атомов местами и кольцевой; *междуузельные механизмы* прямого перемещения атомов по междоузлиям, непрямого перемещения межузельной конфигурации и краудинный; *вакансионные механизмы*, включая простой вакансионный, дивакансионный и релаксационный; механизмы, включающие *протяженные дефекты*.

Здесь рассматриваются первые три типа механизмов (рис. 3.77), относящиеся к объемной диффузии в областях, характеризующихся правильной кристаллической структурой.

Обменные механизмы. При диффузии по механизму прямого обмена (рис. 3.77,*а*) два атома меняются своими местами.

Этот механизм для плотноупакованных структур маловероятен, так как связан с появлением больших искажений решетки. При кольцевом механизме N атомов одновременно меняются местами (рис. 3.77,*б*); при этом искажения значительно меньше, чем при

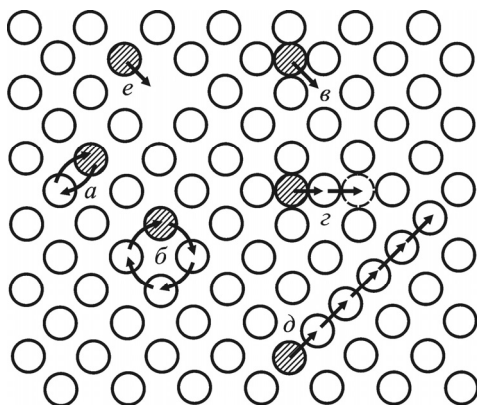


Рис. 3.77. Механизмы диффузии в кристаллах: *a* – прямого обмена местами; *б* – кольцевой; *в* – прямой междоузельный; *г* – непрямого перемещения междоузельной конфигурации; *д* – краудинонный; *е* – вакансионный

действовать механизмы энергетически более выгодные. В случае прямого междоузельного механизма атомы перемещаются непосредственно из одного междоузлия в другое (рис. 3.77, *в*). Реализация этого механизма наиболее вероятна в случае диффузии малых примесных атомов (водород, азот, углерод и т.п.) в металлах.

Протекание диффузии по механизму непрямого перемещения междоузельной конфигурации более вероятно, если междоузельный атом близок по величине к атомам решетки. Тогда междоузельный атом перемещается в направлении к нормальному узлу решетки, а атом, первоначально находившийся в этом узле, выталкивается в соседнее междоузлие (рис. 3.77, *г*). При совместном движении двух атомов перемещается междоузельная конфигурация, т.е. область, содержащая дополнительный атом. Наиболее общим типом движения междоузельной конфигурации является *коллинеарное* перемещение, при котором оба атома смещаются вдоль одного направления. Однако могут иметь место и неколлинеарные скачки, при которых атомы движутся под углом друг к другу. Описанная ситуация наиболее вероятна для материалов, находящихся в неравновесном состоянии (например, при облучении), при образовании пар Френкеля, т.е. равного количества вакансий и внедренных атомов, которые могут давать одновременные вклады в диффузию.

прямом обмене. Однако данный механизм тоже маловероятен, поскольку требует коллективного движения атомов. Единственным путем его реализации является циклический из шести перескоков механизм обмена атомов с вакансиями в бинарных упорядоченных сплавах.

Междоузельные механизмы. Если в кристалле имеются несовершенства типа междоузельных атомов («собственных» или примесных), то могут дей-

Обычно в металлах внедренный атом не находится в центре положения внедрения, а образует гантельную межузельную конфигурацию. В этом случае два межузельных атома занимают положения, симметричные относительно узла. Обычно в случае «собственных» межузельных атомов «расщепление» конфигурации происходит вдоль направления $\langle 100 \rangle$ в ГЦК и $\langle 110 \rangle$ в ОЦК решетках.

Третьим типом межузельной конфигурации является *краудион* (рис. 3.77,д), возникающий чаще всего при низких температурах в условиях облучения. В краудионе избыточный атом находится в плотноупакованном ряду атомов. Каждый атом этого ряда смещен на некоторое расстояние от равновесного положения в решетке. Краудионная конфигурация может перемещаться вдоль этого ряда. При более высоких температурах краудион превращается в *расщепленную гантельную конфигурацию*.

Вакансионные механизмы. В большинстве случаев диффузии в однокомпонентных кристаллах и в системах замещения наиболее вероятен вакансионный механизм. В состоянии теплового равновесия при любой температуре кристалл содержит определенное число вакантных узлов, достигающее 10^{-3} – 10^{-4} вблизи точки плавления. Эти вакансии открывают путь для наиболее легкого осуществления диффузии. Элементарным атомным скачком при этом служит перескок атома в ближайшую соседнюю вакансию (*NN* скачок от английского «nearest-neighbour», рис. 3.77,е). Кроме того, разновидностью этого скачка является перескок в следующую за соседней вакансию (*NNN* скачок от английского «next-nearest-neighbour»).

Атом мигрирует по кристаллу в результате ряда обменов местами с различными вакансиями. Кроме моновакансий, существуют скопления вакансий (см. п. 2.1): дивакансии, тривакансии и т.д., которые также могут вносить вклад в диффузию. Вклад дивакансий особенно заметен при высоких температурах и в случаях, когда величина энергии связи позволяет вакансиям объединяться в пары. Диффузия посредством тривакансий встречается еще реже. В разбавленных сплавах растворенный атом и вакансия также часто энергетически связаны. Образующиеся в результате пары (комплексы) «растворенный атом + вакансия» также могут давать вклад в диффузионные процессы.

Разновидностью вакансионного механизма является также *релаксационный механизм*. Основа этого механизма в том, что большая релаксация решетки вокруг вакансии приводит к исчезновению правильной структуры в этой области и к возникновению механизмов диффузии в результате нерегулярных смещений, аналогичных диффузии атомов в жидкости. В настоящее время этот механизм почти не рассматривается.

Связь параметров диффузии с характеристиками дефектов кристаллического строения. При любом механизме, реализация которого связана с наличием точечных дефектов, скорость диффузии пропорциональна их концентрации. В условиях термического равновесия концентрация дефектов n определяется множителем Больцмана (см. п. 2.1.2):

$$n = \exp\left(-\frac{G_f}{kT}\right), \quad (3.45)$$

где $G_f = H_f - TS_f$ свободная энергия Гиббса, необходимая для образования дефекта (H_f и S_f – энтальпия и энтропия образования дефекта). Отсюда

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right), \quad (3.46)$$

где $n_0 = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right)$ – расчетное значение n при бесконечно высокой температуре и $E_f = H_f$ – экспериментально измеряемая энергия образования дефекта.

При нахождении дефекта в определенном месте требуется энергия для того, чтобы атом совершил скачок из одного положения в другое. Поскольку область между указанными положениями не столь выгодна, как исходная и конечная точки скачка, то атом в этой области должен иметь большую энергию. Если представить зависимость потенциальной энергии от положения атома графически (рис. 3.78), то минимумы на кривой соответствуют равновесным положениям атома в узлах или междоузлиях; область с максимальной энергией называется *седловой точкой*.

Разность свободных энергий Гиббса кристалла при расположении атома в седловой точке и равновесной позиции обозначим G_m (рис. 3.78)

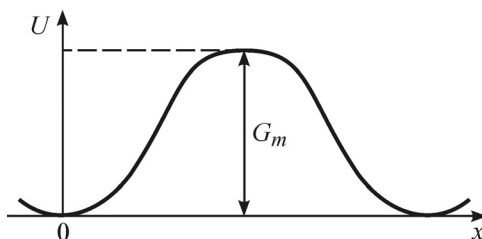


Рис. 3.78. Форма энергетического барьера при диффузионном скачке

В соответствии с теорией скоростей реакций частота w , с которой атом и, например, соседняя вакансия (при вакансионном механизме диффузии) обмениваются местами, дается выражением

$$w = w'_0 \exp\left(-\frac{G_m}{kT}\right), \quad (3.47)$$

где w'_0 – константа, а $G_m = H_m - TS_m$ (H_m и S_m – энтальпия и энтропия миграции дефекта). Таким образом,

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (3.48)$$

где $w_0 = w'_0 \exp\left(\frac{S_m}{kT}\right)$, $E_m = H_m$ – экспериментально измеряемая энергия миграции дефекта. Аналогичное соотношение можно записать и для механизма непрямого перемещения межузельной конфигурации, причем величина w в общем случае равна частоте скачка атома при условии, что имеется необходимый для такого механизма дефект.

Для обоих вышеуказанных механизмов частота скачков атома в данное соседнее положение

$$\Gamma = wn. \quad (3.49)$$

Если имеется z соседних положений, в каждое из которых атом может перескочить с частотой Γ , то общая частота скачков атома

$$v = \Gamma z \quad \text{или} \quad v = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.50)$$

где $v_0 = w_0 n_0 z$; $E_a = E_f + E_m$ – энергия активации диффузии (меченого атома).

Подобное соотношение справедливо и для самодиффузии по междоузлиям. В этом случае, однако, величина n равна доле времени нахождения данного атома в междоузлии. При диффузии примесей, атомы которых достаточно малы и всегда находятся в междоузлиях, значение n равно единице. Для таких атомов $E_f = 0$.

В условиях обмена атомов местами по кольцевому механизму не требуется дефектов. Поэтому $\Gamma = w$ и $E_f = 0$.

Структурные дефекты и ускорение диффузии. Диффузия является структурно чувствительным процессом. Механизм и скорость диффузии определяются дефектами кристаллического строения. Скорость перемещения атомов в кристалле существенно зависит от степени отклонения их расположения от идеального порядка. В этом смысле наличие точечных дефектов, определяющее нарушения однотипности узлов кристаллической решетки, играет главную роль в диффузионных процессах. Наряду с точечными дефектами в кристалле имеются дефекты более высокой мерности – дислокации, границы зерен, поверхности и др. Расположение атомов в них также отличается от идеально упорядоченного. Экспериментально установлено, что *дефекты решетки, создавая области разупорядоченного расположения атомов, ускоряют диффузию*. В связи с этим дефектные области кристаллов называются путями ускоренной диффузии.

Влияние неравновесных дефектов на диффузионные процессы. Термодинамически равновесная концентрация вакансий в кристалле соответствует минимальной свободной энергии кристалла. Неравновесные вакансии так же, как и дефекты другого типа, получающиеся в результате закалки, пластической деформации, фазовых превращений или облучения, повышают свободную энергию кристалла. Неравновесные дефекты стремятся уйти из кристалла, однако для осуществления этого процесса с заметной скоростью необходимы достаточные движущие силы и подвижность дефектов. То, что вакансии могут появляться и исчезать, означает, что для них не выполняется закон сохранения. Эта важная особенность вакансий позволяет определять их энергию миграции E_m^v .

Поскольку концентрация вакансий C_v непосредственно входит в выражение для коэффициента самодиффузии $D^* = C_v D_v$, где D_v – подвижность вакансий, определяемая выражением (3.48), то *пересыщение решетки вакансиями ускоряет диффузию при вакансионном механизме*. Исчезновение избыточных вакансий можно описать кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \tau_v^{-1}(C_v^0 - C_v), \quad (3.51)$$

где C_v^0 – равновесная концентрация вакансий; τ_v – время релаксации неравновесных вакансий, определяемое средним расстоянием $\langle L \rangle$ до стока и эффективностью стока A : $\tau_v = A \langle L^2 \rangle / D_v$, где D_v – коэффициент диффузии вакансий: $D_v = D_0^v \exp(-E_m^v/kT)$. Измеряя τ_v при разных температурах можно определить E_m^v . Оценки времени релаксации с помощью этого выражения показывают, что если стоки дислокационного типа являются недостаточно эффективными, или стоками являются поверхность или границы зерен, *избыточные вакансии оказывают заметное влияние на коэффициент диффузии*. Конкретную величину ускорения диффузионного процесса необходимо оценивать в связи с условиями получения неравновесных дефектов.

Диффузия по дислокациям. Ускорение диффузии по дислокациям экспериментально наблюдалось при изучении диффузионных процессов в результате превращений и под влиянием пластической деформации. Большинство фазовых превращений, связанных с изменением типа кристаллической решетки, и воздействие пластической деформации сопровождаются образованием повышенной плотности дислокаций, на несколько порядков превышающей значения, характерные для хорошо отожженного монокристалла. Одновременно создаются и избыточные вакансии, однако время их релаксации при высокой плотности дислокаций очень мало, и основную роль в ускорении диффузии играют дислокации.

Установлено, что коэффициент самодиффузии вдоль дислокаций на несколько порядков выше, чем в решетке; энергия активации

диффузии по дислокациям $E_d \approx (0,4 \div 0,7)E_a$; относительный вклад диффузии по дислокациям тем больше, чем ниже температура.

При описании диффузии вдоль дислокаций обычно используется модель, согласно которой дислокация представляется в виде узкой трубки диаметром в несколько векторов Бюргерса, обладающей повышенной диффузионной проницаемостью по сравнению с кристаллической решеткой. Предполагается, что механизм ускоренной диффузии является вакансионным. В ряде случаев для металлов с высокой энергией дефектов упаковки предполагается возможность реализации межузельного механизма.

Принципиальная трудность в изучении диффузии по дислокациям заключается в том, что измеряется не поток вещества вдоль дислокационной трубки, а суммарный диффузионный поток в веществе, содержащем такие трубки. Возникает задача разделения потоков. В этом случае при анализе результатов измерения применяются два подхода, в основе которых лежат представления о соотношении толщины диффузионной зоны вокруг дислокации l , образующейся вследствие «отсоса» диффундирующего вещества из дислокационной трубки в объем, и расстояния между одиночными дислокациями d .

Если ввести параметр $\lambda = (l/d)^2$, то можно рассмотреть два предельных случая, когда имеется перекрытие диффузионных зон ($\lambda \gg 1$) и когда оно отсутствует ($\lambda \ll 1$). В первом случае (приближение Харта) *эффективный коэффициент диффузии*

$$D_{эфф} = D_d f + D_l (1 - f), \quad (3.52)$$

где D_l – коэффициент диффузии по объему кристаллической решетки; f – доля времени, которую атом проводит внутри дислокационной трубки ($f \ll 1$), оцениваемая для самодиффузии как доля мест в соответствующих областях.

Во втором случае (приближение Смолуховского) рассматриваются два диффузионных потока – вдоль и перпендикулярно («отсос» в объем) дислокационной трубке диаметром $2a$ (рис. 3.79).

Если $C(x, y, t)$ – концентрация в объеме, а $C'(y, t)$ – в дислокационной трубке, то соответствующие дифференциальные уравнения диффузии имеют вид:

$$\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial x^2}, \quad |x| > a;$$

$$\frac{\partial C'(y, t)}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 C(y, t)}{\partial y^2} + \frac{D_l}{a} \frac{\partial C(x, y, t)}{\partial x} \Big|_{x=a}, \quad |x| < a. \quad (3.53)$$

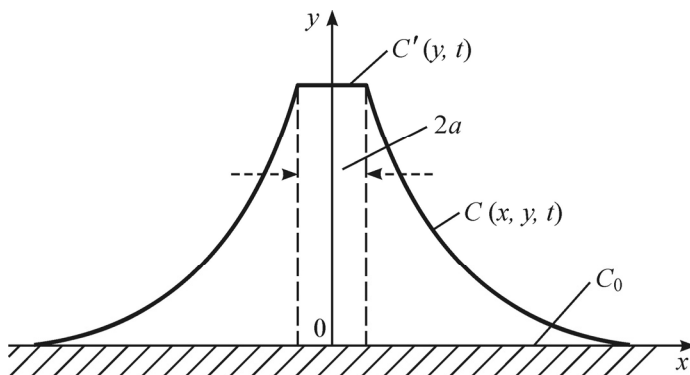


Рис. 3.79. Распределение концентрации диффузанта в модели зернограничной диффузии Фишера

Первый член второго уравнения описывает поток вдоль трубки, второй – боковой поток в объеме. Это приближение является аналогичным методу Фишера для граничной диффузии, решение системы (3.53) для которого приведено в следующем разделе.

Зернограничная диффузия.

Многочисленные экспериментальные измерения показывают, что измельчение зерна приводит к ускорению диффузии. При этом линейная зависимость между $\ln D^*$ и $1/T$, если $T < (0,6 \div 0,7) T_{пл}$, нарушается (рис. 3.80).

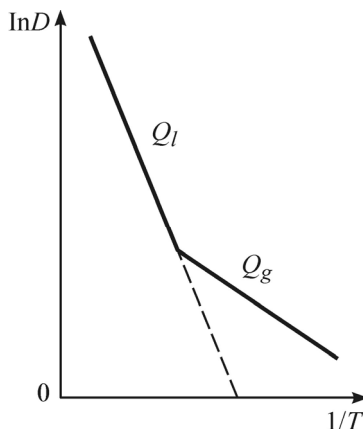


Рис. 3.80. Температурные зависимости коэффициентов объемной (E_v) и зернограничной диффузии (E_g)

Принято считать, что такое отклонение связано со вкладом зернограничной диффузии, при этом коэффициент граничной диффузии $D_g > D_l$, а $E_g < E_l$. Для разделения экспериментально наблюдаемых потоков по объему и по границе необходимо математическое описание, правильно передающее физическое содержание процесса: опережающую диффузию по границе и дополнительный «отсос» диффундирующего вещества в объем. Такое описание, позволяющее рассчитать коэффициенты граничной диффузии D_g , дано Фишером. Модель Фишера аналогична схеме на рис. 3.79 для диффузии по дислокационной трубке.

В этой модели граница представляется в виде однородной изотропной пластины шириной $2a$, расположенной перпендикулярно к поверхности между двумя полубесконечными зернами. Предполагается, что $D_g \gg D_l$ и оба коэффициента не зависят от концентрации диффундирующего вещества; концентрация на поверхности C_0 постоянна. Пренебрегается вертикальной (по оси y) составляющей объемной диффузии и считается, что объемный поток направлен к пластине по оси x . Таким образом, диффундирующее вещество не может попасть в объем, минуя границу. С учетом этих допущений дифференциальные уравнения баланса вещества и в объеме, и в границе имеют вид (3.53). Используя условие непрерывности концентрации на границе и граничные условия, соответствующие постоянным значениям концентраций в различных сечениях по x и y , можно провести численное интегрирование уравнений (3.53) и получить решения для $C(x, y, t)$ и $C(y, t)$:

$$\begin{aligned} C(x, y, t) &= C_0 \exp \left[-(4D_l/\pi t)^{1/4} y / (2aD_g)^{1/2} \right] \operatorname{erf} C(x/2, \sqrt{D_l t}), \\ C'(y, t) &= C_0 \exp \left[-(4D_l/\pi t)^{1/4} y / (2aD_g)^{1/2} \right]. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Анализ решения показывает, что признаком граничной диффузии является линейная зависимость $\ln C$ от y , а не от y^2 , как при объемной диффузии, и обратно пропорциональная $\sqrt[4]{t}$, а не $\sqrt{t}$. Тангенс угла α наклона прямой $\ln C$ от y равен

$$\operatorname{tg} \alpha = -(4D_l/\pi t)^{1/4} (2aD_g)^{-1/2}. \quad (3.55)$$

Следовательно, при наличии экспериментальных концентрационных кривых можно определить D_l по зависимости $\ln C$ от y^2 (3.20), а затем, найдя $\operatorname{tg} \alpha$ по прямой $\ln C$ от y , определить D_g

$$aD_g = (\operatorname{tg}^2 \alpha)^{-1} (D_l / \pi t)^{1/2}. \quad (3.56)$$

Трудность использования полученного решения заключается в том, что оно позволяет определить только произведение aD_g . Относительно численного значения ширины границы a мнения исследователей расходятся (от 0,5 до 10^3 нм). «Кристаллографическую» ширину границы, т.е. область, в которой осуществляется переход от участка решетки с одной ориентировкой к участку с другой ориентировкой, определяют в несколько межатомных расстояний, а «диффузионную» ширину границы или область, в которой наблюдается ускоренная диффузия, увеличена до микрометров. Основные результаты исследования зернограницной диффузии в поликристаллах сводятся к следующему:

1) коэффициент зернограницной диффузии намного больше объемной. Отношение D_g/D_l колеблется в пределах $10^3 \div 10^5$ в зависимости от температуры;

2) энергия активация зернограницной диффузии заметно меньше энергии активации объемной. Отношение E_g/E_l колеблется в пределах $0,35 \div 0,7$. Вопрос о механизме граничной диффузии остается наименее ясным. В большинстве работ предполагается возможность реализации вакансионного механизма в соответствии с трактовкой С. Д. Герцрикена, полагающего, что при высокой концентрации вакансий в протяженных структурных дефектах можно не учитывать значение E_f^v .

Поверхностная диффузия. Ускоренная диффузия вдоль внешней поверхности металлов непосредственно связана со структурой поверхности. Поверхность обычно состоит из террас, являющихся участками атомных плоскостей с малыми индексами и разделенных друг от друга ступеньками атомной высоты, вдоль которых имеются изломы. На поверхности кристалла, находящегося в равновесии с газовой фазой, имеются адсорбированные атомы (*адатомы*, а также *адвакансии*); которые могут образовываться попар-

но в узлах террас, а также на ступеньках или изломах. Плотность адатомов определяется соотношением

$$n_a = n_0 \exp(-E_f^a / kT), \quad (3.57)$$

где E_f^a – энергия образования адатома, т.е. энергия, необходимая для перевода атома из положения у основания ступеньки в положение адсорбции на атомно-гладком участке поверхности.

За время жизни τ_a в состоянии адсорбции на поверхности атом проходит путь $l_a \approx \sqrt{D_a \tau_a}$, где D_a – коэффициент диффузии адсорбированных атомов. Оценки показывают, что l_a значительно больше среднего расстояния между изломами и, следовательно, ступень с изломом можно рассматривать как непрерывный сток или источник адатомов.

Коэффициент *поверхностной диффузии* D_s так же, как и объемной, выражается в виде произведения D_a на равновесную концентрацию перемещающихся дефектов (адатомов, адвакансий):

$$D_s = n_a D_a = n_0 P_a v_a \lambda_a^2 \exp[-(E_f^a + E_m^a) / kT], \quad (3.58)$$

где n_0 – концентрация источников дефектов (ступенек); P_a – число сортов скачков, которые может совершить дефект на поверхности; v_a – частота скачков; λ_a – длина скачков; E_m^a – энергия миграции адатома, величину которой можно оценить, зная число ближайших соседей на поверхности определенной плоскости кристалла и энергию одной связи. Для плоскости (111), например поверхности ГЦК кристалла, $E_m^a \approx L_s / 20$, где L_s – теплота сублимаций.

Таким образом, адатомы на поверхности очень подвижны. Образуя, говоря, адатомы катятся по поверхности как шарики, смещаясь в элементарном акте на расстояние, во много раз превышающее межатомное. Такой способ передвижения получил название механизма «перекати-поле» («rolling stone»). По-видимому, этот механизм предпочтительнее вакансионного или межузельного.

При миграции примесных атомов вдоль поверхности кристалла перемещение по механизму «перекати-поле» затруднено, если имеется большая энергия взаимодействия между атомом примеси и

поверхностью (*теплота адсорбции*). В этом случае ускоренная диффузия адатомов идет по механизму *твердофазного растекания* примеси по поверхности до образования монокристаллического слоя.

Поверхностная диффузия идет путем индивидуальных скачков только при очень низких температурах ($T < 0,15 T_{пл}$). При более высоких температурах предлагаются более сложные механизмы, преимущественно коллективные, рассматриваемые в экспериментах по компьютерному моделированию.

Благодаря перемещению атомов изменяется рельеф поверхности. Движущая сила процесса в данном случае – стремление системы уменьшить поверхностную свободную энергию. Перенос происходит под влиянием градиента химического потенциала атомов, зависящего от поверхностного натяжения и кривизны поверхности. Если макроскопическая «негладкость» является единственным признаком, определяющим отклонение поверхности от термодинамического равновесия, диффузионный поток атомов приводит к сглаживанию рельефа. Однако если на поверхность выходит межзеренная граница или дислокация, то термодинамически более выгодно усиление рельефа, в результате чего развиваются межзеренные канавки или дислокационные ямки термического травления.

Диффузия как процесс случайных блужданий. Атом может совершить ряд последовательных скачков в объеме кристалла по одному из механизмов, описанных выше. Если скачки осуществляются хаотично, без выделения какого-либо преимущественного направления, то атом совершает *случайные блуждания*. Диффузия в кристалле является примером упрощенного процесса случайных блужданий, поскольку правильное строение кристаллической решетки обуславливает возможность осуществления скачков атомов определенной длины и в некоторых дискретных направлениях.

Первый закон Фика и температурная зависимость коэффициентов диффузии. На основании теории случайных блужданий можно вычислить поток атомов между двумя соседними атомными плоскостями. Такой расчет непосредственно приводит к первому закону Фика и дает простое выражение для коэффициента диффузии через атомные характеристики.

Основные результаты теории наиболее просто получаются на примере диффузии в простой кубической решетке с градиентом вдоль оси x (направление $[100]$). Рассмотрим две соседние плоско-

сти [100], перпендикулярные к оси x , и вычислим поток атомов между этими плоскостями (рис. 3.81).

Первая плоскость (П1) содержит n_1 атомов диффундирующего вещества на единицу площади, вторая (П2) – n_2 . Если Γ_{12} – частота скачков атомов из П1 в соседнее положение в П2, то число атомов, переходящих в единицу времени с единицы площади П1 на П2, равно $j_{12} = n_1 \Gamma_{12}$. Аналогично поток $j_{21} = n_2 \Gamma_{21}$, где Γ_{21} – частота скачков атомов, переходящих из П2 в П1. Между рассматриваемыми плоскостями результирующий поток атомов

$$J = j_{12} - j_{21} = n_1 \Gamma_{12} - n_2 \Gamma_{21}. \quad (3.59)$$

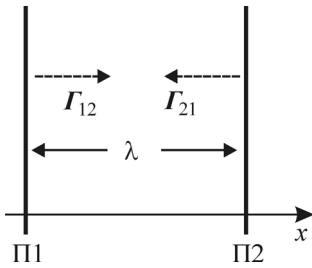


Рис. 3.81. Схема скачков из соседних плоскостей решетки, перпендикулярных к оси x

В простейшем случае частоты скачков не зависят от их направления. Поэтому

$$J = (n_1 - n_2) \Gamma_0, \quad (3.60)$$

где $\Gamma_0 = \Gamma_{12} = \Gamma_{21}$.

Концентрации атомов в плоскостях n связаны с объемными концентрациями C соотношением $n = \lambda C$, где λ – расстояние между соседними плоскостями. Разность концентраций можно выразить через λ и градиент концентрации:

$$n_1 - n_2 = -\lambda \frac{\partial n}{\partial x} = -\lambda^2 \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (3.61)$$

Объединяя (3.61) с выражением (3.60), получаем

$$J = -\lambda^2 \Gamma_0 \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (3.62)$$

В кубической решетке скачки во все ближайшие соседние положения равновероятны. Поэтому полная частота скачков дается выражением:

$$\nu = \Gamma_0 z, \quad (3.63)$$

где z – число ближайших соседних позиций для данного атома. В общем случае $\Gamma_0 = \gamma \nu$, где γ – геометрическая характеристика структуры, связанная также с механизмом диффузии. В этом случае выражение (3.62) принимает вид

$$J = -\gamma \lambda^2 v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.64)$$

и имеет форму первого закона Фика, из которой для коэффициента диффузии меченого атома

$$D^* = \gamma \lambda^2 v. \quad (3.65)$$

Используя выражение (3.50), получаем температурную зависимость коэффициентов диффузии:

$$D^* = D_0 \exp(-E_a / kT), \quad (3.66)$$

где $D_0 = \gamma \lambda^2 v_0$ – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации диффузии. Исходя из анализа температурной зависимости v можно в качестве примера использования зависимости (3.66) получить для механизмов диффузии:

$$\text{для вакансионного} \quad -D^* = \lambda^2 v'_0 \exp\left(\frac{S_f^v + S_m^v}{k}\right) \exp\left(\frac{H_f^v + H_m^v}{kT}\right),$$

$$\text{для межузельного} \quad -D^* = \gamma \lambda^2 v'_0 \exp(S_m^i / k) \exp(-H_m^i / kT).$$

Второй закон Фика. Уравнение Эйнштейна. Кинетические выражения для коэффициента диффузии можно получить, используя функцию распределения $W(X, \tau)$, выражающую вероятность того, что атом, находившийся в момент времени t в точке x , окажется в момент времени $t + \tau$ в точке $x + X$. $W(X, \tau)$ предполагается независимой от x и t . Функция $C(X, t + \tau)$ задает концентрацию диффундирующего вещества и ее можно выразить через $W(X, \tau)$ и через концентрацию $C(x - X, t)$ в предшествующей момент времени t следующим образом:

$$C(x, t + \tau) = \sum_X C(x - X, t) W(X, \tau). \quad (3.67)$$

Скорость изменения концентрации можно найти, разлагая в ряд $C(x, t + \tau)$ и $C(x - X, t)$ около $X = 0$ и $\tau = 0$:

$$C(x, t) + \tau \frac{\partial C}{\partial \tau} + \dots = \sum_X \left\{ C(x, t) - X \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{X^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dots \right\} W(X, \tau). \quad (3.68)$$

В момент τ каждый атом должен находиться в некотором положении X , так, что по определению, сумма вероятностей $W(X, \tau)$ по всем X равняется единице: $\sum_X W(X, \tau) = 1$. Поэтому

$$\sum_X X^m W(X, \tau) = \langle X^m \rangle.$$

Здесь знак $\langle \rangle$ обозначает среднее по большому числу атомов. В частности, $\langle X^2 \rangle$ есть средний квадрат перемещения атома в момент τ . В пределе при $\tau \rightarrow 0$ члены более высокого порядка в левой части выражения (3.68) пренебрежимо малы. В силу специфики диффузионных процессов с уменьшением τ функция $W(X, \tau)$ все в большей степени локализуется в точке $X = 0$. Поэтому при достаточно малых τ члены более высокого порядка и в правой части выражения (3.68) становятся пренебрежимо малыми. Кроме того, при случайных блужданиях в чистом виде $\langle X \rangle = 0$ и из (3.68) получаем

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial C^2}{\partial x^2}. \quad (3.69)$$

Это уравнение имеет форму второго закона Фика (3.19) с величиной $\langle X^2 \rangle / 2\tau$, стоящей вместо коэффициента диффузии D^* . Отсюда получаем основное соотношение Эйнштейна в виде

$$D^* = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau}. \quad (3.70)$$

Корреляционные эффекты. При рассмотрении диффузионных случайных блужданий предполагалось, что вероятности атомных скачков не зависят от направлений предшествовавших перемещений. Однако в реальных кристаллах такая зависимость часто имеет место. Поэтому последовательные скачки атомов связаны (коррелируют) друг с другом и атом совершает не случайные, а коррелированные блуждания. При возникновении корреляционных эффектов соотношения для D^* следует скорректировать путем введения *корреляционного множителя*. Детально вычислить корреляционный множитель весьма сложно. Однако во многих случаях корре-

ляционным эффектам можно дать простое физическое толкование. Если атом совершает сначала скачок вперед, а затем коррелированный обратный скачок в свое первоначальное положение, то эти скачки не дают вклада в хаотичную диффузию, так как взаимно компенсируются. Поэтому эффективная частота случайного скачка $v_{\text{эфф}}$ уменьшается на величину *корреляционного множителя* f :

$$v_{\text{эфф}} = f v. \quad (3.71)$$

Таким образом, корреляционный множитель равен доле скачков, вносящих эффективный вклад в хаотичную диффузию. Реальный коэффициент диффузии меченого атома D_p^* , определяемый экспериментально, должен в этом случае также отличаться от случайного $D_{\text{сл}}^*$ на величину f при условии, что атом совершает то же число скачков в единицу времени:

$$D_p^* = f D_{\text{сл}}^*. \quad (3.72)$$

Если одномерная диффузия происходит в направлении оси x , то в пределе при малых τ из (3.66) имеем

$$f = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\langle X^2 \rangle_p}{\langle X^2 \rangle_{\text{сл}}}. \quad (3.73)$$

Задача сводится к вычислению соответствующих сумм и зависит от геометрии кристаллической решетки и механизма диффузии.

В модели случайных блужданий все скачки эффективны, т.е. приводят к диффузионному смещению атома. Однако уже при диффузии по вакансионному механизму вероятность повторного обмена атома со своей же вакансией больше вероятности любого другого скачка, поскольку шансов, что среди z соседей имеются сразу две вакансии ничтожно мало. Поэтому направление повторного обмена атома со своей вакансией не случайно, и он осуществляется в направлении, противоположном первому с вероятностью, большей, чем при случайном процессе. Так как движение вакансии случайное, вероятность ее любого скачка примерно $1/z$, и, в первом приближении, вероятность того, что атом, дважды поменявшись местами с вакансией, возвратится на прежнее место, дает значение:

$$f \approx (1 - 1/z)^2 \approx 1 - 2/z. \quad (3.74)$$

Как видно из приведенных в табл. 3.17 значений, результаты такой приближенной оценки f вполне удовлетворительны.

При условии справедливости выражения (3.71) необходимо ввести поправку в (3.65):

$$D^* = f\gamma\lambda^2\nu. \quad (3.75)$$

Таблица 3.17

Значения f для вакансионного механизма

Тип структуры	z	Вычисленное значение f	
		по (3.73)	по (3.74)
Двумерная квадратичная	4	0,46694	0,50
Алмаз	4	0,5000	0,50
Простая кубическая	6	0,65311	0,67
ОЦК	8	0,72722	0,75
ГЦК, ГПУ	12	0,78146	0,83

Величина f существенно зависит от механизма диффузии. Если для осуществления элементарного атомного скачка требуется присутствие дефекта решетки в соседнем положении (например, при вакансионном механизме и механизме непрямого перемещения межузельной конфигурации), то всегда проявляются корреляционные эффекты. В то же время при диффузии по механизму прямого обмена атомов местами или кольцевому механизму в однокомпонентном кубическом кристалле корреляция между последовательными скачками отсутствует ($f \approx 1$).

При диффузии атомов по механизму прямого перемещения по междоузлиям корреляция также отсутствует. Каждый скачок является случайным, поскольку локальная симметрия не зависит от направления предыдущего скачка. Однако при большой концентрации межузельных атомов решетка из междоузлий представляет собой по существу подрешетку с большим числом вакансий, и здесь могут возникать почти такие же корреляционные эффекты, как и при диффузии по вакансионному механизму. Корреляционные эффекты при гантельном механизме сходны с эффектами в условиях механизма непрямого перемещения межузельной конфигурации.

При краудсионном механизме дефект совершает одномерные случайные блуждания, и вероятность того, что он вернется в свое первоначальное положение, близка к единице, если промежуток времени достаточно велик. Это приводит к сильной корреляции между направлениями последовательных скачков ($f \approx 0$).

При дивакансионном механизме диффузии корреляционные эффекты возникают по причинам, сходным с теми, которые действуют в условиях реализации простого вакансионного механизма. Однако величина корреляционного множителя при дивакансионном механизме обычно меньше и составляет, например, для плотноупакованной решетки 0,47.

Все рассматриваемые выше эффекты относятся к самодиффузии. Проблема в значительной степени усложняется при рассмотрении *примесной диффузии*, для которой нельзя даже качественно обсуждать вопрос без учета эффектов корреляции.

Физически ясно, что при большой энергии связи между вакансией и атомом примеси частота, с которой они обмениваются местами, сильно возрастает по сравнению с частотой обмена вакансии с атомом растворителя. В этом случае вероятность вакансии поменяться местами в разбавленном растворе с одним и тем же примесным атомом очень велика, и примесный атом фактически стоит на месте и сдвинется только после того, как вакансия поменяется местами с атомом растворителя. Поэтому среднеквадратичное смещение примесного атома сильно уменьшается по сравнению с рассчитанным в модели случайных блужданий.

Фактическая скорость переноса атома примеси и корреляционный множитель для примесной диффузии должны определяться через различные частоты скачков, характеризующие обмен местами между вакансией и атомами растворителя и примеси. Если считать раствор разбавленным и учитывать скачки только в первую координационную сферу, то для плотноупакованной решетки следует рассматривать пять различных частот обмена вакансии:

- 1) с атомом растворителя, не являющимся ближайшим соседом атома примеси;
- 2) с атомом растворителя – соседом атома примеси (вакансия до и после скачка остается соседом атома примеси);
- 3) с атомом растворителя при уходе вакансии от атома примеси;

4) с атомом растворителя, когда вакансии после скачка становятся соседом атома примеси;

5) с атомом примеси.

Таким образом, корреляционный множитель позволяет судить о механизме диффузии и относительных частотах перескоков. К сожалению, его нельзя найти непосредственно из диффузионных экспериментов, а только из зависимости коэффициентов самодиффузии растворителя от концентрации примеси или из измерения изотопного эффекта.

Изотопный эффект и влияние гидростатического давления. Изотопный эффект возникает как следствие разной скорости перемещения двух изотопов с массами m_α и m_β одного и того же элемента. Так как частота колебаний в общем случае зависит от массы, можно предположить, что коэффициенты диффузии изотопов D_α^* и D_β^* , определяемые выражением (3.75), различны из-за различий в частотах скачков ν_α и ν_β и, в общем случае, корреляционных

множителей. В предположении, что $\frac{\nu_\alpha}{\nu_\beta} = \left(\frac{m_\alpha}{m_\beta}\right)^{1/2}$, $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ и

$\frac{\Delta f}{f} \ll 1$, изменение массы изотопа влияет только на частоту его

скачков и энергии миграции обоих изотопов одинаковы, вводится понятие величины *изотопного эффекта* E , определяемого соотношением

$$E = \frac{(D_\alpha^* / D_\beta^*) - 1}{(m_\beta / m_\alpha)^{1/2} - 1} = f \Delta K, \quad (3.76)$$

где ΔK – доля общей трансляционной кинетической энергии, которую переносит перескакивающий через седловую точку атом; $0 < \Delta K \leq 1$. Поскольку массы изотопов m_α и m_β обычно различа-

ются не очень сильно, измерить различия в D_α^* и D_β^* очень трудно.

Если известен корреляционный множитель f (например, для самодиффузии по вакансионному механизму, табл. 3.17), можно из величины изотопного эффекта оценить значение ΔK (табл. 3.18).

Таблица 3.18

Изотопный эффект для самодиффузии

Элемент	Структура	Изотопы	$E_{\text{эсп}}$	ΔK	$\Delta V^*/\Omega$
Серебро	ГЦК	$\text{Ag}^{105}, \text{Ag}^{111}$	0,67	$0,86 \pm 0,05$	0,89
γ -железо	ГЦК	$\text{Fe}^{55}, \text{Fe}^{59}$	0,58	$0,74 \pm 0,08$	0,77
Натрий	ОЦК	$\text{Na}^{22}, \text{Na}^{24}$	0,36	$0,5 \pm 0,04$	0,52

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 3.18, оценивались с помощью известных значений f по формуле (3.66). Для примесной диффузии такой путь неприемлем, так как корреляционный множитель в большинстве случаев неизвестен. Поскольку величина f зависит только от механизма диффузии, наиболее рационально находить f из (3.66) с целью выявления наиболее вероятных механизмов диффузии.

Для независимого определения величины ΔK в первом приближении предложено эмпирическое соотношение вида $\Delta K \approx \Delta V^*/\Omega$, где ΔV^* – активационный объем диффузии; Ω – атомный объем. Как видно из табл. 3.18, совпадение величин ΔK , рассчитанных из этого соотношения и из изотопного эффекта, вполне приемлемо. При этом величину активационного объема можно определить из экспериментов по влиянию гидростатического давления (всестороннего сжатия) на диффузию. Использование гидростатических давлений в диффузионных экспериментах имеет и прямое значение для анализа механизмов диффузионных процессов. Как следует из (3.50) и (3.75),

$$D^* = D'_0 \exp(-G_f/kT) \exp(-G_m/kT), \quad (3.77)$$

где D'_0 отличается от D_0 в (3.66) на величину энтропийных факторов. Дифференцируя (3.77) по давлению, получим:

$$\left[\frac{\partial \ln(D^*/D'_0)}{\partial P} \right]_T = -\frac{1}{kT} \left[\left(\frac{\partial G_f}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T \right]. \quad (3.78)$$

Из термодинамики известно, что $\left(\frac{\partial C}{\partial P} \right)_T = V$, следовательно,

$$\left[\frac{\partial \ln(D^* / D'_0)}{\partial P} \right]_T = -\frac{1}{kT} (\Delta V_f + \Delta V_m) \equiv -\frac{\Delta V^*}{kT}, \quad (3.79)$$

где ΔV^* – активационный объем диффузии (объем переходного состояния); ΔV_f – изменение объема кристалла при образовании (активационный объём образования) дефекта; ΔV_m – изменение объема кристалла, связанное с перемещением атома из равновесного положения в седловую точку (активационный объем миграции). Физически понятно, например, что удаление вакансий уменьшает объем образца. Формула (3.79) отражает тот факт, что с увеличением давления образец теряет вакансии, противодействуя давлению. Таким образом, для вакансионного механизма диффузии ΔV^* – положительная величина, а коэффициент диффузии уменьшается с увеличением давления.

Это подтверждается приведенными в табл. 3.19 значениями активационного объема самодиффузии для некоторых металлов. В некоторых случаях ΔV^* отрицателен, что может служить указанием на возможность реализации межузельного механизма.

Таблица 3.19

Активационный объем самодиффузии для некоторых металлов

Элемент	Диффузانت	$\Delta V \cdot 10^6$, м ³ /моль	$\Omega \cdot 10^6$, м ³ /моль	$\Delta V^*/\Omega$
Ag	Ag ¹¹⁰	9,2	10,3	0,89
Au	Au ¹⁹⁸	7,2	10,2	0,70
Na	Na ²²	12,4	24,0	0,52
Pb	Pb ²¹⁰	13,0	18,2	0,71

Электронное строение и механизмы диффузионных процессов в металлах. «Нормальная» и «аномальная» самодиффузия.

В предыдущих разделах показано, что особенности диффузионного поведения металлов связаны с разнообразием структурных дефектов. Для более детального анализа механизмов диффузионных процессов необходимо установление корреляции характеристик диффузии с типом межатомных связей, существующих в кристалле. Многообразие химических связей определяется, в конечном

счете, электронным строением кристалла, радикально меняющимся при различных фазовых превращениях. Однако значительные трудности получения информации об электронной структуре металлов и отсутствие количественной теории металлической связи приводят к тому, что попытки установления корреляции между параметрами диффузии и электронным строением носят в основном качественный характер. В связи с этим не менее полезным являются корреляции параметров диффузии с различными физическими свойствами, например с температурой плавления, отражающими особенности электронного строения исследуемых систем.

К 50-м годам XX века сформировано представление о «нормальной» самодиффузии в металлах, для которой выполняется соотношение Аррениуса (3.66) с параметром D_0 , приблизительно равным $10^{-6} \div 10^{-3}$ м²/с и энергией активации, равной $(35,3 \pm 1,5)T_{\text{пл}}$ для ОЦК и $(36,5 \pm 1,5)T_{\text{пл}}$ для плотноупакованных металлов. Вакансионный механизм диффузии в нормальных металлах хорошо установлен, однако имеются некоторые разногласия в трактовке искривления графика Аррениуса, обнаруженного для большинства этих металлов в предплавильной области и объясняемого смешанным двухдефектным механизмом. Значения корреляционного коэффициента для «нормальной» самодиффузии приведены в табл. 3.17, значения активационного объема положительны и составляют $(0,5 \div 0,9)$ атомного объема.

Для указанного класса металлов различными авторами приняты попытки связать энергию активации самодиффузии с количеством валентных или связующих электронов, а затем с энергией связи валентных состояний. Соответствующие эмпирические линейные корреляционные соотношения получены для переходных ОЦК и плотноупакованных металлов.

Однако стали появляться согласующиеся результаты измерения коэффициентов самодиффузии в β -Zr, а позднее в его аналогах β -Ti и β -Hf, а также в γ -U, ϵ -Pu и некоторых лантанидах, которые разрушили стройную картину представлений о «нормальной» диффузии. В ОЦК фазах этих металлов обнаружен *аномально высокий уровень диффузионной подвижности* по сравнению с «нормальной» диффузией, не укладывающийся в рамки простых представлений о моновакансионном механизме.

В связи с этим для «аномальной» самодиффузии характерны низкие значения параметров самодиффузии ($D_0 \approx 10^{-5} \div 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$; $E_a = (18,5 \pm 2,3) T_{\text{пл}}$), а коэффициенты самодиффузии при температуре плавления на порядок выше, чем у нормальных металлов. Кроме того, для $\beta\text{-Zr}$ и $\beta\text{-Ti}$, обладающих широким температурным интервалом существования ОЦК фазы, обнаружено более сильное, чем для нормальных металлов, искривление графика Аррениуса.

Правильный выбор времени диффузионного отжига при исследовании коэффициентов самодиффузии и отжиг неравновесных дефектов в низкотемпературных областях ОЦК фаз «аномальных» металлов устраняют искривление графика Аррениуса. Для $\varepsilon\text{-Pu}$ и $\delta\text{-Ce}$ обнаружены отрицательные активационные объемы; что возможно связано с межузельным механизмом. Вполне вероятно, что и уменьшение изотопного эффекта с уменьшением температуры до значений $E \leq 0,3$, обнаруженное для $\beta\text{-Zr}$ и $\beta\text{-Ti}$, связано с возрастанием межузельного вклада в диффузию. Этот результат также противоречит данным по изотопному эффекту для «нормальной» самодиффузии и, по-видимому, объясняется уменьшением величины ΔK из-за сильной релаксаций решетки при межузельной миграции через седловую позицию.

Таким образом, анализ накопленных экспериментальных результатов исследования «аномальной» самодиффузии позволяет предположить возможность реализации двух- или более дефектного механизма. Кроме основного моновакансионного вклада (преимущественно NN перескоки) в эффективный измеряемый коэффициент диффузии, возможны вклады миграции межузельной гантельной конфигурации $\langle 110 \rangle$ адатомы, дивакансионные и вакансионные типа NNN в направлении $\langle 110 \rangle$. Возможность реализации межузельного механизма, как наиболее вероятного среди перечисленных, связана с аномалиями модулей упругости во всех фазах переходных металлов, обладающих d^1 - или d^2 -электронными оболочками. Все относящиеся к этой группе элемента являются «аномальными», так как их относительные модули упругости при соответствующих температурах ниже, чем для «нормальных» металлов. Это дает возможность предположить, что энергия образования межузельного атома для «аномальных» металлов, связанная с

упругой релаксацией решетки, не столь велика, чтобы пренебрегать его концентрацией.

В последнее время установлено, что для всех вышеперечисленных металлов, обладающих аномальным диффузионным поведением в ОЦК высокотемпературных фазах, уровень диффузионных подвижности выше, а параметры диффузионных процессов ниже и для плотноупакованных фаз по сравнению с «нормальными» металлами. Ускоренная диффузия в этих фазах анализируется с точки зрения образования быстродиффундирующих комплексов «*вакансия – примесный атом*», где в качестве последнего наиболее вероятны малорастворимые «сверхбыстродиффундирующие» примеси элементов группы железа, обладающие малым атомным размером. С учетом вкладов в диффузионный процесс этих комплексов энергия активации самодиффузии определяется соотношением

$$E_a = E_f^v + E_m^v - E_b, \quad (3.80)$$

где E_b – энергия связи пары вакансии – примесный атом.

3.4.4. Анализ Даркена в термодинамической теории диффузии

Диффузия в бинарных системах. Эффект Киркендалла. Даркен для феноменологического описания диффузии в бинарных системах, включающего объяснения «*эффекта Киркендалла*», предложил приписать каждому из двух диффундирующих веществ отдельные и независимые коэффициенты диффузии D_1 и D_2 , определяющие скорость потока данного компонента по отношению к системе фиксированных меток. Экспериментом, позволившим сделать это предположение, были оригинальные опыты Смигельскас и Киркендалла, обнаруживших сдвиг меток, помещенных у поверхности, первоначально разделявшей два взаимно диффундирующие металла. Это явление названо «*эффектом Киркендалла*».

Киркендалл показал, что метки из молибденовой проволоки, помещенные на границе между медью и латунью, содержащей около 30 % Zn, сдвигаются в сторону латуни. Киркендалл пришел к выводу, что компоненты бинарного сплава диффундируют с разной скоростью; иначе говоря, их *парциальные коэффициенты диффузии* D_1 различны. Даркену принадлежат формальное описание эф-

фекта Киркендалла, позволяющее рассчитать парциальные коэффициенты диффузии компонентов, если известен *коэффициент взаимной диффузии* $\tilde{D}$ и скорость сдвига меток v , совпадающая со скоростью смещения решетки.

Согласно Даркену, если объем образца остается постоянным, суммарные потоки обоих компонентов через единичную площадку (в решетке твердого тела), перемещающуюся со скоростью v в неподвижной системе координат, равны друг другу:

$$J'_1 = -J'_2 \quad \text{или} \quad -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + vC_1 = -\left(-D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} + vC_2\right).$$

Если пренебречь концентрацией и потоком вакансий, то

$$v = (D_1 - D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x}, \quad \text{так как} \quad \frac{\partial N_1}{\partial x} = \frac{\partial N_2}{\partial x}, \quad (3.81)$$

где молярная доля $N_i = C_i/C$.

Коэффициент «взаимной» диффузии можно определить в соответствии с первым законом Фика как коэффициент пропорциональности между суммарным потоком любого компонента и соответствующим градиентом концентрации:

$$\tilde{D} = -\frac{-D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + vC_1}{\frac{\partial C_1}{\partial x}} = -\frac{-D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} + vC_2}{\frac{\partial C_2}{\partial x}}.$$

Подставляя v из (3.81), получим

$$\tilde{D} = D_1 N_2 + D_2 N_1. \quad (3.82)$$

Уравнения (3.81) и (3.82) позволяют рассчитать D_1 и D_2 по известным $\tilde{D}$ и v в плоскости с концентрациями C_1 и C_2 .

Коэффициент $\tilde{D}$ является мерой скорости диффузионного потока по отношению к поверхности, через которую проходит в противоположных направлениях равное число атомов каждого вещества, или мерой скорости гомогенизации неоднородного сплава. Так как $D_1 \neq D_2$, $\tilde{D}$ неизбежно меняется в зависимости от состава.

Во многих практически важных случаях $\tilde{D}$ однозначно определяет диффузионное поведение сплава. Между тем, эту задачу можно решить теоретически с использованием простых и играющих более существенную роль коэффициентов D_1 и D_2 . В общем случае

D_1 и D_2 можно вычислить при помощи выражений (3.81) и (3.82) из результатов одновременного измерения $\tilde{D}$ и v . Однако некоторые экспериментальные результаты показывают, что допущения, лежащие в основе вывода выражений (3.81) и (3.82), в действительности даже приближенно не всегда выполняются из-за наличия пористости и поперечных изменений размеров образцов в диффузионной зоне.

Как указывалось выше, скорости течения каждого вещества системы пропорциональны соответствующим градиентам химического потенциала. Поэтому выражение аналогичное закону Фика (3.8) имеет вид (если пренебречь недиагональными коэффициентами):

$$J_i = -L_{ii} \text{grad}(\mu_i) = -D_i \text{grad}(C_i). \quad (3.83)$$

Коэффициенты диффузии D_i , входящие в (3.8), выражают через величины, входящие в (3.83), следующим образом:

$$D_i = \frac{L_{ii}}{C_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln C_i} = \frac{L_{ii}}{C_i} \frac{\partial (RT \ln f_i C_i)}{\partial \ln C_i} = RT \frac{L_{ii}}{C_i} \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln C_i} \right), \quad (3.84)$$

где f_i – коэффициент активности.

Первое важное применение этого выражения, сделанное Даркеном, имело целью установления связи между коэффициентами диффузии отдельных веществ D_i и соответствующими коэффициентами самодиффузии D_i^* . Для достижения этой цели Даркен принял, что «подвижность» L_{ii}/C_i , определяемая средней скоростью течения при диффузии в случае градиента свободной энергии, равного единице, при само- и взаимной диффузии одинакова для любого вещества. Поэтому различие между D_i и D_i^* целиком сводилось к разной величине химического потенциала в обоих случаях. Часть выражения (3.84), заключенная в скобки, называется *термодинамическим множителем*, который для идеального раствора равен 1. В этом случае величина идентична коэффициенту самодиффузии i -го компонента в сплаве с концентрацией c_i . При помощи выражения (3.84) получаем

$$D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln C_i} \right), \quad (3.85)$$

где $D_i^* = RT \frac{L_{ii}}{C_i}$. В частном случае бинарной системы можно свя-

зать D_1^* и D_2^* с коэффициентами взаимной диффузии $\tilde{D}$, используя выражения (3.82) и (3.85), а также *соотношение Гиббса–Дюгема* для двухкомпонентных систем:

$$\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln C_1} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln C_2}.$$

Таким образом, подставляя (3.85) в формулу Даркена (3.82) и переходя к мольным долям, получим

$$\tilde{D} = (N_1 D_2^* + N_2 D_1^*) \left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln N_1} \right), \quad (3.86)$$

где $N_i = C_i/C$ и $N_1 + N_2 = 1$.

Используя данные по самодиффузии и необходимые термодинамические данные, ряд авторов экспериментально подтвердили справедливость полученного из анализа Даркена выражения (3.86). *Полученная связь между коэффициентами самодиффузии и взаимной диффузии является объединяющей между теоретически наиболее простой и важной величиной, определяющей среднее число неупорядоченных прыжков, совершаемых в секунду каждым атомом в однородном сплаве, и скоростью взаимной диффузии.*

Однако, несмотря на удовлетворительное согласие с опытом, уравнения Даркена, ввиду принятых им допущений, являются весьма приближенными. Ряд исследований посвящен проверке справедливости анализа Даркена и допущений, на которых он основан. Одной из важных особенностей процесса, не учтенной Даркеном, является роль вакансий в механизме диффузии. При вакансионном механизме диффузии предположение о том, что поток диффузии пропорционален движущей силе, выполняется только в том случае, если повсюду концентрация вакансий находится в локальном равновесии. Однако эксперименты по выяснению влияния неравновесной концентрации вакансий показали, что ошибку, свя-

занную с нарушением этого допущения, заметить в опытах не всегда удастся.

При наличии градиента концентрации вакансий создается поток вакансий, который накладывается на обычные потоки. В результате появляется добавочный вклад в формуле (3.9), пропорциональный потоку вакансий. Ле Клер провел общий анализ влияния результирующего потока вакансий. Он рассматривал вакансии как n -й компонент. Если принять $n = v$, то при помощи выражений (3.40) можно переписать соотношение (3.9) в виде, аналогичном (3.41):

$$J_i = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} x_k + L_{iv} x_v = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} (x_k - x_v).$$

Если плотность вакансий в каждой точке системы соответствует равновесию с решеткой, то свободная энергия вакансий минимальна по отношению к небольшим изменениям в их числе, следовательно, $x_v = 0$. Если не считать вакансии находящимися в равновесии, то получаем (пренебрегая недиагональными коэффициентами):

$$J_i = L_{ii} (x_i - x_v).$$

Теперь видно, что справедливость выражения (3.83) зависит от правильности допущения о локальном равновесии вакансий и возможности пренебрежения недиагональными коэффициентами, которые описывают дополнительные потоки. При рассмотрении недиагональных коэффициентов нельзя пренебречь по самой природе вакансионного механизма диффузии теми из них, которые представляют связь между потоком вакансий и потоками веществ, входящих в систему. Результирующий поток вакансий, как показывает эффект Киркендалла, не равен нулю, а описывается выражением:

$$J_v = \sum_{k=1}^{n-1} L_{vk} X_k,$$

т.е. целиком определяется недиагональными коэффициентами. Вследствие наличия результирующего потока вакансий необходима более полная и общая феноменологическая теория диффузии, построенная на основании выражения (3.9). Наиболее подробно вопрос о том, какое изменение в теорию Даркена вносит учет потока вакансий, рассмотрен в работах Маннинга.

Уточнение теории Даркена по Маннингу. В теории Даркена возможно одно существенное уточнение, на которое обратил внимание Маннинг.

Выше показано, что если пренебречь L_{ik} с $i \neq k$, то можно ввести параметр $D_i^* = RTL_{ii}/C_i$, который называли *коэффициентом самодиффузии*. Маннинг обратил внимание, что «пространственно однородные условия» при взаимной диффузии, полученные в рассматриваемом физическом объеме, не тождественны аналогичным условиям в опытах с радиоактивными изотопами. При взаимной диффузии в физическом элементарном объеме имеется некомпенсированный поток вакансий, который следует считать однородным и стационарным. Поэтому понятие «пространственно однородных условий» должно подразумевать наличие такого пространственно однородного потока вакансий. Стационарность и пространственная однородность потока не нарушают основное допущение теории Даркена о квазиравновесном распределении вакансий. Однако физическое истолкование D_i^* изменяется.

В микроскопической теории для определения D_i^* рассматривается вероятность перескока атома сорта i в соседний узел. Эта вероятность, в числе прочего, определяется вероятностью нахождения в соседнем узле вакансии. Такую вероятность находят в приближении квазиравновесности вакансий, но, как показал Маннинг, она оказывается различной в отсутствие и при наличии пространственно однородного стационарного потока вакансий.

В условиях потока вакансий существует важная специфическая особенность. При учете потока вакансий, например, справа налево перескок в узел, расположенный правее данного, происходит чаще, а перескок в узел, расположенный левее, — реже, т.е. подвижность зависит от направления. Величина истинной частоты перескоков содержит положительную или отрицательную поправку в зависимости от направления потока вакансий. Исходя из этих соображений, Маннинг вывел выражение для поправки в формулу (3.85) при условии $D_1 > D_2$:

$$\begin{aligned} D_1 &= D_1^* (1 + \partial \ln f_i / \partial \ln C_i) (1 + v_1); \\ D_2 &= D_2^* (1 + \partial \ln f_i / \partial \ln C_i) (1 + v_2), \end{aligned} \quad (3.87)$$

где $v_i = \frac{2C_i(D_1^* - D_2^*)}{M_0(C_1D_1^* + C_2D_2^*)}$ член, обусловленный наличием потока

вакансий. Постоянная M_0 определяется типом структуры: для ГЦК $M_0 = 7,15$; для ОЦК $M_0 = 5,33$; для простой кубической структуры $M_0 = 3,75$; для решетки алмаза $- M_0 = 2$.

В рамках этой модели показано, что учет потока вакансий приводит к появлению дополнительных слагаемых в диагональных членах и к отличию от нуля «перекрестных» членов L_{ik} в уравнениях для потоков (3.44). Из уравнений (3.87) следует, что наличие потока вакансий приводит к увеличению парциального коэффициента диффузии быстрее диффундирующего компонента и к уменьшению D_2 , что вполне закономерно, так как поток вакансий дополнительно стимулирует движение атомов обоих сортов в противоположном этому потоку направлении. Согласно Маннингу:

$$\tilde{D} = (C_1D_2^* + C_2D_1^*) \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln C_i} \right) \cdot S_i, \quad (3.88)$$

где S определяется подстановкой (3.87) в (3.82):

$$S = 1 + \frac{2C_1C_2(D_1^* - D_2^*)^2}{M_0(C_1D_1^* + C_2D_2^*)(C_1D_2^* + C_2D_1^*)}.$$

Множитель S , являющийся поправкой к формуле Даркена, зависит от отношения $\beta = D_1^*/D_2^*$, а при данном β зависит от состава (в виде выпуклой симметричной кривой с максимумом при равных концентрациях компонентов) (рис. 3.82). При этом величина S изменяется от 1 при $\beta = 1$ до 1,28 при $\beta = \infty$. Следовательно, максимальный вклад в $\tilde{D}$, обусловленный наличием потока вакансий, составляет всего 28 %. В наиболее же часто встречающихся случаях $\beta \leq 3$ и $S \approx 1,05$. Естественно, что обнаружить подобное отклонение в

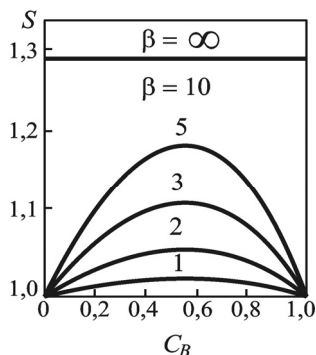


Рис. 3.82. Концентрационная зависимость S для сплавов с ГЦК решеткой при различных значениях $\beta = D_A^*/D_B^*$

экспериментально найденной величине $\tilde{D}$ оказывается практически невозможно при современной точности эксперимента.

Поток вакансий J_v пропорционален величине $(D_1^* - D_2^*)\partial C_1/\partial x$. При диффузии в некоторой диффузионной паре поток вакансий неоднороден, так как в диффузионной зоне $\partial C_1/\partial x$ изменяется от 0 до max. Для восстановления равновесия в одной части зоны выделяются дополнительные вакансии за счет действия источников типа дислокаций, а избыточные вакансии могут образовывать поры или исчезать на стоках. Изменение объема в разных частях зоны дает эффект Киркендалла, а образование пористости в диффузионной зоне – эффект Френкеля (рис. 3.83).

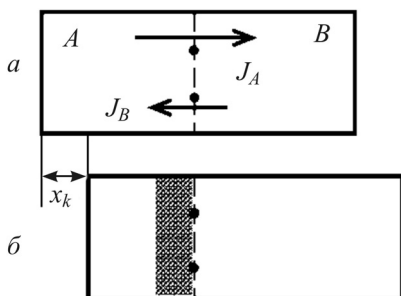


Рис. 3.83. Эффекты Киркендалла и Френкеля в диффузионной зоне: *a* – исходное состояние с метками; *б* – сдвиг Киркендалла (смещение меток) и накопление пористости (эффект Френкеля)

Обобщения для случая многокомпонентной системы. Рассмотрим n -компонентную систему для случая пренебрежения перекрестными онзагеровскими коэффициентами, но с учетом эффекта Киркендалла.

В приближении квазиравновесности можно положить $\sum_{i=1}^n C_i = 1$,

т.е. пренебречь концентрацией тепловых вакансий. Состав системы тогда определяется $(n - 1)$ концентрациями. Плотность чисто диффузионного потока i -го компонента определяется выражениями (3.16) и (3.84):

$$J_i = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k ,$$

где $D_{ki} = \frac{C_i}{C_k} D_i^* m_{ik}$, $D_i^* = RT \frac{L_{ii}}{C_i}$ – коэффициент самодиффузии i -го компонента, $m_{ik} = \delta_{ik} + \partial \ln f_i / \partial \ln C_k$ – термодинамические множители.

Суммарный поток не равен нулю (что и приводит к эффекту Киркендалла). Обозначим:

$$\sum_{i=1}^n J_i = U.$$

Тогда наблюдаемый результирующий поток i -го компонента дается выражением

$$\begin{aligned} J'_i &= J_i - C_i U = J_i - C_i \sum_{j=1}^n J_j = \\ &= - \left\{ \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k - C_i \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^{n-1} D_{jk} \nabla C_k \right\} = - \sum_{k=1}^{n-1} \tilde{D}_{ik} \nabla C_k, \end{aligned} \quad (3.89)$$

$$\text{где} \quad \tilde{D}_{ik} = D_{ik} - C_i \sum_{j=1}^n D_{jk} \quad (k = 1, 2, \dots, n-1). \quad (3.90)$$

Назовем $\tilde{D}_{ik}$ коэффициентами взаимной диффузии в многокомпонентных системах. Подставляя (3.89) в выражение непрерывности среды $\partial C_i / \partial t + \partial J'_i / \partial x = 0$, получим систему из $n-1$ уравнений (типа второго закона Фика), которая является основой для описания экспериментально наблюдаемых процессов диффузии в многокомпонентных системах

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \sum_{k=1}^{n-1} \tilde{D}_{ik} \frac{\partial C_k}{\partial x} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (3.91)$$

Прямых точных методов решения этой системы не существует. Для трехкомпонентной системы согласно (3.44б):

$$\begin{aligned} J'_1 &= -\tilde{D}_{11}(\nabla C_1 - \nabla C_3) - \tilde{D}_{12}(\nabla C_2 - \nabla C_3), \\ J'_2 &= -\tilde{D}_{21}(\nabla C_1 - \nabla C_3) - \tilde{D}_{22}(\nabla C_2 - \nabla C_3), \\ J'_3 &= -(J'_1 + J'_2). \end{aligned}$$

Из последнего соотношения следует:

$$\begin{cases} \tilde{D}_{11} + \tilde{D}_{21} + \tilde{D}_{31} = 0, \\ \tilde{D}_{12} + \tilde{D}_{22} + \tilde{D}_{32} = 0. \end{cases}$$

Таким образом, непосредственному определению подлежат четыре коэффициента. Структура этих коэффициентов дается выражением (3.90). Например:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{11} &= D_{11} - C_1 D_{11} - C_{11} D_{21} - C_1 D_{31} = \\ &= D_1^* m_{11} - C_1 D_1^* m_{11} - C_2 D_2^* m_{21} - C_3 D_3^* m_{31}. \end{aligned}$$

Из теоремы Гиббса–Дюгема $\sum_{i=1}^n C_i d\mu_i = 0$ следует, что

$C_3 m_{31} = -(C_1 m_{11} + C_2 m_{22})$, откуда:

$$\tilde{D}_{11} = [D_1^* + C_1 (D_3^* - D_1^*)] m_{11} + C_2 (D_3^* - D_2^*) m_{21}$$

и т.д. Термодинамические множители m_{ik} представляют собой чисто равновесные характеристики, определяемые так же, как и D_i^* , независимым путем. В общем виде из (3.90) можно получить обобщенное уравнение Даркена для диффузии в многокомпонентной системе (для твердых растворов замещения):

$$\tilde{D}_{ik} = \sum_{m=1}^{n-1} \left\{ \delta_{im} D_m^* - C_i (D_m^* - D_n^*) \right\} \frac{C_m}{C_k} m_{mk}. \quad (3.92)$$

Хотя при выводе этого соотношения принимались такие же допущения, как и в модели Даркена для бинарной системы, можно также в пределах экспериментальной точности считать его допустимым. В силу этого соотношение (3.92) можно использовать для определения коэффициентов взаимной диффузии в многокомпонентной системе, если определены коэффициенты самодиффузии компонентов и термодинамические свойства исследуемой системы.

3.4.5. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах

Рост кристаллов новой фазы, лимитируемый диффузией. Во всех случаях, когда граница раздела перемещается в матрице по-

стоянного среднего состава, скорость процесса, контролирующего рост новой фазы, не зависит от положения границы и, следовательно, от времени. Закон роста в данном идеальном случае линейен, т.е. скорость роста постоянна. Это частный пример случая, когда рост новой фазы контролируется процессами на поверхности раздела фаз. С другой стороны, как уже отмечалось выше, возможно, что рост включений может контролироваться диффузией. Линейный закон роста реализуется, если наиболее медленными являются процессы вблизи границы раздела. Напротив, при решающей роли диффузии изменение положения границы раздела пропорционально квадратному корню из времени.

При любом превращении, в котором имеет место перенос массы на большие расстояния, уравнение диффузии (3.21) должно выполняться во всех точках метастабильной фазы.

В качестве примера рассмотрим постановку и подход к решению задачи о лимитируемом диффузией растворенного вещества росте центров новой β -фазы при распаде пересыщенного α -твердого раствора для сферически симметричного концентрационного поля с учетом нестационарности процесса диффузии.

Предположим, что растущие частицы образуют ГЦК решетку. Плоскости симметрии разбивают весь объем на отдельные ячейки, в середине каждой из которых находится растущий центр. Как правило, полагают, что ячейки имеют сферическую форму. Сделаем предварительно ряд предположений с целью упрощения математической задачи: число зародышей новой фазы фиксировано и не изменяется со временем. Реальное распределение плотности зародышей по пространству заменяется равномерным их распределением по всему телу. Концентрация c^* примеси в твердом растворе в начальный момент времени принимается постоянной по пространству. В модели предполагается, что термические и механические напряжения в материале, обусловленные несоответствием внутренних структур включения и матрицы исследуемого материала, не вносят существенного вклада в протекающие процессы. Предположим также, что межфазная граница не оказывает сопротивления диффундирующим атомам.

При таких условиях процесс роста включения новой фазы в эквивалентной сферической ячейке, радиус которой определяется как

половина среднего расстояния между соседними зародышами, характерен для всего материала в целом.

Обозначим через R – радиус эквивалентной сферы, r – текущую координату и $r_0(t)$ – радиус сферического центра новой фазы. Поле концентраций вокруг центра, растущего внутри эквивалентной сферы ($r_0 < r < R$), описывается нестационарным уравнением диффузии в сферических координатах:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (3.93)$$

Введя безразмерные параметры – относительный радиус $\rho = \frac{r}{R}$

и обобщенное время $\tau = \frac{Dt}{R^2}$, уравнение (3.93) можно переписать:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} = \frac{\partial C}{\partial \tau}. \quad (3.94)$$

Если процесс лимитируется диффузией, то на внешней стороне поверхности растущего центра концентрация равна равновесной (рис. 3.84)

$$C(\rho_0, t) = C^\alpha, \quad (3.95)$$

где $\rho_0 = \frac{r_0(t)}{R}$; C^α – растворимость изучаемой примеси в α -фазе.

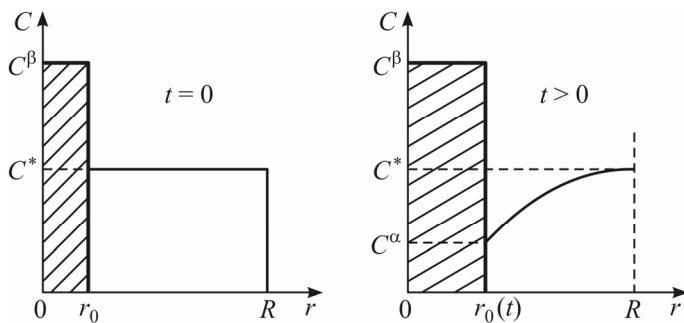


Рис. 3.84. Концентрационные профили в эквивалентной ячейке

Концентрация в матрице в начальный момент $C(\rho, 0) = C^*$. Уравнение массового баланса на поверхности растущего центра имеет вид:

$$(C^\beta - C^\alpha) \frac{d\rho_0}{d\tau} = \frac{\partial C}{\partial \rho} \bigg|_{\rho=\rho_0}. \quad (3.96)$$

где C^β – содержание изучаемой примеси во включении. Взаимное влияние растущих центров проявляется в том, что суммарный диффузионный поток через плоскость симметрии (поверхность эквивалентной сферы) отсутствует: $\frac{\partial C}{\partial \rho} \bigg|_{\rho=1} = 0$. В такой постановке

задача решается лишь численными методами.

Рост фаз и диффузионные процессы в многофазных металлических системах. Для большинства равновесных диаграмм состояния двойных металлических систем характерно наличие, кроме первичных твердых растворов, промежуточных фаз и двухфазных областей, отделяющих фазы друг от друга. При контакте двух чистых металлов в изотермических условиях между ними происходит взаимная диффузия и образуется диффузионная зона, в которой возникают и растут слои всех или части фаз, имеющих на изотермическом разрезе диаграммы состояния при рассматриваемой температуре.

Однако согласно правилу фаз Гиббса, в двухкомпонентных системах в изотермических условиях при диффузионных процессах двухфазные области не возникают. Поэтому в отличие от систем, образующих при рассматриваемой температуре непрерывные ряды твердых растворов, в многофазных системах концентрационный профиль представляет собой кусочно-непрерывную кривую, как на рис. 3.85.

Характерно, что согласно опыту граничные концентрации каждой кривой совпадают с граничными концентрациями соответствующих фаз на изотермическом разрезе диаграммы состояний, а концентрационный разрыв между соседними кривыми равен концентрационной протяженности двухфазной области между соответствующими фазами.

С течением времени как вся диффузионная зона, так и слои отдельных фаз (в том числе и первичных твердых растворов) расши-

ряются, но граничные концентрации, наблюдаемые на эксперименте, остаются неизменными. Это объясняется квазиравновесностью процесса диффузии. Такой эффект требует более детального пояснения. Дело в том, что согласно условию равновесия фаз при контакте двух соседних фаз, составы которых на контактирующих границах соответствуют граничным концентрациям на диаграмме состояния, между фазами не может происходить диффузионное взаимодействие. Но внутри слоя фазы, образовавшегося в диффузионной зоне, концентрации компонентов на границах слоя; как уже указывалось, разные и монотонно изменяются от одной границы слоя до другой.

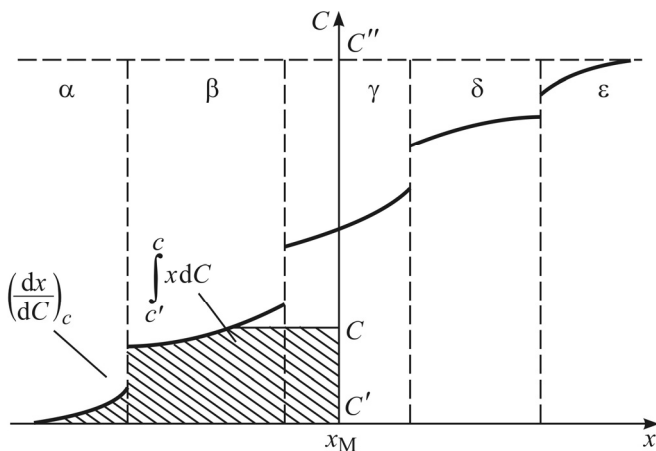


Рис. 3.85. Концентрационные кривые, используемые при расчете коэффициентов взаимной диффузии в многофазной системе

Градиент концентрации в слое все время поддерживает диффузионный процесс внутри слоя и, значит, отклоняет граничные концентрации от равновесных. Но тогда возникает диффузионное взаимодействие на границе слоев двух фаз. Согласно модели Б.Я. Пинеса если граничный атом преодолает флюктуационным путем потенциальный барьер, удерживающий его в кристаллической решетке исходной фазы, то он захватывается силовым полем соседней фазы и «пристраивается» к его кристаллической решетке. Как видим, в этой модели *перескок атома есть активированный процесс*; он назван Пинесом «*внешней*» диффузией, в отличие от

«внутренней» диффузии внутри гомогенной фазы. Энергия активации последнего процесса при вакансионном механизме складывается из высоты потенциального барьера и энергии образования вакансии.

Для «внешней» же диффузии энергия активации просто равна высоте потенциального барьера, так как зона всегда меньше энергии активации «внутренней» диффузии. Поэтому процесс «внешней» диффузии гораздо быстрее процесса «внутренней» диффузии. Отсюда следует, что возникающие на границах фазовых слоев отклонения от равновесных составов из-за диффузии внутри фазы сразу же «снимаются» диффузионным взаимодействием между фазами и на опыте на межфазных: границах наблюдаются постоянные равновесные концентрации.

В результате описание процесса взаимной диффузии в многофазной системе сводится к изучению кинетики роста фазовых слоев, причем учитывается, что скорость роста лимитируется только взаимной диффузией внутри каждой фазы, т.е. требуется также определять коэффициент взаимной диффузии в каждой фазе.

При рассмотрении кинетики роста фазовых слоев можно использовать средний коэффициент взаимной диффузии в фазе, определяемый по формуле:

$$\bar{D}_i = \frac{1}{\Delta C_i} \int_{C'_i}^{C''_i} \tilde{D}(C) dC, \quad (3.97)$$

где $\Delta C_i = C''_i - C'_i$ – концентрационная протяженность рассматриваемой i -й фазы на изотермическом разрезе диаграммы состояния; C''_i, C'_i – граничные концентрации этой фазы при данной температуре.

Из предыдущих рассуждений ясно, что рост фазовых слоев связан с механизмом взаимодействия – «перекачкой» материала для роста фазы за счет внешней диффузии, но «поставка» материала лимитируется «внутренней» диффузией. Как известно, изменение концентрации во времени и пространстве при одномерной диффузии зависит от координаты x и времени t только в форме $C(x/\sqrt{t})$. Поэтому следовало ожидать, что и закон роста слоя фазы определяется такой же зависимостью:

$$(\Delta x_i)^2 = K_i^2 t, \quad (3.98)$$

где Δx_i – толщина слоя i -й фазы, выросшего за время t . Соотношение (3.98) называется *параболическим законом роста фазы*.

В подавляющем числе случаев он полностью подтверждается экспериментом. При этом скорость роста фазы $\gamma_i \equiv \frac{d\Delta x_i}{dt} = \frac{K_i}{2\sqrt{t}}$.

Коэффициент K_i называется *константой скорости роста i -й фазы*. Очевидно, что K_i и скорость роста i -й фазы определяются не только диффузионными характеристиками i -й фазы, но и характеристиками всех фаз на диаграмме состояния, а также диффузионными характеристиками всех остальных фаз, участвующих в процессе взаимной диффузии.

Экспериментальная техника определения толщин выросших фаз довольно проста. Но для практики представляет интерес факт и прогнозирование сравнительной скорости роста различных фаз в контактном слое между двумя металлами или сплавами, так как наличие интерметаллидных прослоек заметно влияет на механические свойства соединяемых металлов.

Наиболее простыми качественными показателями являются критерии Зайта. Их можно сформулировать следующим образом: рассматриваемая фаза растет тем быстрее, чем больше ее коэффициент взаимной диффузии и чем меньше он в соседних фазах; чем больше концентрационная область существования фазы на изотермическом разрезе диаграммы состояния при рассматриваемой температуре и меньше протяженность примыкающих к ней двухфазных областей. В целом эти критерии подтверждаются опытом.

Однако теоретически наиболее правильным является анализ кинетики перемещения обеих границ растущего слоя рассматриваемой фазы.

Пусть концентрационный профиль двухкомпонентной n -фазной системы имеет вид, схематически представленный на рис. 3.85. Рассмотрим i -ю фазу. Обозначим изменяющиеся во времени границы этой фазы через x'_i (левая граница) и x''_i (правая граница) и нумерацию фаз проведем «слева направо». Граничную неизмененную концентрацию слева обозначим через C'_i , а справа – через C''_i . То-

гда уравнение смещения левой границы определится балансом потоков на границе, которые по первому закону Фика (3.18) задаются через градиенты концентраций у границы. Из рисунка легко понять, что соответствующее уравнение имеет вид:

$$(C'_i - C''_{i-1}) \frac{dx'_i}{dt} = \tilde{D}_i \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C'_i} - \tilde{D}_{i-1} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C''_{i-1}},$$

или

$$\frac{dx'_i}{dt} = \frac{1}{(C'_i - C''_{i-1})} \left[\tilde{D}_i \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C'_i} - \tilde{D}_{i-1} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C''_{i-1}} \right]. \quad (3.99)$$

Аналогично для правой границы получаем

$$\frac{dx''_i}{dt} = \frac{1}{(C'_{i+1} - C''_i)} \left[\tilde{D}_{i+1} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C'_{i+1}} - \tilde{D}_i \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C''_i} \right]. \quad (3.100)$$

Отсюда получается *уравнение Кидсона* для изменения толщины слоя $\Delta x_i = x''_i - x'_i$ i -й фазы

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta x_i}{dt} = & \frac{1}{(C'_{i+1} - C''_i)} \left[\tilde{D}_{i+1} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C'_{i+1}} - \tilde{D}_i \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C''_i} \right] - \\ & - \frac{1}{(C'_i - C''_{i-1})} \left[\tilde{D}_i \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C'_i} - \tilde{D}_{i-1} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C''_{i-1}} \right]. \end{aligned} \quad (3.101)$$

Уравнение Кидсона громоздко и требует знания градиентов у границ, что является самой трудной задачей для экспериментаторов. Обычно это уравнение используют только для качественного анализа. Как уже указывалось, из опыта установлено, что в подавляющем числе случаев слои фаз растут по параболическому закону:

$$\Delta x_i = K_i \sqrt{t}. \quad (3.102)$$

Этот результат можно получить, если в уравнении Кидсона сделать подстановку Больцмана $\lambda = x/\sqrt{t}$, так что $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial C}{\partial \lambda}$, и проинтегрировать после этого уравнение по t . Тогда $\Delta x = 2A\sqrt{t}$, где A – правая часть уравнения (3.102), но в котором всюду $\partial C/\partial x$ заменены на $\partial C/\partial \lambda$. Именно эту форму уравнения анализируют

качественно (в каких условиях фаза не растет, т.е. $A = 0$, или вообще не появляется, т.е. $A < 0$).

Общий анализ формы уравнения (3.101) позволяет сделать ряд существенных выводов. Казалось бы, оно показывает, что кинетика роста фазы i определяется только диффузионными характеристиками рассматриваемой и соседних фаз и положением (граничными концентрациями) этих трех фаз на диаграмме состояния. Однако производные (градиенты) у границ во всех трех фазах изменяются во времени. На границах слоев любой фазы их концентрации неизменны, т.е. перепад концентрации от одной границы до другой не изменяется во времени. Но толщина слоя фазы растет. Значит, концентрационная кривая в фазе становится все более полой, т.е. градиенты в любой точке фазового слоя (в том числе у границ) уменьшаются по абсолютной величине. Другими словами, градиенты у границ взаимосвязаны с толщиной фазового слоя, а изменение градиентов во времени – со скоростью роста этой толщины. Поскольку в (3.101) входят градиенты у границ двух соседних фаз, то скорость роста слоя i -й фазы и скорости роста слоев $(i - 1)$ -й и $(i + 1)$ -й фаз взаимозависимы. Уравнения для последних включают зависимость от скоростей роста слоев последующих фаз и т.д.

Итак, основной вывод: *скорость роста слоя любой фазы связана со скоростями роста всех остальных фаз, с диффузионными параметрами всех фаз и концентрациями, характеризующими положение всех фаз на диаграмме состояния, и, кроме того, зависит от составов (концентраций) исходной диффузионной пары.*

Следует отметить, что коэффициент взаимной диффузии есть однозначная функция состава и температуры $\tilde{D}_i(C, t)$ и для фазы не зависит от «внешних» по отношению к ней условий. Представляет интерес составить систему уравнений, более простых, чем система уравнений Кидсона относительно скоростей роста фаз. Решая такую систему уравнений, можно прогнозировать скорость роста отдельных фаз в самых разнообразных конкретных условиях, не определяя такие скорости каждый раз прямым экспериментом.

Такая система уравнений составлена в линейном приближении с допущением аппроксимации концентрационного хода внутри фазы в виде прямой с изменяющимся во времени наклоном.

Диффузионные процессы при распаде твердых растворов. Диффузия играет существенную роль на всех стадиях процесса распада (старения) пересыщенных твердых растворов, влияя на формирование метастабильных структур на начальной стадии процесса и стабильных фаз на завершающей стадии.

На начальной стадии распада особенно большую роль играют неравновесные вакансии. Возможность реализации при низких температурах начальной стадии старения – диффузионное образование *зон Гинье–Престона* или *модулированной структуры* по механизму спинодального распада определяется возникновением в результате закалки сплава избыточной концентрации вакансий.

Возможны два вакансионных механизма *на ранней стадии* формирования зон:

- 1) образование комплексов «вакансия – растворенный атом» создает условия для быстрой миграции примесей и образования кластеров при достаточно низкой температуре;
- 2) группировки вакансий образуют зародыши, на которых концентрируются примесные атомы.

Переход от быстрой стадии образования зон к медленной объясняется, по-видимому, постепенным исчезновением вакансий на стоках.

На завершающем этапе старения образуются частицы дисперсной стабильной фазы, обладающие избыточной поверхностной энергией. Стремление к минимуму поверхностной энергии способствует процессу коагуляции фазы выделения. Рост частиц в процессе коагуляции также контролируется диффузией в растворе. В реальных условиях сплав часто находится в метастабильном состоянии и переходит в стабильное бесконечно долго, что зависит от скорости диффузии при низких температурах.

Движущей силой, определяющей кинетику процессов распада системы, является градиент химического потенциала. Термодинамический анализ спинодального распада показывает, что если в результате расслоения твердого раствора свободная энергия непрерывно понижается, то сплав находится в неустойчивом состоянии и разделяется на области, обогащенные и обедненные растворенными компонентами, со скоростью, зависящей от скорости диффузии.

Условие протекания этого процесса $\partial^2 G^M / \partial c_i^2 < 0$, где G^M – сво-

бодная энергия смещения, идентично условию «восходящей» диффузии, т.е. диффузии против градиента концентрации.

Явление «восходящей» диффузии теоретически обосновано С.Т. Конобеевским. Показано, что на процесс диффузии в металлах и сплавах существенно влияют напряжения, обусловленные действием внешней нагрузки или фазовыми превращениями, а также неоднородным распределением компонентов сплава. Примером может служить упругоизогнутый образец, в котором деформация и упругие напряжения изменяются постепенно от слоя к слою. При разнице в атомных объемах компонентов твердого раствора диффузионные потоки должны создавать перераспределение (релаксацию) напряжений, а напряжения создают градиент упругой деформации ε и концентрационные потоки. Для этих условий уравнение Фика имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D_\varepsilon \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}, \quad (3.103)$$

где D_ε – коэффициент диффузии, обусловленный градиентом напряжений и пропорциональный относительной разнице атомных радиусов компонентов. Атомы с большим радиусом стремятся переместиться в растянутые слои, атомы с меньшим радиусом – в сжатые. Равновесное распределение коэффициентов наступит при равенстве обоих потоков.

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_\varepsilon \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}. \quad (3.104)$$

Таким образом, напряжения, возникающие при выделении новой фазы из твердого раствора, вызывают диффузионные потоки, ускоряющие процесс выделения.

Знак коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ определяется знаком производной $\partial^2 G^M / \partial C_i^2$ в соответствующей области твердого раствора из соотношения Даркена

$$\tilde{D} = (C_1 D_2^* + C_2 D_1^*)(1 + \partial \ln f_i / \partial \ln C_i), \quad (3.105)$$

где f_i – коэффициент термодинамической активности i -го компонента.

Если $G^M = RT(C_1 \ln a_1 + C_2 \ln a_2)$, то с учетом соотношения Гиббса-Дюгема $C_1 \ln f_1 + C_2 \ln f_2 = 0$ можно получить

$$\frac{\partial^2 G^M}{\partial c_i^2} = RT \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln C_i} \right). \quad (3.106)$$

Таким образом, если $\frac{\partial^2 G^M}{\partial C_i^2} < 0$, то множитель Даркена тоже отрицателен и $\tilde{D} < 0$, в результате чего наблюдается явление «восходящей» диффузии, приводящее к расслоению твердого раствора. Во многих сплавах, в которых процесс распада контролируется «восходящей» диффузией, образуется структура из правильно расположенных чередующихся частиц дисперсной фазы. Распределение концентрации при распаде твердого раствора по различным механизмам схематически показано на рис. 3.86, где принципиальное различие в морфологии распада свойственно начальным стадиям.

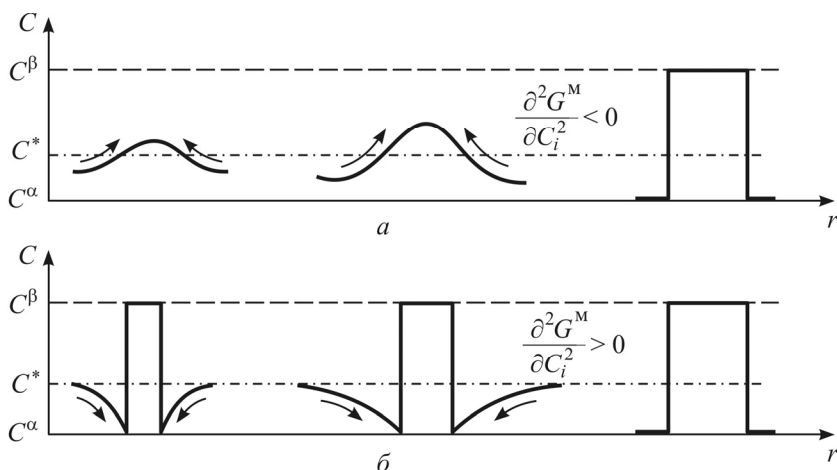


Рис. 3.86. Схема эволюции распределения легирующего элемента в пересыщенном твердом растворе на различных стадиях спинодального распада (а) и распада по механизму образования и роста зародыша (б)

Зародыши растут в результате диффузии, направленной в сторону уменьшения градиентов концентрации, а при *спинодальном распаде* идет процесс «восходящей» диффузии. Таким образом, харак-

тер диффузионных процессов при распаде пересыщенных твердых растворов существенно отличается от явлений гомогенизации и других процессов, приводящих к выравниванию концентраций.

Особенности диффузионных процессов в упорядочивающихся сплавах. Переход сплава в упорядоченное состояние связан с диффузионными процессами перераспределения атомов в узлах кристаллической решетки. Эти процессы характеризуются определенными энергиями активации и при низких температурах являются чрезвычайно медленными. Можно считать, что равновесное значение степени дальнего порядка, соответствующее данной температуре устанавливается после бесконечно длительного отжига при этой температуре.

Процесс установления равновесного состояния с *дальним* порядком происходит в две стадии. Сначала в отдельных местах кристалла, где *ближний* перядок небольшой, образуются и вырастают до соприкосновения области новой упорядоченной фазы, в которых на этой стадии устанавливается степень дальнего порядка близкая к равновесной. Поскольку все узлы кристаллической решетки в неупорядоченном состоянии эквивалентны, то в различных возникших упорядоченных областях, называемых *антифазными доменами*, распределение атомов компонентов сплава по узлам может оказаться различным. Существование антифазных областей приводит к уменьшению средней степени дальнего порядка во всем кристалле по сравнению с ее значением в каждом домене.

Второй, более медленно протекающей стадией процесса установления *равновесного упорядоченного состояния*, является рост одних доменов за счет других и переход сплава в состояние с однородным упорядочением.

По-видимому, экспоненциальная зависимость от обратной температуры скорости образования зародышей упорядоченной фазы I должна содержать в качестве эффективной энергии активации процесса сумму энергии активации диффузии данного сорта атомов E_i , работу образования критического зародыша $\Delta G_{кр}$ и энергию деформации матрицы ϵ :

$$I = I_0 \exp \left[-(E_i + \Delta G_{кр} + \epsilon) / kT \right]. \quad (3.107)$$

Экспериментально и теоретически показано, что зависимость $\ln D_i^*$ от $1/T$ для диффузии i -го компонента в упорядочивающихся сплавах имеет при температуре превращения $T_{\text{пр}}$ излом (рис. 3.87), причем в упорядоченной фазе эта температурная зависимость нелинейная.

Простая модель дает квадратичную зависимость энергии активации в упорядоченной фазе от степени дальнего порядка α :

$$E_{\text{уп}} = E_a(1 + \text{const} \cdot \alpha^2). \quad (3.108)$$

Более детальный анализ дает сложную функцию энергии упорядочения для наблюдаемого в $T_{\text{пр}}$ скачка энергии активации:

$$\Delta E \sim \frac{\partial \alpha^2}{\partial (1/T)}. \quad (3.109)$$

Максимум энергии активации в упорядоченной области сплавов сопровождается узким минимумом на концентрационной зависимости коэффициентов диффузии.

Атомные механизмы диффузии в упорядоченных сплавах очень сложны. Общей идеей, объединяющей мнения различных авторов, является предположение, что в упорядоченных твердых растворах позиции, соответствующие атомам разного сорта, неэквивалентны и образуют соответствующие подрешетки.

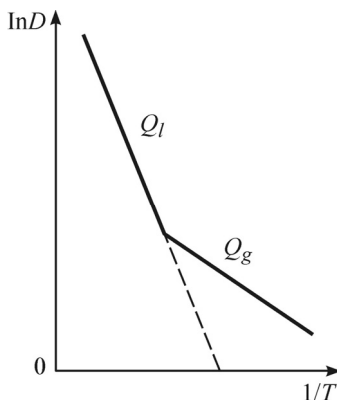


Рис. 3.87. Изменение коэффициентов диффузии компонентов сплава в зависимости от обратной температуры при фазовых превращениях 1-го и 2-го рода

3.5. Электрические свойства твердых тел

3.5.1. Основы электронной теории электропроводности

Измерение электросопротивления является удобным методом исследования таких процессов в металлах и сплавах, как полиморфные превращения, старение, упорядочение, магнитные пре-

вращения. Это метод применяется также для контроля структурного состояния образца, например, при исследовании поведения точечных дефектов в деформированных, закаленных и облученных материалах (см. п. 2.1.5).

При приложении к проводнику электрического поля E в нем возникает электрический ток, плотность которого согласно закону Ома пропорциональна E :

$$j = \sigma E. \quad (3.110)$$

Коэффициент пропорциональности σ называется *удельной электропроводностью (проводимостью)*. Удельная электропроводность определяется природой объекта и не зависит от его формы и размеров. Часто удобнее пользоваться не удельной электропроводностью, а *удельным электросопротивлением* ρ , которое является величиной, обратной удельной электропроводности ($\rho = 1/\sigma$). Как известно, ρ можно получить измерением электросопротивления R на образце длиной l и сечением S ($R = \rho l/S$).

Удельное электросопротивление измеряется в Ом·м. У металлов при температурах близких к комнатной $\rho \approx (10^{-8} \div 10^{-7})$ Ом·м или $(1 \div 10)$ мкОм·см. Самым лучшим проводником является медь с удельным сопротивлением при комнатной температуре 1,55 мкОм·см.

Рассмотрим теорию электропроводности *на основе приближения свободных электронов* (см. п. 3.2.1), т.е. без учета движения электронов в периодически изменяющемся поле кристаллической решетки.

Возникновение тока в проводнике свидетельствует о том, что под действием электрического поля, хаотически движущиеся валентные электроны приобретают направленное движение. Такое направленное движение называют *дрейфом* электронов, а среднюю скорость этого движения – *скоростью дрейфа* v_d . Скорость дрейфа электронов определяется характером и частотой столкновений электронов с центрами рассеяния, которыми являются области искажения кристаллической решетки, ее тепловые колебания (фононы) и др.

Первая попытка объяснить высокую электропроводность металлов предпринята *Друде*, который предложил рассматривать электроны как свободные частицы, испытывающие мгновенные столкновения с ионами кристаллической решетки, а в промежутке между столкновениями не взаимодействующие ни с ионами, ни с электронами. В результате одного акта столкновения электрон полностью теряет свою скорость и затем набирает ее вновь. Вычислим скорость дрейфа электронов в этом предположении.

На электрон, находящийся в проводнике, действует поле напряженностью $\mathbf{E}$ с силой $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$, где e – заряд электрона. Сообщаемое электрону массы m ускорение равно

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e \frac{\mathbf{E}}{m}. \quad (3.111)$$

Тогда за время между столкновениями τ_c электрон набирает максимальную скорость

$$v_{\text{макс}} = -\frac{eE\tau_c}{m}.$$

Очевидно, что в этом случае средняя дрейфовая скорость электронов равна половине максимальной

$$v_d = \frac{v_{\text{макс}}}{2} = -\frac{eE\tau_c}{2m}, \quad (3.112)$$

где τ_c является средним временем свободного пробега электронов.

Если в единице объема находится n электронов, то плотность тока равна

$$\mathbf{j} = n(-e)\mathbf{v}_A = n \frac{e^2 \mathbf{E}}{2m} \tau_c. \quad (3.113)$$

Отсюда с учетом (3.110) получим для электропроводности

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{ne^2 \tau_c}{2m}. \quad (3.114)$$

В модели Друде предполагается, что электроны подчиняются классической статистике Максвелла–Больцмана. В этом случае при тепловом равновесии

$$\tau_c = \frac{l}{v_{\text{ср.кв}}} = l \sqrt{\frac{m}{3kT}}, \quad (3.115)$$

где l – средняя длина свободного пробега электрона, $v_{\text{ср.кв}}$ – средняя квадратичная скорость, k – постоянная Больцмана. Тогда согласно (3.114) электропроводность равна

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_c}{2m} = \frac{ne^2l}{2\sqrt{3kTm}}.$$

Найденные по этим формулам величины для металлов при температуре 77 К составляют: $\tau_c \approx (1-20) \cdot 10^{-14}$ с, $v_{\text{ср.кв}} \cong 10^5$ м/с, $l \approx (0,1 - 1)$ нм. Заметим, что длина свободного пробега l электронов имеет величину порядка межатомного расстояния.

Основное противоречие модели Друде заключается в том, что электрическое сопротивление должно изменяться с температурой по параболическому закону $\rho = 1/\sigma \sim T^{1/2}$, однако опыт свидетельствует о значительно более сильной зависимости величины электросопротивления от температуры.

В более последовательных теориях электропроводности на основе приближения свободных электронов (в том числе теории Лоренца) выражение (3.112) записывают в виде

$$v_d = -\frac{eE\tau}{m}, \quad (3.116)$$

где величину τ определяют как *время релаксации*, которое представляет собой время установления стационарной скорости дрейфа при включении или выключении электрического поля в проводнике. Строго за время релаксации принимают время, за которое скорость направленного движения электронов изменяется в e раз. Для чистых металлов $\tau \approx 10^{-14}$ с. Время релаксации τ связано, конечно, со средним временем свободного пробега τ_c , но не равноценно ему. Отсюда с учетом (3.110) и (3.113) получим для электропроводности

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (3.117)$$

Таким образом, в рамках приближения свободных электронов электропроводность определяется только двумя факторами – концентрацией свободных электронов n и временем релаксации τ .

Дальнейшим развитием теории электропроводности металлов в рамках модели свободных электронов явилось применение к элек-

тронному газу квантовой статистики Ферми–Дирака (теория Зоммерфельда).

Из квантовой теории свободных электронов следует, что электронный газ в металле является *вырожденным*, и все квантовые состояния, расположенные ниже энергии Ферми, заняты электронами. Поэтому *внешнее поле может воздействовать лишь на электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, переводя их на более высокие свободные уровни*. Это означает, что в вырожденном газе в формировании электропроводности (так же как и электронной теплоемкости и теплопроводности) могут участвовать не все свободные электроны, а лишь те из них, которые располагаются непосредственно вблизи уровня Ферми. Поэтому в качестве времени релаксации следует брать время пробега электронов, обладающих энергией, практически равной энергии Ферми. Средняя скорость электронов, участвующих в переносе заряда, равна так называемой *скорости Ферми* v_F , определяемой из энергии Ферми E_F :

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}. \quad (3.118)$$

Переход к теории проводимости с учетом квантовых положений (хотя и в теории свободных электронов) позволяет связать проводимость со смещением поверхности Ферми в электрическом поле. При наличии поля все электроны испытывают действие силы в одном и том же направлении, и все электроны, находящиеся внутри объема фазового пространства, ограниченного поверхностью Ферми, получают ускорение. Схематически для сферической поверхности Ферми это показано на рис. 3.88.

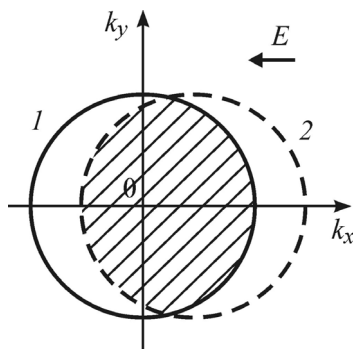


Рис. 3.88. Смещение поверхности Ферми в результате действия электрического поля

Когда процессы рассеяния скомпенсируют эффект ускорения под действием поля, установится стационарное состояние, и объем, ограниченный поверхностью Ферми, остается в одном и том же

смещенном положении 2. В кристалле устанавливается постоянный ток, пропорциональный приложенному полю, что соответствует выполнению закона Ома. Отметим, что электроны, состояния которых находятся внутри заштрихованной на рисунке области, фактически не испытали воздействия поля, так как их импульсы не изменились. В электропроводности, таким образом, эффективно участвуют только электроны с энергиями, близкими энергии Ферми. Проводимость можно связать со смещением сферы Ферми, которому препятствуют столкновения. Поскольку $\mathbf{F} = -e\mathbf{E} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$,

где волновой вектор $\mathbf{k} = \frac{m\mathbf{v}_F}{\hbar}$, то в отсутствие столкновений внешнее постоянное электрическое поле $\mathbf{E}$ смещает однородно все точки сферы Ферми в $\mathbf{k}$ -пространстве за время τ_F на величину

$$\delta\mathbf{k} = \mathbf{k}(\tau) - \mathbf{k}(0) = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}\tau_F.$$

В большинстве случаев $|\delta\mathbf{k}| \ll |\mathbf{k}|$. Столкновения препятствуют перемещению сферы. В возникающем стационарном состоянии плотность тока

$$\mathbf{j} = n(-e)\delta\mathbf{v} = -\frac{ne\hbar\delta\mathbf{k}}{m} = \frac{ne^2\tau_F}{m}\mathbf{E}.$$

Для определения времени релаксации τ_F необходимо знать состояние, которое проходит электрон в направлении дрейфа до полной потери скорости. В теории Друде полагалось, что после столкновения электрона с ионом решетки электрон полностью теряет свою скорость. Часто, однако, для полного уничтожения скорости в данном направлении требуется не одно, а в среднем ν столкновений с рассеивающими центрами (например, при взаимодействии с низкочастотными фононами). Средний путь, который пройдет электрон за ν столкновений, равен уже не средней длине свободного пробега электронов, обладающих энергией Ферми l_F , а *средней транспортной длине свободного пробега* $L_F = \nu l_F$.

С учетом вышесказанного квантовая теория свободных электронов приводит к выражению для электропроводности, во многом подобному тому, что и классическое приближение (3.117):

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{ne^2}{m} \tau_F = \frac{ne^2 L_F}{mv_F} = \frac{ne^2 v l_F}{mv_F}. \quad (3.119)$$

Заметим, что основное отличие выражений для электропроводности в рамках классической и квантовой моделей свободных электронов заключается в принципиально разных подходах к определению длины свободного пробега и средней скорости электронов, участвующих в переносе заряда. Поскольку при комнатной температуре $v_{\text{ср.кв}} \cong 10^5$ м/с, а $v_F \cong 10^6$ м/с, то длина свободного пробега электронов согласно квантовой теории как минимум на порядок превосходит ее значение в классической теории.

Вероятность столкновений (рассеяния) электронов пропорциональна плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, поскольку свободные состояния, куда переходят электроны в результате столкновений (рассеивания), непосредственно примыкают к поверхности Ферми. Отсюда следует, что вероятность рассеяния тем больше, чем больше плотность состояний $N(E_F)$, а, следовательно, время релаксации и длина свободного пробега обратно пропорциональны $N(E_F)$.

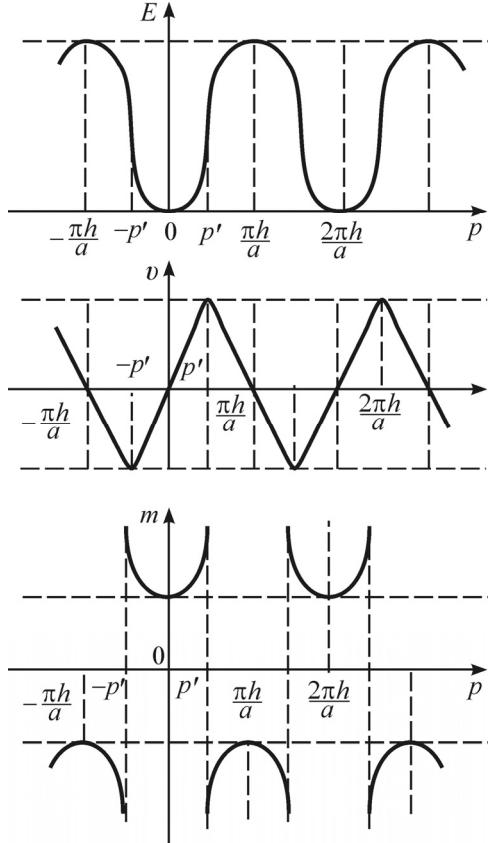


Рис. 3.89. Зависимость энергии (E), групповой скорости (v) и эффективной массы (m) электрона от импульса p

Отсюда вытекает важный вывод, что $\rho \sim N(E_F)$. Таким образом, *удельное сопротивление ρ зависит не только от количества и эффективности центров рассеяния электронов, но и от особенностей электронного строения металлов, а именно плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$.*

Рассмотрение электропроводности в приближении свободных электронов дало возможность качественно объяснить электропроводность материалов, в которых имеются свободные электроны. Однако причина появления таких электронов в одних и их отсутствие в других материалах оставалась не выясненной. Введение квантовых понятий в теорию свободных электронов лишь показало, что электропроводность связана с переносом не всех, а лишь фермиевских электронов. Таким образом, вопрос о том, почему одни материалы проводники, другие – диэлектрики, третьи – полупроводники, остался открытым.

Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть электропроводность с точки зрения квантово-механических представлений о *движении электронов в периодическом поле кристалла*, т. е. с применением понятия энергетических зон (см. п. 3.2.2). При этом в строгой теории учитывается, что из-за взаимодействия с периодическим полем решетки волновые функции электрона становятся блоховскими функциями. Кроме того, электроны необходимо характеризовать некоторой *эффективной массой $m_{\text{эфф}}$* , которая вблизи границы зоны может сильно отличаться от m .

Эффективная масса электрона может быть как больше, так и меньше массы свободного электрона, принимать отрицательные значения. В кристаллах с сильно выраженной решеточной анизотропией эффективная масса может иметь положительное значение для одних направлений и отрицательное для других. Эффективная масса – это не параметр частицы самой по себе (например, свободного электрона), а параметр особого класса частиц (квазичастиц), свойства которых нельзя рассматривать вне взаимодействия со всеми другими частицами системы. В этом контексте электрон также следует рассматривать как квазичастицу.

Тогда выражение (3.119) для электропроводности запишется в виде

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_{\text{эфф}}} = \frac{ne^2v l_F}{m_{\text{эфф}}v_F}. \quad (3.120)$$

Рассмотрим зависимость $m_{\text{эфф}}$ от положения уровня Ферми относительно границ зоны Бриллюэна. С учетом того, что импульс электрона связан с его волновым вектором соотношением $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, можно записать, что

$$\frac{1}{m_{\text{эфф}}} = \frac{dv}{dp} = \frac{d^2E(\mathbf{p})}{dp^2},$$

где $E(\mathbf{p})$ – энергия электрона, v – средняя скорость (для данного случая это v_F). В одномерном случае зависимости $E(p)$, $v(p)$ и $m_{\text{эфф}}(p)$ в системе расширенных зон имеют вид, указанный на рис. 3.89.

Из зависимостей для E , v и m , представленных на рис. 3.89, видно, что в центральной части зоны Бриллюэна справедливо приближение свободных электронов, зависимость $E(p)$ является вогнутой функцией (участок $0p'$, где $E(p)$ изменяется по параболе). В этом случае эффективная масса $m_{\text{эфф}}$ положительна и почти не отличается от обычной массы электрона. При увеличении импульса (волнового вектора) параболический вид кривой $E(p)$ исчезает и появляется точка перегиба p' . В этой точке эффективная масса $m_{\text{эфф}} \rightarrow \infty$ и электрон перестанет ускоряться. После прохождения этой точки кривизна функции $E(p)$ изменит знак и вместе с этим изменит знак и эффективная масса $m_{\text{эфф}}$. Отрицательная масса характеризует торможение электронов.

Влияние особенностей зонной структуры на электрические свойства особенно заметно у переходных d -металлов. Все переходные металлы не столь хорошие проводники, как типичные простые металлы. Атомы переходных d -металлов, как известно, имеют незаполненные внутренние оболочки (металлы группы железа, палладия и платины имеют, соответственно, незаполненные $3d$, $4d$, $5d$ -оболочки). Поскольку перекрытие внутренних d -оболочек соседних атомов относительно мало, то эффективная масса

d -электронов должна быть большой ($m_{\text{эфф}}/m \approx 10$), а d -зоны весьма узкие, с высокой плотностью электронных состояний.

Перенос заряда осуществляется в основном валентными s -электронами, поскольку d -электроны, имея большую эффективную массу, не ускоряются заметным образом во внешнем электрическом поле. Другими словами, наличие незаполненной d -зоны не оказывает существенного влияния на проводимость через изменение величины концентрации свободных электронов n . Однако при наличии незаполненной d -зоны резко возрастает вероятность рассеяния электронов проводимости (s -электронов), так как в этом случае имеется большое число разрешенных незанятых состояний за счет d -зоны, которые могут занимать электроны после рассеяния. Поскольку вероятность рассеяния пропорциональна плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, то в случае переходных металлов $\rho \sim [N_d(E_F) + N_s(E_F)]$, причем $N_d(E_F) \gg \gg N_s(E_F)$. Механизм рассеяния s -электронов в d -зону (механизм s - d -рассеяния) добавляется к обычному механизму s - s -рассеяния (рассеяния валентных s -электронов в s -зону), в результате чего электросопротивление ρ переходных металлов заметно больше, чем простых.

Рассмотрим теперь различные варианты заполнения зон Бриллюэна (см. п. 3.2.2). В трехмерном пространстве волновых чисел первая зона Бриллюэна для простой кубической решетки представляет собой куб со стороной $2\pi/a$, а в двумерном пространстве – квадрат такого же размера.

В частично заполненных зонах энергетические уровни заполнены вплоть до некоторого значения волнового числа k , меньшего π/a . Поскольку состояния с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$ равновероятны, то число электронов с положительными и отрицательными скоростями одинаково, и ток не идет. При включении внешнего поля поверхность Ферми смещается, и это равенство нарушается (рис. 3.90,а,б). В результате возникает электрический ток. Ситуация изменится, если зона заполнена полностью (рис. 3.90,в).

Электропроводность в таких кристаллах отсутствует. Дело в том, что суммарный импульс всех электронов, равный нулю в отсутствие электрического поля, не может изменяться при наложении поля, поскольку все разрешенные энергетические состояния заняты

и нет свободных состояний, в которые могли бы перейти возбужденные электроны. Поэтому электроны не могут быть возбуждены, вследствие чего электрический ток отсутствует. В этом случае кристалл является изолятором.

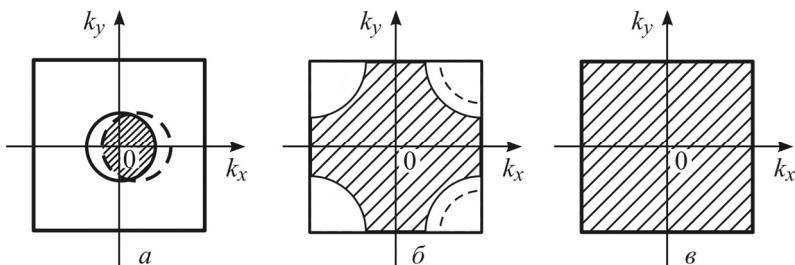


Рис. 3.90. Влияние внешнего поля, приложенного вдоль направления x , на энергию электронов в частично (а, б) и полностью (в) заполненных зонах

То, каким образом, с точки зрения зонной теории, материал становится *проводником*, *изолятором* и *полупроводником*, наглядно видно из графиков зависимости плотности состояний электронов $N(E)$ от энергии E (рис. 3.91). В случае *проводника* зона Бриллюэна или заполнена не полностью, или происходит перекрытие зон (рис. 3.91, а, б). Для *диэлектриков* и *полупроводников* в нижней зоне все разрешенные состояния полностью заполнены электронами, в то время как верхняя зона полностью свободна. Между этими зонами имеется разрыв в энергии ΔE (рис. 3.91, в), называемый *шириной запрещенной зоны*.

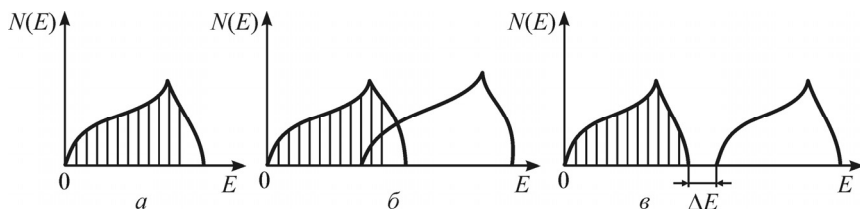


Рис. 3.91. Заполнение зон электронами: частично укомплектованная зона (а); перекрытие зон (б); разрыв между зонами (в)

Полупроводник – это твердое тело, в котором при $T = 0$ К наивысшая занимаемая энергетическая, так называемая *валентная зона* полностью заполнена, а в следующей – *зоне проводимости* –

не содержится электронов. Самый низкий уровень энергии в зоне проводимости отделен от самого высокого энергетического уровня валентной зоны только небольшой полосой запрещенных энергетических уровней (*энергетической щелью*). Электроны валентной зоны в полупроводнике не очень сильно связаны со своими атомами и могут легко возбуждаться термическими, электромагнитными и другими подобными воздействиями и переходить в зону проводимости. При этом в валентной зоне остаются носители положительного заряда, называемые *дырками*. Таким образом, полупроводниковые свойства связаны с присутствием некоторого количества электронов в зоне проводимости и наличием дырок в валентной зоне. Электроны и дырки возникают как при термическом возбуждении (при $T > \Delta E/k$), так и при введении в кристаллическую решетку подходящих примесных атомов. Соответствующие процессы называют собственным и примесным возбуждением, а материалы, в которых это происходит, *собственными и примесными полупроводниками*.

Различие между полупроводниками и диэлектриками является скорее количественным, чем качественным. И полупроводники, и диэлектрики имеют одинаковый характер заполнения зон, одинаковый характер изменения концентрации носителей с температурой (3.121), только к диэлектрикам относят такие вещества, у которых в силу больших значений ΔE электропроводность могла бы достигнуть заметных значений лишь при температурах, превышающих температуру их испарения. Условно вещества с шириной энергетической щели $\Delta E > 1$ эВ относят к диэлектрикам. В случае, $\Delta E = 1$ эВ и $T = 20^\circ\text{C}$ ($kT = 0,025$ эВ) количество электронов в зоне проводимости составляет $n \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$. Для сравнения можно указать, что большинство твердых тел содержит $\sim 5 \cdot 10^{28}$ атомов в 1 м^3 . Отсюда можно заключить, что лишь малая доля валентных электронов возбуждается и переходит в зону проводимости. Одним из лучших диэлектриков является алмаз ширина запрещенной зоны которого $\Delta E = 5,2$ эВ. Для сравнения высокочистые кремний и германий с собственной проводимостью имеют $\Delta E = 1,12$ и $0,66$ эВ соответственно.

Количество носителей тока любого знака можно повысить добавлением в полупроводник определенных примесей. Если введенными носителями являются электроны, то о полупроводнике гово-

рят, что он принадлежит к n -типу (это *донорная проводимость*). При условии, что введенные носители – дырки, полупроводник принадлежит к p -типу (*акцепторная проводимость*). Например, для превращения германия из собственного полупроводника в примесный при 20°C достаточно, чтобы концентрация примесей составляла больше одного атома на 10^9 атомов основного вещества.

Если полупроводник группы IVB периодической системы элементов, например германий, содержит примесь элемента группы VB, например сурьмы, которая образует раствор замещения, то каждый атом сурьмы вносит на один электрон больше, чем требуется для насыщения связей германия. Лишние электроны очень слабо связаны с атомами сурьмы, а их энергетические уровни расположены в энергетической щели германия непосредственно ниже зоны проводимости на величину ΔE_d (рис. 3.92, *а*). Величина $\Delta E_d \sim 0,01$ эВ для всех элементов группы VB в германии и $\sim 0,04$ эВ в кремнии. При сообщении электронам таких примесных уровней энергии ΔE_d они переходят в зону проводимости. Образующиеся при этом положительные заряды (дырки) локализуются на неподвижных атомах примеси и в электропроводности не участвуют.

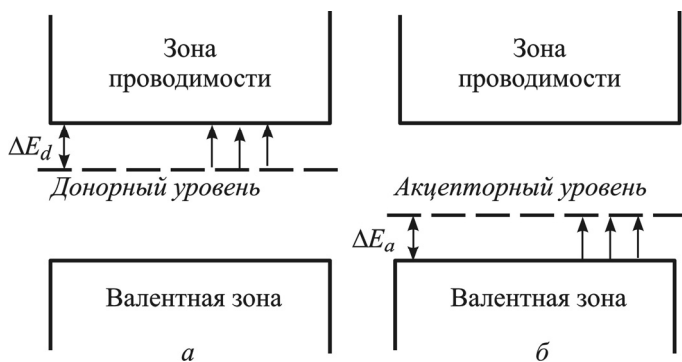


Рис. 3.92. Положение энергетических уровней в донорном (*а*) и акцепторном (*б*) полупроводниках

Если в твердом растворе сурьму заменить элементом группы IIIВ, например индием, то каждый атом индия внесет на один электрон меньше, чем необходимо для насыщения четырех связей германия. В результате у вершины валентной зоны на расстоянии

$\Delta E_a \sim 0,01$ эВ располагаются незаполненные уровни атомов индия (рис. 3.92,б). Близость этих уровней приводит к тому, что уже при относительно невысоких температурах электроны из валентной зоны переходят на примесные уровни. Связываясь с атомами индия, эти электроны теряют возможность перемещаться в решетке германия и в проводимости не участвуют. Носителями заряда в этом случае являются дырки, возникающие в валентной зоне, и которые служат носителями положительного заряда.

Существование у собственных полупроводников узкой энергетической щели объясняет наблюдаемое возрастание проводимости с температурой. Из-за невысокой концентрации носителей заряда (электронов и дырок) в полупроводниках, они являются невырожденными (в отличие от электронного газа в металлах). Поэтому качественный характер зависимости проводимости полупроводников от температуры должен быть аналогичен температурной зависимости концентрации носителей заряда n . В результате электропроводность полупроводников изменяется как

$$\sigma \sim n \sim \exp(-\Delta E/2kT), \quad (3.121)$$

где ΔE – ширина энергетической щели, T – температура.

3.5.2. Зависимость электропроводности металлов от температуры

Удельная электропроводность металлов и сплавов зависит от температуры. Как правило, электропроводность уменьшается с повышением температуры. Для описания температурной зависимости электропроводности необходимо рассмотреть основные механизмы рассеяния электронов при протекании тока в проводнике:

- *рассеяние электронов на локальных неподвижных (статических) центрах* (дефектах кристаллической решетки, атомах примеси и т.п.);

- *рассеяние электронов тепловыми колебаниями решетки – фононами.*

В меру независимости этих процессов эффективная частота соударений равна сумме частот соударений первого и второго процессов, т.е. $1/\tau_{\text{эф}} = 1/\tau_{\text{деф}} + 1/\tau_{\text{фон}}$. Это приводит к *правилу Матиссена*, согласно которому полное удельное электросопротивление

$$\rho_{\text{полн}} = \rho_{\text{ост}} + \rho_{\text{ид}}(T), \quad (3.122)$$

где $\rho_{\text{ост}}$ – не зависящее от температуры T *остаточное удельное электросопротивление*, связанное с чистотой и технологией получения образца металла и тем меньшее, чем совершеннее образец; $\rho_{\text{ид}}(T)$ – удельное электросопротивление идеальной решетки металла, обусловленное рассеянием на фононах и поэтому сильно зависящее от температуры.

Отношение $\rho_{\text{полн}}/\rho_{\text{ост}}$ является характеристикой совершенства и чистоты металла и часто используется в технических и исследовательских целях. В этом случае обычно определяют отношение удельных электросопротивлений образца при комнатной и гелиевой температурах $\rho_{293\text{К}}/\rho_{4,2\text{К}}$. Для совершенных монокристаллов высокой чистоты это отношение достигает значений 10^5 .

Для анализа температурной зависимости электропроводности перепишем выражение (3.122) в виде

$$1/\sigma = 1/\sigma_{\text{деф}} + 1/\sigma_{\text{фон}}(T), \quad (3.123)$$

где первый член определяет электропроводность, обусловленную рассеянием электронов на структурных дефектах (вакансиях, дислокациях, дефектах упаковки и т.п.) и примесных атомах, а второй – на фононах.

Рассмотрим, насколько сильно влияют различные виды дефектов кристаллической решетки на остаточное сопротивление металлов. Исключая температуры, близкие к точке плавления, влияние равновесных вакансий на это сопротивление пренебрежимо мало. Избыточную концентрацию вакансий можно создать путем быстрого охлаждения металла от высоких температур. Высокая избыточная плотность вакансий и межузельных атомов возникает при облучении металлов и сплавов, например, нейтронами или ионами. Эти виды точечных дефектов образуются также при пластической деформации, сопровождаемой пересечением дислокаций.

При комнатной температуре приращение сопротивления для простых металлов за счет вакансий и межузельных атомов составляет величину порядка $\Delta\rho \sim 1 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ на 1 ат. %.

При рассмотрении рассеяния электронов проводимости на дислокациях учитывают два эффекта: влияние дальнедействующего упругого поля напряжений от дислокаций и влияние ядра дислока-

ции. Расчеты показывают, что оба эффекта дают сопоставимые вклады в рассеяние электронов.

Очевидно, что различные дефекты имеют различную эффективность влияния на электросопротивление. Как показывают теоретические оценки и экспериментальные данные, остаточное сопротивление, отнесенное к атомной единице длины дислокации, намного меньше сопротивления, отнесенного к одной вакансии и ещё в большей мере к атомной единице длины дефекта упаковки. Например, для меди эффективность влияния точечных дефектов на электросопротивление оценочно в 10 раз больше, чем дислокаций, а дефектов упаковки – примерно в 100 раз.

Рассмотрим изменение электропроводности *в области высоких температур* (выше характеристической температуры Дебая Θ_D – см. п. 3.7), когда основное значение имеет рассеяние электронов на фононах. Каждый атом решетки совершает беспорядочные колебания около положения равновесия, оставаясь в пределах сферы с радиусом, равным амплитуде колебаний атомов a . Площадь поперечного сечения этой сферы, равную $S = \pi a^2$, можно принять за сечение рассеяния колеблющегося атома: электрон, проходя через проводник и попадая в один из таких дисков, испытывает рассеяние. При прочих одинаковых условиях вероятность попадания электрона в подобный диск, очевидно, пропорциональна площади диска, а длина свободного пробега электрона – обратно пропорциональна этой площади:

$$l \sim 1/S \sim 1/a^2.$$

Энергия колеблющегося атома пропорциональна квадрату амплитуды колебаний: $E \sim a^2$. С другой стороны, средняя энергия атомов, совершающих тепловые колебания в твердом теле, пропорциональна абсолютной температуре тела: $E \sim T$. Поэтому в области высоких температур длина свободного пробега электронов, обусловленная рассеянием на тепловых колебаниях решетки, обратно пропорциональна температуре тела $l \sim 1/T$. При рассматриваемых температурах фононы обладают столь высокими средними импульсами, что в единичных актах столкновения электронов с ними электроны практически полностью теряют скорость в первоначальном направлении, т.е. число столкновений до потери скорости $v \cong 1$. Тогда из (3.120) следует, что и электропроводность ме-

талла в области высоких температур должна иметь такую же зависимость от температуры, что и длина свободного пробега l :

$$\sigma \cong \sigma_{\text{фон}} \sim T^{-1}. \quad (3.123)$$

Этот же результат можно получить сразу, воспользовавшись тем, что согласно (3.154) концентрация фононов в металле при высокой температуре $n_{\text{ф}} \sim T$.

Таким образом, в области высоких температур, в которой основное значение имеет рассеяние на фононах, электропроводность металлов обратно пропорциональна температуре.

В области низких температур ($T \ll \theta_D$) основное значение имеет рассеяние на ионизированных примесных атомах. Рассеяние состоит в том, что примеси отклоняют электроны, проходящие вблизи них, и тем самым уменьшают скорость их движения в первоначальном направлении.

Задача о рассеянии заряженных частиц заряженными центрами впервые решена Э. Резерфордом при исследовании рассеяния α -частиц ядрами химических элементов. В применении к нашему случаю, число столкновений ν до полной остановки электрона имеет следующий вид:

$$\nu \sim v^4 \left(\frac{\epsilon}{Zq} \right)^2 m, \quad (3.124)$$

где v и m – соответственно скорость и масса электрона; ϵ – диэлектрическая постоянная кристалла; Zq – заряд рассеивающего иона.

С другой стороны, длина свободного пробега электронов при рассеянии их на ионизированных примесях обратно пропорциональна концентрации примесных атомов и от температуры не зависит.

Учитывая это и подставляя ν из (3.124) в (3.120), получим для *примесной электропроводности* металла

$$\sigma_{\text{прим}} \sim \frac{v_F l_F}{v_F} \sim v_F^3 \sim \text{const.}$$

Таким образом, электропроводность металлов в области низких температур, обусловленная рассеянием на ионизированных примесях, не зависит от температуры. Это полностью соответствует правилу Матиссена.

Для очень чистых металлов, содержащих малое количество примесей, основным механизмом рассеяния электронов в области низких температур может оказаться рассеяние на фононах. Найдем зависимость $\sigma(T)$ для этого случая.

Из теории Дебая для теплоемкости известно (3.184), что при $T \ll \theta_D$, число фононов (центров рассеяния) $n_\phi \sim T^3$. Значит и средняя длина свободного пробега электронов

$$l \sim \frac{1}{n_\phi} \sim T^3. \quad (3.125)$$

Эффективность рассеяния электронов на фононах также зависит от температуры. Оценим эффективность отдельного акта взаимодействия электрона с фононом при таких температурах. При взаимодействии электрона с фононом происходит поворот вектора импульса электрона $p_{эл}$, а энергия изменяется незначительно (рис. 3.93).

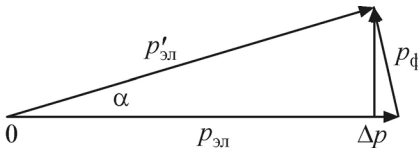


Рис. 3.93. Схема рассеяния электрона фононом

Изменение импульса электрона $\Delta p_{эл}$

$$\begin{aligned} \Delta p_{эл} &= p_{эл} - p'_{эл} \cos \alpha \approx \\ &\approx p_{эл} (1 - \cos \alpha) = 2p_{эл} \sin^2 \left(\frac{\alpha}{2} \right). \end{aligned}$$

С учетом того, что угол $\alpha \approx \frac{p_\phi}{p_{эл}} \ll 1$, получим выражение для оценки величины уменьшения импульса электрона в первоначальном направлении в результате одного столкновения с фононом

$$\Delta p_{эл} \approx p_{эл} \frac{\alpha^2}{2} = p_{эл} \frac{p_\phi^2}{2p_{эл}^2}.$$

Для полного уничтожения импульса электрона в этом направлении потребуется следующее число столкновений:

$$v \approx \frac{p_{\text{эл}}}{\Delta p_{\text{эл}}} \approx 2 \left(\frac{p_{\text{эл}}}{p_{\text{ф}}} \right)^2.$$

Определим, как изменяется v с температурой. Импульс электрона $p_{\text{эл}}$ от температуры практически не зависит, а температурную зависимость импульса фотона $p_{\text{ф}}$ оценим через среднюю энергию фонона $\varepsilon_{\text{ф}}$:

$$\varepsilon_{\text{ф}} = \frac{U_{\text{реш}}}{n_{\text{ф}}},$$

где $U_{\text{реш}}$ – энергия тепловых колебаний решетки; $n_{\text{ф}}$ – концентрация фононов.

Из теории Дебая для теплоемкости решетки известно (3.183–3.184), что в области низких температур $U_{\text{реш}} \sim T^4$, а $n_{\text{ф}} \sim T^3$. С учетом того, что скорость звука (см. п. 3.8.1) изменяется с температурой слабо, получим прямо пропорциональную зависимость импульса фотона от температуры:

$$p_{\text{ф}} = \frac{\varepsilon_{\text{ф}}}{v_{\text{зв}}} \sim T.$$

Таким образом, число столкновений для полного уничтожения импульса электрона $v \sim T^{-2}$. Окончательно с учетом (3.120) и (3.125) для температурной зависимости электропроводности в области низких температур $T \ll \theta_{\text{Д}}$ получим

$$\sigma_{\text{фон}} \sim \frac{v_F l_F}{v_F} \sim T^{-5}. \quad (3.126)$$

Таким образом, *при низких температурах электропроводность металлов, обусловленная рассеянием электронов на фононах, обратно пропорциональна T^{-5} .*

Точный учет взаимодействия между колебаниями атомов и электронов проводимости для случая низких температур выполняется с помощью методов квантовой статистики. При этом для удельного электросопротивления получается выражение (формула Блоха–Грюнвальдена)

$$\rho_{\text{фон}} \approx \frac{KT^5}{A\theta_D^6} \int_0^{\theta_D/T} \frac{4x^4}{e^x - 1} dx, \quad (3.127)$$

где K – постоянная, связанная с удельным объемом; θ_D – характеристическая температура Дебая, A – атомная масса.

Для высоких температур $T/\theta_D \geq 1$

$$\rho_{\text{фон}} \approx KT/4A\theta_D^2.$$

При низких температурах $T/\theta_D \ll 1$ интеграл стремится к постоянному значению и сопротивление пропорционально T^5 :

$$\rho_{\text{фон}} \approx 124,4KT^5/A\theta_D^6.$$

Действительно, для металлов с поверхностью Ферми, близкой к сферической, закон T^5 начинает выполняться при $T/\theta_D < 0,1$. Примером таких металлов являются щелочные металлы. Для металлов со сложной поверхностью Ферми этот закон начинает выполняться при гораздо более низких температурах.

Как известно, при высокой температуре сопротивление чистых металлов увеличивается прямо пропорционально температуре:

$$\rho_t = \rho_0(1 + \alpha(T - T_0)), \quad (3.128)$$

где α – температурный коэффициент электрического сопротивления.

Для всех чистых металлов, за исключением переходных, $\alpha \approx 0,004 \text{ K}^{-1}$. Переходные металлы, и особенно ферромагнетики, имеют более высокое значение α (порядка $0,01 \text{ K}^{-1}$).

В табл. 3.20 приводятся справочные данные по электрическим свойствам и характеристическим температурам Дебая ряда чистых металлов.

Таблица 3.20

Удельное электросопротивление ρ , температурный коэффициент α при 0°C и характеристическая температура θ_D ряда металлов

Свойство	Металлы						
	Al	Be	W	Fe	Cu	Mo	Ti
ρ , мКОм см	2,50	3,2	4,89	8,6	1,55	5,03	42
α , 10^{-5} K^{-1}	460	900	510	651	433	473	546
θ_D , К	433	1481	383	477	347	423	420

На рис. 3.94 приведена температурная зависимость электросопротивления для бериллия. Заметим, что поскольку этот металл имеет большое значение характеристической температуры, то нелинейный характер зависимости наблюдается в широком интервале температур.

У большинства переходных металлов (включая лантаниды и актиниды) при температуре $T < \theta_D$ температурная зависимость электросопротивления описывается как

T^n , где $n = 2-5,3$. В переходных металлах при низких температурах наряду с рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки действуют и другие механизмы рассеяния. Возможным механизмом является *переход валентных s -электронов на d -уровень*, тогда в температурной зависимости появляется член T^3 .

У многих переходных металлов зависимость электросопротивления описывается выражением вида $AT^2 + BT^5$, где A и B – постоянные. Появление квадратичного члена обусловлено *рассеянием электронов на электронах*. Квадратичный характер температурной зависимости сопротивления ρ , обусловленного этим механизмом рассеяния, объясняется тем, что в соответствии с принципом запрета Паули, в электрон-электронном взаимодействии могут принимать участие только те электроны, для которых оба начальных состояния заняты, а оба конечных – свободны. Кроме того, начальные и конечные состояния обоих электронов должны находиться в слое kT около поверхности Ферми. Такое двойное действие принципа Паули и приводит к тому, что $\rho \sim (kT/E_F)^2$.

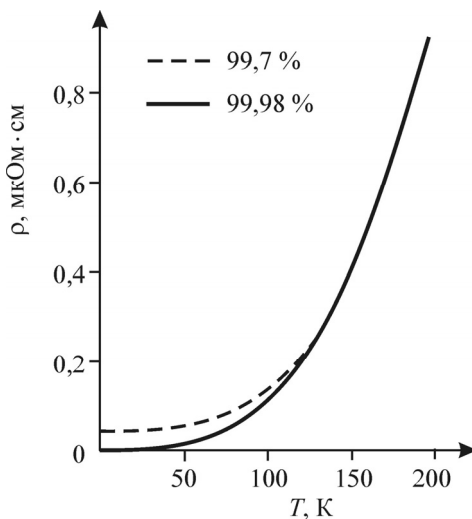


Рис. 3.94. Температурная зависимость электросопротивления бериллия различной чистоты

Наиболее значителен вклад электрон-электронного взаимодействия в переходных металлах, поскольку легкие и подвижные s -электроны эффективно рассеиваются на относительно тяжелых, почти неподвижных d -электронах. Рассеяние при этом тем больше, чем больше отношение эффективных масс d - и s -электронов.

Аномальное изменение электросопротивления переходных металлов наблюдается и при температурах выше характеристической. При этом отклонение от линейности у металлов IV и V групп отрицательное (более медленный рост сопротивления), у металлов VI группы отклонение от линейности положительное (ускоренный рост сопротивления). Эти закономерности у переходных металлов тесно связаны с особенностями их зонной структуры, влияющей на описанные выше механизмы рассеяния электронов.

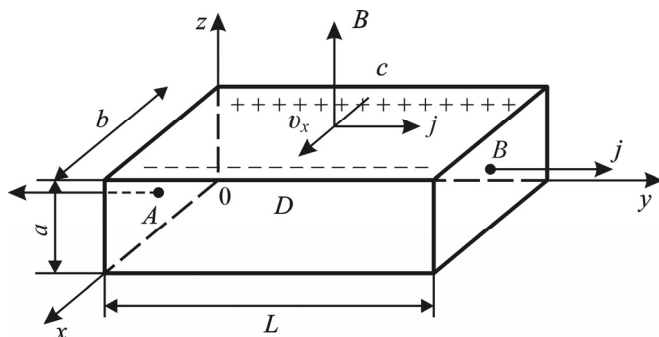
Для редкоземельных ферромагнитных и антиферромагнитных металлов характерно взаимодействие между электронами проводимости и локализованными магнитными моментами f -электронов (s - f -обменное взаимодействие). Оно приводит к тому, что при наложении электрического поля возникает дополнительное рассеяние электронов на неоднородностях в системе магнитных (*спиновых*) моментов ионов. Эти неоднородности, как и в случае тепловых колебаний решетки, можно связать с особым рода квазичастицами – магнонами. *Магنون* – это элементарное возмущение спиновой системы (системы магнитных моментов ионов), отвечающее повороту (опрокидыванию) под действием тепловых флуктуаций одного спина на 180° . Каждое возмущение описанного типа порождает в ферромагнитном кристалле так называемые *спиновые волны*. С увеличением температуры увеличивается степень неоднородности спиновой системы (растет число магнонов) и поэтому увеличивается магнитная составляющая электросопротивления, достигая предельной величины в точке Кюри.

Рассеяние электронов на неоднородностях системы спинов выражено тем сильнее, чем больше величина магнитного момента атома. Наиболее велик магнитный момент иона у редкоземельных металлов, с чем связывают аномально большое значение удельного электросопротивления у этих металлов, которое достигает $100 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$.

3.5.3. Эффект Холла

Наличием в твердых телах носителей тока обусловлено важное явление, получившее название *эффекта Холла*, который состоит в следующем. Пусть по проводнику прямоугольной формы, имеющему длину L , ширину b и толщину a , течет ток плотности j в направлении оси y от A к B (рис. 3.95).

Рис. 3.95. Схема возникновения эффекта Холла



Выберем на боковых сторонах проводника точки C и D , разность потенциалов между которыми равна нулю. Если теперь проводник внести в магнитное поле, индукция которого $\mathbf{B}$ направлена перпендикулярно проводнику вдоль оси z , то между точками C и D возникает разность потенциалов граней U_X , называемая *электродвижущей силой эффекта Холла*. Как показывает опыт, при не слишком сильных полях U_X оказывается пропорциональной индукции поля B , плотности тока j и ширине проводника b :

$$U_X = R_X \cdot B j \cdot b. \quad (3.129)$$

Коэффициент пропорциональности R_X является константой материала и называется *постоянной Холла*, имеющей размерность $\text{м}^3/\text{Кл}$.

Рассмотрим физическую природу эффекта Холла в металлах. Обозначим через $\mathbf{v}$ скорость направленного движения электронов, вызванного протеканием электрического тока через образец. Как известно, на движущиеся в магнитном поле заряды действует *сила Лоренца*, направленная перпендикулярно векторам $\mathbf{B}$ и $\mathbf{v}$:

$$\mathbf{F} = -e[\mathbf{v}\mathbf{B}].$$

Под действием силы Лоренца электрон будет отклоняться от первоначального направления движения к одной из граней. Вследствие этого одна сторона прямоугольного проводника заряжается отрицательно, а другая – обремененная электронами – положительно. В результате внутри образца возникает поперечное электрическое поле Холла E_X . Процесс будет идти до тех пор, пока электрическое поле E_X не станет достаточно большим и не скомпенсирует силу, вызвавшую отклонение носителей заряда к боковым граням. При равновесии $eE_X + e[vB] = 0$. Тогда разность потенциалов между точками D и C равна $U_X = b \cdot |E_X| = b \cdot [vB]$. Учитывая, что плотность тока в проводнике $j = (-e)nv$, где n – концентрация электронов, находим $v = -j/ne$. Подставляя это значение в выражение для U_X , получим

$$U_X = \frac{b}{ne} [jB]. \quad (3.130)$$

Сравнение этого выражения с (3.129) дает для постоянной Холла значение $R_X = 1/ne$. Постоянная Холла считается положительной, если векторы j , B , E_X образуют правовинтовую систему координат, и отрицательной, если эти векторы образуют левовинтовую систему координат. Таким образом, знак R_X совпадает со знаком носителей заряда.

В табл. 3.21 приведены результаты экспериментального определения постоянной Холла для ряда чистых металлов и сравнение с теоретическим расчетом, в предположении, что концентрация электронного газа n равна числу валентных электронов.

Таблица 3.21

**Экспериментальные и расчетные значения постоянной Холла
для чистых металлов**

Металл	Na	Cs	Cu	Ag	Au	Bi	Be	Cd	Zn
$R_{X \text{ эксп,}} 10^{-11} \text{ м}^3/\text{Кл}$	-25	-78	-5,5	-8,9	-7,1	$-5 \cdot 10^4$	+24	+6	+10
$R_{X \text{ расч,}} 10^{-11} \text{ м}^3/\text{Кл}$	-24	-73	-7,4	-10	-10	-4,1	-2,5	-6,4	-4,6

Из приведенных в табл. 3.21 данных следует, что удовлетворительное согласие теории с экспериментом существует для металлов первой группы Периодической таблицы элементов и значительно менее удовлетворительное согласие для металлов других групп. Аномально высокое значение постоянной Холла имеют элементы V группы периодической системы Bi, Sb и As. У висмута, например, R_H почти в 10^4 раз больше, чем у меди. У ряда металлов (Na, Cs, Si, Ag и др.) эффект Холла имеет отрицательный знак, у других металлов (Be, Cd, Zn и др.) – положительный. Так как все металлы обладают электронной проводимостью, то, казалось бы, знак эффекта Холла у всех у них должен быть одинаков, вследствие того, что под действием магнитного поля поток электронов отклоняется вполне определенным образом. Тем не менее, у ряда металлов знак эффекта Холла оказался как раз противоположным. Объяснение этому явлению частично дает зонная теория твердого тела.

Из зонной теории известно, что если зона проводимости металла заполнена электронами менее, чем наполовину, то электроны такой зоны ведут себя нормально, как частицы, обладающие положительной эффективной массой и отрицательным зарядом. Знак постоянной Холла у таких металлов – отрицательный. К таким металлам относятся, например, элементы I группы Периодической таблицы элементов. Если же зона проводимости металла укомплектована почти полностью, то остающиеся в ней незаполненные уровни – дырки – ведут себя как частицы, обладающие положительной эффективной массой и положительным зарядом. Такие металлы имеют дырочную проводимость, вследствие чего знак постоянной Холла у них положительный. К таким металлам относятся цинк, кадмий, бериллий и др. Аномально высокое значение постоянной Холла у висмута объясняется низкой концентрацией электронов вне почти заполненных зон.

Эффект Холла получил широкое практическое применение. Это один из наиболее эффективных методов изучения энергетического спектра носителей заряда в металлах и полупроводниках. На его основе оказалось возможным создание ряда устройств и приборов для измерения токов высокой частоты, измерения постоянных и переменных магнитных полей. На эффекте Холла основано действие магнитных насосов для стимулирования циркуляции жидких

металлов и других проводящих жидкостей, а также магнитогидродинамических (МГД) генераторов энергии.

3.5.4. Связь электросопротивления со строением сплавов

Электропроводность твердых растворов. При образовании твердого раствора электропроводность металла снижается независимо от того, больше или меньше электропроводность растворенного металла по сравнению с основным металлом. Это связано, в первую очередь, с искажениями кристаллической решетки и, соответственно, увеличением рассеяния электронов. Повышение электросопротивления при образовании твердого раствора может быть весьма значительным. Например, введение 0,2 ат. % As или Fe в золото приводит к увеличению электросопротивления золота в 2 раза.

Искажение решетки является не единственной причиной роста электрического сопротивления твердых растворов. Электрические свойства твердого раствора обусловлены также химическим взаимодействием компонентов, причем, чем больше различие между их валентностями, тем больше добавочное сопротивление. Для малой концентрации легирующего компонента (кроме переходных металлов) справедливо соотношение

$$\rho = \rho_0 + C\xi,$$

где $\xi = a + b(Z - Z_p)^2$, ρ_0 – сопротивление основного металла, C – атомное содержание легирующего металла, a и b – константы ($a, b \approx 0,3 \div 0,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), Z и Z_p – валентности легирующего компонента и металла-растворителя. Квадратичная зависимость ρ от $(Z - Z_p)$ обусловлена наличием неупорядоченных областей избыточного заряда, на которых происходит дополнительное рассеяние электронов с эффективностью, пропорциональной $(Z - Z_p)^2$ (см. формулу 3.124).

В зависимости от типа диаграммы состояния в металлических системах наблюдаются различные концентрационные зависимости электросопротивления. Если два металла A и B образуют непрерывный ряд твердых растворов и их электронное строение не сильно отличается друг от друга (например, Cu–Ag, Cu–Au, Ag–Au), то согласно (3.120) электрическое сопротивление в сплавах

различного состава определялся главным образом длиной свободного пробега электронов. Максимальное значение электросопротивления при этом имеет сплав, содержащий равное количество атомов металлов A и B (см. рис. 3.66, a). Сплав этого состава имеет максимально искаженную кристаллическую решетку. Концентрационная зависимость электросопротивления в этом случае носит параболический характер и $\rho \sim C(1 - C)$, где C и $(1 - C)$ – относительные доли металлов в сплаве.

Если электронное строение металлов, образующих непрерывный ряд твердых растворов, заметно отличается друг от друга (например, в сплавах благородных металлов с переходными металлами), то максимум концентрационной зависимости электросопротивления смещается в сторону переходного металла. Это обусловлено переходом валентных электронов на более глубокие недостроенные d - и f -уровни переходных металлов, что приводит к уменьшению концентрации электронов проводимости.

При упорядочении твердого раствора электрическое поле ионного остова решетки становится более симметричным, что увеличивает длину свободного пробега и, соответственно, уменьшает электросопротивление. На рис. 3.71 приведены кривые зависимости электросопротивления сплавов меди с золотом от концентрации. В этой системе при низких температурах существуют два полностью упорядоченных сплава Cu_3Au и CuAu со специфическими кристаллическими сверхструктурами. Кривая a , аналогично кривым на рис. 3.66, соответствует закаленным сплавам, имеющим неупорядоченную структуру твердого раствора. Кривая b соответствует отожженным сплавам, в которых прошел процесс упорядочения. По расположению точек m и n относительно прямой c можно судить о степени дальнего порядка: для полностью упорядоченных твердых растворов они лежат практически на прямой, соединяющей значения сопротивлений обоих чистых металлов.

Упорядочение твердых растворов необязательно связано с неограниченной растворимостью компонентов. Оно возможно и в промежуточных фазах. При этом электрическое сопротивление уменьшается.

Электропроводность гетерогенных систем. Электрическая проводимость сплава, состоящего из двух и более фаз, *аддитивно* складывается из проводимостей фаз. Правило аддитивности доста-

точно хорошо выполняется для нетекстурованных сплавов, состоящих из сравнительно крупных равноосных кристаллов. Проводимости фаз при этом должны несильно отличаться друг от друга. В таком случае электропроводность *изменяется линейно* в зависимости от объемной концентрации компонентов.

Однако в ряде случаев наблюдается существенное *отклонение от правила аддитивности*.

Такое отклонение имеет место в *мелкодисперсных системах*, когда размеры кристаллитов одной из фаз соизмеримы с длиной свободного пробега. В этом случае происходит дополнительное рассеяние электронов на включениях. Максимальный эффект рассеяния, а следовательно, и максимальное повышение электросопротивления соответствует размерам включений порядка 1 нм. При этом повышение электрического сопротивления может достигать 10–15 %.

Также заметное отклонение от правила аддитивности наблюдается во многих *эвтектических сплавах*. Это во многом объясняется тем, что в дисперсной эвтектической смеси на величине проводимости сказываются искажения решетки по развитым границам кристаллов, входящих в эвтектику.

Электропроводность систем с образованием соединений. Электропроводность химических соединений (промежуточных фаз постоянного состава), как правило, значительно меньше электропроводности элементов, из которых состоит соединение. Уменьшение электропроводности при химическом взаимодействии компонентов объясняется тем, что *металлическая связь между атомами, по крайней мере, частично заменяется ковалентной или даже ионной* и концентрация носителей заряда уменьшается (см. п. 3.1.5). Это изменение характера межатомной связи при химическом взаимодействии металлов приводит часто к тому, что получающееся соединение становится даже полупроводником (например, Mg_2Sn , SbZn , Mg_3Sb_2). При отклонении химического состава соединения с полупроводниковым характером проводимости от идеального стехиометрического наблюдается резкое уменьшение электрического сопротивления.

Заметим, что для промежуточных фаз *дальтонидного* типа экстремум концентрационной зависимости любого свойства (в том числе электросопротивления) лежит внутри области гомогенности

фазы, а для фаз *бертоллидного* типа – на границе области существования фазы.

Металлический характер проводимости наблюдается у алюминидов, нитридов, боридов, карбидов. Силициды (особенно с большим количеством атомов кремния) часто проявляют полупроводниковые свойства.

3.5.5. Влияние холодной деформации на электросопротивление

Удельное электрическое сопротивление *чистых металлов* даже при значительном наклепе (холодной деформации) возрастает всего лишь на несколько процентов (приблизительно на 2–6 %). Увеличение сопротивления при деформации объясняется искажениями пространственной решетки кристаллов. Наклепанные металлы имеют большие значения остаточного сопротивления. Отжиг холоднодеформированного металла приводит к снижению электросопротивления вследствие частичного устранения дефектов решетки. Как правило, при температурах отжига, соответствующих температуре рекристаллизации, электросопротивление становится приблизительно равным исходному.

Аналогично чистым металлам ведут себя и однородные твердые растворы.

Наклеп же сплавов, образующих *неоднородные твердые растворы* (например, Ni–Cr, Ni–Cu, Fe–Al, Cu–Mn, Au–Cr и др.), приводит к падению электросопротивления, которое снова возрастает при рекристаллизационном отжиге. Это связано с тем, что холодная механическая деформация разрушает неоднородную структуру твердого раствора и располагает атомы статистически.

В тех металлах и сплавах, у которых энергия дефектов упаковки мала, а, следовательно, процесс генерации этих дефектов облегчен, при наклепе наблюдается больший (по сравнению с вышеприведенными значениями) прирост электросопротивления $\Delta\rho/\rho$ вследствие высокой эффективности рассеяния электронов на дефектах упаковки. Так, если в чистой меди ρ в результате наклепа увеличивается примерно на 4 %, то в сплаве Cu-3 % Si – на 13 %, что связано с уменьшением энергии дефектов упаковки с введением Si и, соответственно, увеличением их количества после наклепа.

Влияние холодной деформации и последующего отжига на электрическое сопротивление сплавов, имеющих *гетерогенную структуру*, определяется не только возникновением или устранением искажений решетки, но и изменением взаимного расположения структурных составляющих. Одним из проявлений этого явления, является тот факт, что под влиянием наклепа электрическое сопротивление стальной проволоки содержанием 0,58 % углерода не только не возрастает, но весьма ощутимо уменьшается (на 5,5 %).

Объясняется это тем, что пластинчатый перлит под влиянием деформации ориентируется пластинками цементита, имеющими высокое сопротивление, вдоль проволоки, понижая тем самым электросопротивление сплава. Уменьшение электрического сопротивления в результате образования ориентированной структуры преобладает над его увеличением, получающимся вследствие наклепа феррита. Отпуск при температуре 400–650 °С деформированного образца приводит к дальнейшему уменьшению сопротивления (рис. 3.96). Отжиг при более высокой температуре ликвидирует преимущественную ориентацию цементитных пластин, что повышает электросопротивление сплава.

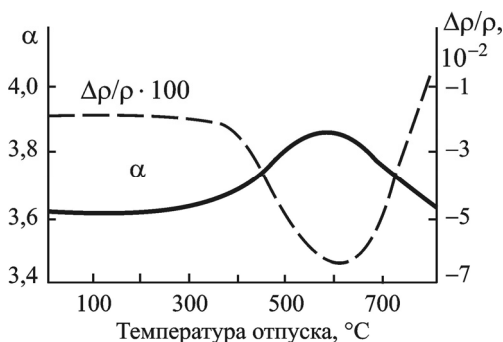


Рис. 3.96. Изменение электрического сопротивления ($\Delta\rho/\rho$) и температурного коэффициента электросопротивления α стали с 0,58 % углерода в зависимости от температуры отжига после обжатия на 73,5 %

3.5.6. Изменение электрических свойств при фазовых превращениях

Решение ряда научных и практических задач металловедения и физики металлов возможно после экспериментального определения изменения электрических свойств сплавов. Одним из важных

направлений в таких исследованиях является изучение фазовых превращений различного типа с помощью измерения электрических параметров.

Магнитные превращения оказывают заметное влияние на электрические свойства. Так, у ферромагнитных металлов температурная зависимость электрического сопротивления имеет аномалии, обусловленные возникновением спонтанной намагниченности ниже точки Кюри θ_K . В частности при понижении температуры ниже точки Кюри θ_K сопротивление ферромагнитного никеля падает резче, чем изоморфного парамагнитного металла палладия.

Объяснение этого явления связано с особенностями s - d -рассеяния в ферромагнитных d -металлах. В рамках модели Мотта необходимо отдельно рассматривать зоны с разным направлением спина, т.е. рассматриваться $d\uparrow$, $d\downarrow$, $s\uparrow$ и $s\downarrow$ -подзоны (рис. 3.97).

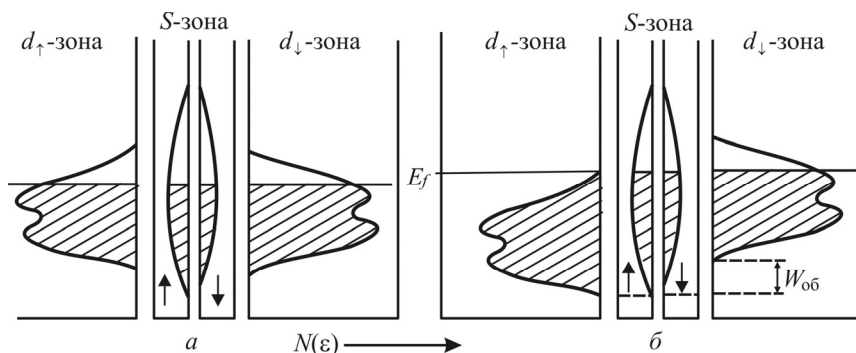


Рис. 3.97. Относительное расположение s - и d -подзон для электронов с противоположным направлением спинов:

- a – парамагнитное состояние ($T > \theta_K$), при котором суммарная плотность электронных состояний на уровне Ферми имеет максимальную величину,
- b – ферромагнитное состояние ($T = 0$ K), при котором происходит сдвиг подзон d -электронов на величину обменного взаимодействия $W_{об}$

Рассеяния типа $s\uparrow \rightarrow d\uparrow$ и $s\downarrow \rightarrow d\downarrow$ считаются независимыми. Выше точки Кюри θ_K концентрация электронов с обеими ориентациями одинакова. При $T < \theta_K$ в результате возникновения самопроизвольной намагниченности число d -электронов, например с ориентацией ($d\uparrow$), может возрасть, а с ориентацией ($d\downarrow$) – уменьшаться, причем такое перераспределение электронов усили-

вается при понижении температуры. Пренебрегая вкладом d -электронов в перенос заряда, можно считать, что электропроводность в основном определяется процессом рассеяния s -электронов в свободные состояния d -зоны (механизм s - d -рассеяния). Вследствие сдвига зон при температурах ниже точки Кюри происходит уменьшение суммарной плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ за счет уменьшения плотности состояний, например d -электронов со спинами ($d\uparrow$). Соответственно с понижением температуры (ростом намагниченности) происходит уменьшение электросопротивления. Таким образом, в ферромагнетиках ниже точки Кюри величина электросопротивления ρ должна быть меньше ρ изоморфного переходного парамагнитного металла. Величина этого эффекта может достигать нескольких десятков процентов.

При температуре плавления $T_{пл}$ электрическое сопротивление жидкого металла приблизительно в 1,5–2 раза больше, чем твердого, что можно объяснить нарушением строгого порядка атомов при плавлении, а также некоторым изменением межатомной связи. Скачкообразное изменение электросопротивления при плавлении большинства металлов (за исключением Ga, Hg, Sb, Bi) можно рассчитывать по формуле

$$(\rho_{ж}/\rho_{тв})T_{пл} = \exp(80L_{пл}/T_{пл}), \quad (3.131)$$

где $L_{пл}$ – скрытая теплота плавления (кДж/моль); $\rho_{ж}$ и $\rho_{тв}$ – электросопротивление жидкой и твердой фаз.

Электросопротивление сурьмы при плавлении в отличие от классических металлов уменьшается. Это связано с тем, что в твердом состоянии сурьма имеет решетку с выраженной в достаточной степени ковалентной связью. При плавлении эта связь разрушается и заменяется металлической. Изменение характера межатомной связи в сурьме и приводит к падению электросопротивления.

С помощью измерения электропроводности можно строить некоторые диаграммы состояния систем сплавов, а также изучать явления, происходящие при дисперсном твердении сталей и сплавов, не испытывающих аллотропического превращения.

На рис. 3.98 показано измерение электрического сопротивления при старении при температурах 20 и 225 °С сплава алюминия с 4,5 % меди.

Как следует из приведенной на рис. 3.98 зависимости, в отличие от высокотемпературного старения при 225 °С, приводящего в результате распада твердого раствора к падению электросопротивления, старение при 20 °С приводит к его повышению. Это связано с образованием на ранних стадиях старения зон Гинье-Престона, обладающих повышенной рассеивающей способностью по отношению к электронам проводимости, вследствие чего и растет электросопротивление. При высокотемпературном старении электросопротивление сплава уменьшается вследствие выделения из раствора соединения CuAl_2 с образованием собственной пространственной решетки.

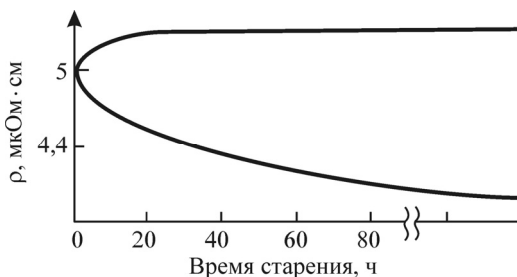


Рис. 3.98. Изменение электросопротивления при старении сплава алюминия с 4,5 % меди

3.5.7. Сверхпроводимость

Впервые явление сверхпроводимости открыто Х. Камерлинг-Онессом при исследовании электросопротивления ртути при низких температурах. Неожиданно обнаружено, что при температуре $T = 4,15$ К электросопротивление образца скачкообразно уменьшилось до нуля. Температура, при которой исчезает электросопротивление, получила название *температуры перехода в сверхпроводящее состояние*, или *критической температуры* T_K .

Свыше 40 металлических элементов периодической системы при различных условиях способны переходить в сверхпроводящее состояние. Среди чистых элементов минимальной T_K обладает вольфрам ($T_K = 0,001$ К); рекордное значение критической температуры 9,2 К принадлежит ниобию. Переход к бинарным сплавам со структурой типа А-15 позволил увеличить T_K сначала до 18 К в соединении Nb_3Sn , а затем до 23,3 К в соединении Nb_3Ge . Известны также такие сверхпроводящие соединения, как Nb_3Al , V_3Ga , NbN , NbC с $T_K = 14\text{--}18$ К.

В 1986 г. Й.Г. Беднорц и К.А. Мюллер сделали первое сообщение о возможной *высокотемпературной сверхпроводимости* (ВТСП) в оксидной системе $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ с критической температурой сверхпроводящего перехода равной 30–35 К. В настоящее время наиболее изученными и перспективными являются соединения на основе иттрия $\text{YM}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ со структурой дефектного по кислороду перовскита (например, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с $T_{\text{к}} = 93$ К), а также керамические соединения на основе висмута $\text{Bi-M}^{2+}\text{-Cu-O}$ (например, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ с $T_{\text{к}} = 108$ К). Рекордным значением критической температуры $T_{\text{к}} = 135$ К (под давлением $T_{\text{с}} = 165$ К) обладает соединение $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$.

В 2001 году обнаружен диборид магния MgB_2 с температурой перехода в сверхпроводящее состояние при $T_{\text{к}} = 40$ К. В 2008 году открыт новый класс сверхпроводящих соединений с высокими значениями критической температуры $T_{\text{к}}$ – слоистые соединения на основе железа и элементов V группы. Так, например, соединение $\text{GdO}_{0.88}\text{F}_{0.12}\text{FeAs}$ имеет $T_{\text{к}} = 53$ К.

В сверхпроводниках любого состава при каждой заданной температуре ниже $T_{\text{к}}$ сверхпроводимость разрушается при определенном значении магнитного поля $H_{\text{к}}$, которое получило название *критического поля*, и *критической плотности тока* $j_{\text{к}}$ через образец. Максимальное значение критического поля (магнитной индукции) $B_{\text{к}} = \mu_0 H_{\text{к}} = 60$ Тл для низкотемпературных сверхпроводников достигнуто в фазах Шевреля для соединения PbMo_6S_8 . Еще более высокие значения критического поля наблюдаются у керамических высокотемпературных сверхпроводников.

Самые высокие значения плотности критического тока $j_{\text{к}}$ при $T \sim 0$ К до 10^{11} А/м² достигнуты на соединениях со структурой типа А-15.

Многочисленные эксперименты, выполненные на монокристаллах и тонких пленках ВТСП-керамики, показывают, что сверхпроводящий материал может нести ток более 10^9 А/м² в магнитных полях до 50 Тл при температурах кипения жидкого азота. Этого достаточно, чтобы удовлетворить требования как сильноточной энергетики, так и криоэлектроники. Однако реально на объемных сверхпроводящих материалах (керамике и проводах) пока достигнуты гораздо меньшие значения критических токов, которые к то-

му же сильно подавляется даже слабыми магнитными полями. Считают, что важнейшей причиной такого поведения является ослабление сверхпроводимости в местах контактов отдельных сверхпроводящих зерен оксидной керамики из-за очень малой длины когерентности в ВТСП материалах.

Величина критического поля возрастает при понижении температуры, так что на диаграмме $H_k - T$ (рис. 3.99) значения критических полей описываются кривой, ограничивающей на этой диаграмме область существования сверхпроводящего состояния. Кривая $H_k - T$ для различных сверхпроводников представляет собой параболу:

$$H_k(T) = H_k(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right].$$

Такой простой характер зависимости $H_k(T)$ принципиально упрощает методику определения больших значений критического поля при температурах, близких к 0 К. Для этого достаточно экспериментально определить зависимость $T_k(H)$ в слабых полях и провести экстраполяцию значений критического поля на нужную температуру.

В. Мейсснером и Р. Оксенфельдом установлено, что при охлаждении сверхпроводника в магнитном поле и переходе его в сверхпроводящее состояние наблюдается выталкивание магнитного поля из образца. Сверхпроводник ведет себя как *идеальный диамагнетик*, внутри которого магнитная индукция $B = 0$. *Идеальный диамагнетизм, также как и отсутствие электросопротивления у металла в сверхпроводящем состоянии является фундаментальным свойством явления сверхпроводимости.*

Но внешнее магнитное поле все же проникает в образец на характерную величину $\lambda \sim 10^{-8}$ м, получившую название *глубины проникновения магнитного поля* в сверхпроводник. В этом поверхностном слое циркулируют незатухающие электрические токи, создающие магнитный момент, компенсирующий внешнее магнитное поле.



Рис. 3.99. Зависимость критического магнитного поля H_k от температуры

При переходе материала в сверхпроводящее состояние происходит скачок теплоемкости за счет электронного вклада, решеточный вклад при этом не меняется. Кристаллическая структура сверхпроводника при переходе в сверхпроводящее состояние не изменяется.

Первой теорией, достаточно успешно описавшей свойства сверхпроводников, является теория Ф. Лондона и Г. Лондона, которая основывается на *двухжидкостной модели* сверхпроводника. Считалось, что при $T < T_k$ в сверхпроводнике имеются сверхпроводящие и нормальные электроны. При $T \rightarrow 0$ К все электроны стремятся стать сверхпроводящими. Но эта теория не могла ответить на вопрос: что собой представляют сверхпроводящие электроны?

Микроскопический механизм сверхпроводимости установлен Дж. Бардиным, Л. Купером, Дж. Шриффером и Н.Н. Боголюбовым (так называемая *теория БКШ*). Так как кристаллическая структура не изменяется при сверхпроводящем переходе, естественно связать сверхпроводимость с изменением свойств электронной системы в металлах. Но электроны в металлах образуют ферми-систему. А с точки зрения квантовой механики в системе частиц с нецелочисленными спинами не может существовать явления сверхтекучести или сверхпроводимости. Сверхпроводимость и сверхтекучесть (открытая в жидком гелии при $T < 2,17$ К) могут существовать лишь в бозе-системах. Поэтому, чтобы объяснить сверхпроводимость, необходимо найти механизм, обеспечивающий достаточно сильное притяжение между электронами, приводящее к образованию связанных электронных пар, обладающих нулевым или целочисленным спином.

Исходным пунктом теории БКШ служит признание наличия в сверхпроводниках так называемых *куперовских связанных пар электронов*, которые состоят из электронов с противоположно направленными импульсами и спинами. Возникает вопрос: за счет чего две отрицательно заряженные частицы могут притягиваться друг к другу? При этом для образования сверхпроводящего состояния силы притяжения должны превышать силу кулоновского отталкивания между электронами.

Для низкотемпературных сверхпроводников наиболее вероятным механизмом, приводящим к притяжению электронов, является *взаимодействие пары электронов друг с другом с участием колебаний решетки* (фононов). При движении электрона в кристалли-

ческой решетке положительно заряженные ионы, рядом с которыми пролетает электрон, получают импульс силы в направлении электрона и начинают смещаться в этом направлении. Так как скорость электрона $\sim 10^6$ см/с, а частота колебаний атомов решетки $\sim 10^{13}$ с $^{-1}$, то за время смещения иона на максимальное расстояние под действием импульса, сообщенного иону электроном, электрон успевает сместиться на расстояние $\sim 10^{-7}$ м. В результате за движущимся электроном образуется область избыточного положительного заряда, к которой при определенных условиях может притягиваться другой электрон. Если возникающие таким образом силы притяжения между двумя электронами превышают силы кулоновского отталкивания, то образуются связанные двухэлектронные состояния, получившие название *куперовской пары*.

На языке квантовой механики это взаимодействие электронов в решетке можно характеризовать как процесс обмена взаимодействующих электронов с фононами. Электрон, движущийся в металле, нарушает режим колебаний решетки – возбуждает фононы. Энергия возбуждения передается другому электрону, который поглощает фонон. В результате такого обмена фононами возникает дополнительное взаимодействие между электронами, которое имеет характер притяжения. Взаимодействие, обусловленное обменом фононами, наиболее сильно проявляется у электронов, обладающих противоположными импульсами и спинами. При низких температурах это притяжение у веществ, являющихся сверхпроводниками, превышает кулоновское отталкивание.

В отличие от электронов, имеющих полуцелый спин, куперовская пара это по существу новая частица, имеющая спин, равный нулю. И, таким образом, в отличие от частиц с полуцелым спином, подчиняющихся запрету Паули и описываемых статистикой Ферми-Дирака, куперовские пары подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна. Для них не существует запрета Паули.

В соответствии со статистикой Бозе минимальной энергией такая система частиц обладает тогда, когда все они находятся в одном состоянии; причем, чем больше их оказывается в этом состоянии, тем труднее какой-либо из частиц выйти из данного состояния. Происходит так называемая *бозе-конденсация*. Таким образом, все электронные пары имеют одинаковые волновые функции и, следовательно, одинаковые фазы. Отсутствие сопро-

тивления в сверхпроводнике объясняется тем, что движение всех электронных пар в кристалле можно описать как распространение одной суммарной электронной волны, которая не рассеивается решеткой, потому что решетка сама участвует в образовании этой волны, т.е. тепловые волны решетки – фононы согласованы с электронной волной.

Расчет показывает, что размер куперовских пар, называемый *длиной когерентности* $\xi \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ м. Это означает, что внутри области, занимаемой любой парой, окажутся центры многих миллионов пар ($\sim 10^7$ других пар). Следовательно, куперовские пары нельзя представлять в виде независимых частиц. Огромное перекрытие волновых функций пар усиливает эффект спаривания. Таким образом, процесс образования куперовских пар – это коллективный эффект.

В куперовские пары объединяются не все электроны проводимости. При температуре T , отличной от абсолютного нуля, имеется некоторая вероятность того, что пара будет разрушена. Поэтому всегда наряду с парами имеются «нормальные» электроны, движущиеся по кристаллу обычным образом. Чем ближе T к T_k , тем доля нормальных электронов становится больше, обращаясь в единицу при $T = T_k$.

При образовании куперовских пар энергия системы из двух электронов понижается на величину энергии связи электронов Δ в паре. Для разрушения пары и появления двух независимых электронов требуется конечная энергия не менее Δ . В результате этого происходит перестройка энергетического спектра металла, и спектр нормальных электронов становится отделенным от энергетического уровня, соответствующего основному состоянию сверхпроводника, *энергетической щелью* Δ . По теории БКШ величина щели связана с T_k соотношением $\Delta_{T=0} = 3,5kT_k$, где k – постоянная Больцмана, и составляет $(10^{-2} - 10^{-3})$ эВ. Теория БКШ предсказывает, что вблизи критической температуры энергетическая щель уменьшается с ростом T по закону

$$\Delta(T) = 1,74 \cdot \Delta_{T=0} \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^{1/2}$$

и обращается в нуль при $T = T_k$. Соответственно все куперовские пары разрушаются, и вещество переходит в нормальное (несверхпроводящее) состояние.

Значения энергии, принадлежащие этой щели, запрещены. Поскольку возбужденное состояние электронной системы, находящейся в сверхпроводящем состоянии, отделено от основного состояния энергетической щелью, то квантовые переходы этой системы не всегда возможны. При малых скоростях своего движения (при силе тока меньшей критического) электронная система не возбуждается, а это и означает появление сверхпроводимости.

Кроме вышеизложенной теории БКШ, предлагались и другие теории сверхпроводимости. Например, экситонный механизм, модель резонирующих валентных связей и др. При экситонном механизме сверхпроводимости считают, что спаривание электронов происходит за счет взаимодействия не только с колебаниями решетки, но и с электронами тоже, т.е. возбуждениями электронного типа. Следует отметить, что теория БКШ не применима к высокотемпературной сверхпроводимости, поскольку установлено, что механизм высокотемпературной сверхпроводимости не является фоновым. К настоящему времени механизм высокотемпературной сверхпроводимости окончательно еще не установлен.

Все сверхпроводники можно разделить на два класса. *Сверхпроводники I рода* – это сверхпроводящие чистые металлы за исключением ниобия и технеция. Они имеют небольшие критические поля и обладают идеальным диамагнетизмом. *Сверхпроводниками II рода* являются в основном сплавы и соединения. Они характеризуются более высокими значениями критических полей, причем имеют два значения критического поля – нижнее H_{k1} и верхнее H_{k2} . Температурные зависимости критических полей H_{k1} и H_{k2} полностью аналогичны параболической зависимости для сверхпроводника I рода, приведенной на рис. 3.99. В полях меньше H_{k1} сверхпроводники II рода являются идеальными диамагнетиками и полностью выталкивают из объема магнитное поле. В полях $H_{k1} < H < H_{k2}$ магнитное поле частично проникает в объем сверхпроводника, сохраняя при этом нулевое сопротивление. Такое состояние называется *смешанным* и характеризуется наличием в объеме сверхпроводящих и нормальных областей. Нормальные области располагаются параллельно силовым линиям магнитного поля в

сверхпроводники и имеют диаметр порядка двух длин когерентности – 2ξ (рис. 3.100).

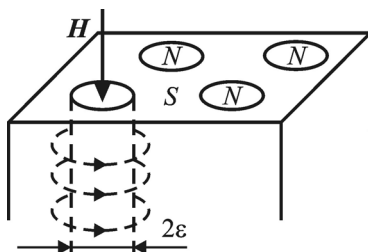


Рис. 3.100. Проникновение магнитного поля в сверхпроводник II рода

Каждая нормальная область, называемая *флюксонидом* или *вихрем потока*, несет один квант магнитного потока $\Phi_0 = \pi\hbar/e$.

Вихри потока образуют в монокристаллических областях сверхпроводящего материала упорядоченную вихревую решетку. С увеличением магнитного поля количество вихрей потока увеличивается, и при $H = H_{к2}$ они смыкаются и сверхпроводимость исчезает.

Так как при смыкании вихрей потока их число на единицу площади имеет величину порядка $1/\pi\xi^2$, то значение верхнего критического поля определяется *длиной когерентности* ξ :

$$H_{к2} = B_{к2}/\mu_0 = \Phi_0/\mu_0\pi\xi^2 = \hbar/\mu_0e\xi^2. \quad (3.132)$$

Теория сверхпроводников I рода и II рода получила название ГЛАГ (по имени ее авторов В.Л. Гинзбурга, Л.Д. Ландау, А.А. Абрикосова и Л.П. Горькова). Показано, что сверхпроводниками I рода являются материалы, имеющие параметр Гинзбурга–Ландау $\lambda/\xi < 1/\sqrt{2}$, а у сверхпроводников II рода $\lambda/\xi > 1/\sqrt{2}$, где λ – глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник. Теория ГЛАГ объясняет существование смешанного состояния в сверхпроводниках II рода отрицательным знаком поверхностной энергии раздела нормальной и сверхпроводящей областей в случае малой длины когерентности и большой глубины проникновения магнитного поля.

При протекании электрического тока через сверхпроводник II рода в перпендикулярном к нему магнитном поле H ($H_{к1} < H < H_{к2}$) вихри потока взаимодействуют с током и перемещаются в направлении, перпендикулярном направлению поля и тока. Этот процесс сопровождается диссипацией энергии и может приводить к исчезновению сверхпроводимости. Поэтому большие значения

критической плотности тока j_k могут наблюдаться только в материалах с закрепленными вихрями потока. Такие сверхпроводники II рода называются *жесткими*. Явление закрепления вихрей потока в объеме сверхпроводника называется *пиннингом*, а центры закрепления – *центрами пиннинга*. Эффективными центрами пиннинга являются скопления дислокаций, границы зерен и особенно мелко-дисперсные включения несверхпроводящих фаз в объеме сверхпроводника. В жестких сверхпроводниках движение магнитного потока сильно затруднено дефектами, и кривые намагничивания обнаруживают сильный *гистерезис*.

3.6. Магнитные свойства твердых тел

3.6.1. Основные определения. Классификация веществ по магнитным свойствам

Любое тело, помещенное во внешнее магнитное поле $\mathbf{H}$, намагничивается, т. е. приобретает собственный магнитный момент, равный сумме проекций на направление $\mathbf{H}$ магнитных моментов атомов этого тела. Суммарный магнитный момент единицы объема тела называется интенсивностью намагничивания или *намагниченностью* $\mathbf{I}$:

$$\mathbf{I} = \frac{\sum \mathbf{p}_i}{V}, \quad (3.133)$$

где $\mathbf{p}_i$ – магнитный момент i -го атома. В изотропных телах $\mathbf{I}$ есть вектор, параллельный или антипараллельный вектору $\mathbf{H}$. Величина намагниченности пропорциональна внешнему полю:

$$\mathbf{I} = \chi \mathbf{H}. \quad (3.134)$$

Безразмерный коэффициент пропорциональности χ называется *объемной магнитной восприимчивостью*. В изотропных телах магнитная восприимчивость является скалярной, а в анизотропных – тензорной величиной. Поэтому в анизотропных средах направление вектора намагниченности может не совпадать по направлению с направлением внешнего поля. Магнитная восприимчивость единицы массы называется *удельной восприимчивостью* χ_g :

$$\chi_g = \chi/\rho,$$

а отнесенная к грамм-атому – *атомной (молярной) восприимчивостью* χ_a :

$$\chi_a = \chi_{\Gamma} A = \chi A/\rho, \quad (3.135)$$

где A – атомная масса; ρ – плотность вещества.

Намагниченность I выражает интенсивность магнитного поля, создаваемого магнитными моментами атомов; она складывается векторно с индукцией внешнего магнитного поля $B_0 = \mu_0 H$ и определяет *индукцию поля* B внутри тела:

$$B = \mu_0 (H + I). \quad (3.136)$$

Для изотропных тел векторную сумму можно заменить алгебраической:

$$B = \mu_0 (H + I).$$

Здесь $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная проницаемость вакуума.

В системе СИ намагниченность I и напряженность поля H измеряют в А/м, а индукцию B – в Теслах ($1 \text{ Тл} = 1 \text{ В} \cdot \text{с}/\text{м}^2$).

Выражение (3.136) можно преобразовать:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 \chi H = (1 + \chi) \mu_0 H = \mu_0 \mu H. \quad (3.137)$$

В этом выражении $\mu = 1 + \chi$ – *относительная магнитная проницаемость* вещества.

Магнитная восприимчивость устанавливает связь между внешним магнитным полем и магнитным полем, создаваемым атомами тела. Магнитная восприимчивость может быть как положительной, так и отрицательной, так как вектор I либо параллелен, либо антипараллелен вектору H .

Все вещества по их магнетизму можно разбить на два больших класса: *магнитно-неупорядоченные* и *магнитно-упорядоченные*. К первому классу относятся *диамагнетики* и *парамагнетики*. Ко второму – *ферромагнетики*, *антиферромагнетики* и *ферримагнетики*.

Элементарные магнитные моменты магнетиков первого класса хаотично расположены в пространстве, в магнетиках второго класса моменты расположены упорядоченно.

В магнитно-упорядоченных твердых телах локализованные в узлах решетки элементарные магнитные моменты располагаются упорядоченно за счет обменного взаимодействия между электронами, носящего электростатический характер.

Если локальные моменты имеют одинаковую величину и одно и то же направление, то имеют дело с явлением *ферромагнетизма*. В *антиферромагнетиках* равные по величине моменты направлены противоположно и компенсируют друг друга. В *ферримагнетиках* параллельные противоположно направленные моменты имеют разную величину. Поскольку в них соседние магнитные моменты не компенсируют друг друга, то ферримагнетики так же, как и ферромагнетики, являются *спонтанно намагниченными*, т.е. обладают макроскопической объемной намагниченностью даже в отсутствии внешнего магнитного поля.

Магнитная восприимчивость диа- и парамагнетиков очень мала (порядка 10^{-5} – 10^{-7}) и в обычных условиях является величиной постоянной, не зависящей от величины приложенного поля. Для парамагнитных веществ χ является *положительной*, а для диамагнитных – *отрицательной* величиной. В большинстве случаев абсолютные значения магнитной восприимчивости парамагнетиков выше, чем диамагнетиков. При помещении в неоднородное магнитное поле диамагнетик выталкивается, а парамагнетик втягивается в область высокой напряженности поля (вследствие антипараллельности векторов $\mathbf{I}$ и $\mathbf{H}$ в первом случае и их параллельности во втором). На этом принципе основана методика определения величины магнитной восприимчивости этих магнетиков.

Магнитная восприимчивость магнитно упорядоченных магнетиков (ферро- и ферримагнетиков) может достигать величины порядка 10^5 . При достижении некоторой критической температуры магнитный порядок в магнитно упорядоченных магнетиках исчезает (температуры Кюри в ферро- и ферримагнетиках, Нееля – в антиферромагнетиках). В отличие от магнитно-неупорядоченных магнетиков магнитная восприимчивость упорядоченных магнетиков зависит от величины приложенного поля.

В соответствии с вышесказанным диа- и парамагнитные вещества принято называть слабомагнитными, а ферро- и ферримагнитные – сильномагнитными.

3.6.2. Магнитные свойства изолированных атомов

Как показано выше, любое вещество, помещенное во внешнее магнитное поле, намагничивается. Объяснение физической сущно-

сти этого явления основано на представлении об атомном строении вещества и электронно-ядерном строении атомов.

Рассмотрим вначале магнитные свойства свободных, изолированных друг от друга атомов. Такой случай реализуется, например, в идеальных газах. Известно, что атомы имеют электронно-ядерное строение: в центре атомов расположено положительно заряженное ядро из нейтронов и протонов, а вокруг ядра (согласно квазиклассической планетарной модели) по замкнутым орбитам движутся электроны. Вращающийся по орбите электрон эквивалентен замкнутому контуру с током, имеющему магнитный момент $\mathbf{M}$, равный произведению силы тока i на площадь контура S_0 :

$$\mathbf{M} = iS_0.$$

Ток i , создаваемый электроном с зарядом e , движущимся по круговой орбите радиусом r с частотой ν , равен $i = e\nu = e\omega_0/2\pi$. Тогда орбитальный магнитный момент электрона массой m равен $M = \frac{e\omega_0}{2\pi} \cdot \pi r^2 = \frac{e}{2m} mr^2 \omega_0$. Здесь выделена величина $l_{\text{мех}} = mr^2 \omega_0$, которая представляет *механический момент электрона* при его движении по орбите. Можно записать:

$$\mathbf{M} = -\frac{e}{2m} \cdot \mathbf{l}_{\text{мех}},$$

поскольку заряд электрона отрицателен и ток течет в сторону, противоположную направлению вращения. Отношение модулей механического и магнитного моментов называется *гиромагнитным отношением*; для орбитального движения электрона оно равно

$$\gamma = \frac{|\mathbf{l}_{\text{мех}}|}{|\mathbf{M}|} = \frac{e}{2m}.$$

Вследствие квантования $l_{\text{мех}}$ его наименьшее значение (квант) равно $\hbar/2\pi = \hbar$, а *квант магнитного момента* или *магнетон Бора*

$$M_B = \frac{e}{2m} \cdot \hbar = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2. \quad (3.138)$$

Таким образом, орбитальное движение электрона приводит к появлению орбитального магнитного момента.

Кроме орбитального магнитного момента, электрон обладает *собственным* или *спиновым магнитным моментом*

$$M_{\text{спин}} = \frac{e}{2m} \cdot \hbar, \quad (3.139)$$

который численно равен магнетону Бора. Необходимо отметить, что спиновое гиромагнитное отношение в два раза больше, чем орбитальное, так как спиновый механический момент равен $\hbar/2$.

Собственные магнитные моменты есть и у других частиц, из которых состоит атом, – протонов и нейтронов, но масса каждой из них в ~ 1836 раз больше массы электрона, поэтому их магнитные моменты во столько же раз меньше магнетона Бора (ядерный магнетон $M_{\text{яд}} = 5,051 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2$).

Согласно квантовой механике модули механического $|L_{\text{мех}}|$ и магнитного $|M_{\text{магн}}|$ моментов атомов зависят от *орбитального квантового числа* l :

$$|L_{\text{мех}}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar,$$

$$|M_{\text{магн}}| = \frac{e}{2m} \cdot \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar,$$

где $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, n – главное квантовое число. Таким образом, в состояниях с $l = 0$, т.е. в s -состояниях, орбитальные механический и магнитный моменты равны нулю, и только в состояниях p, d, f они отличны от нуля.

Аналогично для спина модули механического и магнитного моментов равны:

$$|s| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} \cdot \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar;$$

$$|\mu_{\text{спин}}| = 2\sqrt{s(s+1)} \cdot M_{\text{Б}} = \sqrt{3} \cdot M_{\text{Б}},$$

так как для электрона в атоме спиновое квантовое число $s = 1/2$.

Для нахождения магнитного момента многоэлектронного атома вначале определяют суммарные моменты всех его электронов – орбитальный L и спиновый S :

$$|L| = \sqrt{L(L+1)} \cdot \hbar;$$

$$|S| = \sqrt{S(S+1)} \cdot \hbar.$$

Этим полным моментам отвечают свои суммарные орбитальные и спиновые квантовые числа L и S , которые связаны с соответствующими квантовыми числами отдельных электронов. Число L

может принимать все целочисленные значения, заключенные между минимальным и максимальным значениями алгебраической суммы $\sum_i l_i$ орбитальных квантовых чисел l_i отдельных электронов. Число S может принимать значения, отличающиеся друг от друга на 1 и заключенные между минимальным и максимальным значениями алгебраической суммы $\sum_i s_i$ спиновых квантовых чисел l_i отдельных электронов.

Полный момент количества движения $\mathbf{J}$ оболочки многоэлектронного атома является векторной суммой суммарных орбитального $\mathbf{L}$ и спинного $\mathbf{S}$ моментов $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, а его модуль определяет полный угловой квантовый числом J

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar,$$

где $J = L+S, L+S-1, \dots, L-S+1, L-S$, если $L > S$; и $J = S+L, S+L-1, \dots, S-L+1, S-L$, если $L < S$.

Такой порядок суммирования моментов, когда сначала формируются результирующие орбитальный $\mathbf{L}$ и спиновый $\mathbf{S}$ моменты, а затем они складываются в полный угловой момент $\mathbf{J}$, носит название $L-S$ -связи, или связи по *Рессель–Саундерсу*.

Полному моменту количества движения $\mathbf{J}$ соответствует полный магнитный момент атома $\mathbf{M}_J$:

$$|\mathbf{M}_J| = g M_B \sqrt{J(J+1)}, \quad (3.140)$$

где $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ называется *фактором Ланде*

для многоэлектронного атома.

Очевидно, что этот магнитный момент может иметь $2J+1$ возможных проекций на направление поля.

В качестве полного магнитного момента атома часто приводят максимальное положительное значение его проекции на направление магнитного поля $M_{JB_0} = g m_J M_B$, где m_J – магнитное квантовое число, которое может принимать целочисленные значения от $-J$ до $+J$, т.е. $M_{JB_0}^{\text{макс}} = g M_B J$. Так, магнитный момент атома водорода

да в основном состоянии ($L = 0$, $S = 1/2$, $g = 2$) с $J = 1/2$ считается равным $M_H = M_B$; для свободного атома железа, у которого орбитальный магнитный момент заморожен, $J = S = 2$, $g = 2$ и $M_{Fe} = 4M_B$.

У всех атомов и ионов с заполненными оболочками $L = 0$, $S = 0$ и $J = 0$. Поэтому магнитные моменты таких атомов и ионов равны нулю.

Для объяснения магнитных свойств атомов различных элементов существенным является знание правил заполнения электронных слоев атомов по мере увеличения их атомных номеров. Эти правила установлены немецким физиком Ф. Хундом из анализа атомных спектров элементов; они позволяют объяснить, какая комбинация суммарного орбитального и спинового моментов многоэлектронного атома имеет минимальную энергию, т.е. реализуется в первую очередь (см. п. 3.1.2).

Правило Хунда (первое) гласит, что наименьшей энергией обладает уровень с наибольшим (при заданной электронной конфигурации) значением суммарного спина и наибольшим суммарным орбитальным моментом L (для спинов это означает преимущественность параллельной ориентации). Согласно этому правилу у атомов переходных и редкоземельных элементов недостроенные d - или f -оболочки всегда обладают нескомпенсированными (не равными нулю) спинowymi и орбитальными магнитными моментами. В атомах нормальных (не переходных) элементов магнитно активны только недостроенные валентные слои (если они есть), а все внутренние слои полностью достроены и поэтому имеют нулевой результирующий магнитный момент (см. рис. 3.12). Отметим, что не равным нулю моментом обладает атом кислорода, у которого четное число электронов, но спиновые моменты двух из них нескомпенсированы.

Таким образом, магнитные свойства изолированных атомов зависят только от строения их электронных оболочек. Существуют атомы как с нулевым, так и с отличным от нуля суммарным магнитным моментом.

При воздействии на свободный атом внешнего магнитного поля проявляются два эффекта – поляризационный и ориентационный. *Поляризационный эффект* состоит в возникновении у атома маг-

нитного момента, направленного против вызвавшего его внешнего поля; этот эффект и есть *диамагнетизм* атомов. Диамагнетизм – это универсальный магнитный эффект, присущий всем атомам без исключения.

Ориентационный эффект действия внешнего магнитного поля проявляется только в том случае, если атом имеет ненулевой собственный магнитный момент. В этом случае магнитный момент атома устанавливается параллельно внешнему магнитному полю; этот ориентационный эффект намагничивания называется *парамагнетизмом*.

3.6.3. Физическая природа диамагнетизма

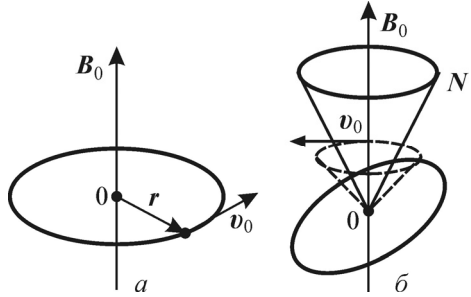
Независимо от того, равен ли нулю или нет результирующий магнитный момент изолированного атома, при помещении атома во внешнее магнитное поле у него возникает магнитный момент, направленный против поля $\mathbf{B}_0$, т.е. диамагнитный момент. Согласно квазиклассической модели атома, электроны движутся по замкнутым орбитам, каждая из которых может быть представлена как виток с током. Из теории электромагнетизма в соответствии с законом Ленца следует, что при изменении магнитного потока через контур с током (т.е. при помещении атома во внешнее магнитное поле $\mathbf{B}_0$) в контуре возникает ЭДС индукции и индуцированный магнитный момент, направленный против $\mathbf{B}_0$.

Диамагнизм, как эффект, присущ всем веществам без исключения, однако он может подавляться более сильными другими магнитными эффектами противоположной направленности (пара- или ферромагнетизмом). В чистом виде диамагнетизм наблюдается в веществах, атомы или молекулы которых имеют нулевой собственный магнитный момент в отсутствие внешнего поля – таковыми являются, например, благородные газы.

Для количественного описания диамагнетизма рассмотрим электрон, вращающийся по круговой орбите радиусом r , плоскость которой перпендикулярна внешнему магнитному полю $\mathbf{B}_0$ (рис. 3.101,а). Частота вращения в отсутствие поля определяется из равенства центробежной силы и силы кулоновского притяжения:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2}.$$

Рис. 3.101. Образование дополнительного магнитного момента:
 a – при внешнем поле, перпендикулярном плоскости орбиты электрона; $\bar{b}$ – при внешнем поле, не перпендикулярном плоскости орбиты



Угловая частота вращения равна

$$\omega_0 = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{e^2}{m^2 r^3} \right)^{1/2}.$$

Во внешнем поле B_0 на электрон дополнительно действует сила Лоренца $F = e[v \times B_0]$, которая направлена по радиусу орбиты к ее центру или от центра в зависимости от направления поля B_0 .

Уравнение движения запишется в виде

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{e^2}{r^2} \pm veB_0,$$

а новую частоту вращения $\omega = v/r$ можно найти из выражения

$$\frac{m\omega^2}{r} = \frac{m\omega_0^2}{r} \pm \frac{e\omega B_0}{r} \quad \text{или} \quad \omega^2 = \omega_0^2 \pm \frac{e\omega B_0}{m}.$$

Поскольку $\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0)$ и, учитывая, что $\omega + \omega_0 \cong 2\omega$, получим

$$(\omega - \omega_0) \cdot 2\omega = \pm \frac{e\omega B_0}{m}$$

и

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{eB_0}{2m} = \omega_0 \pm \omega_L,$$

где $\omega_L = eB_0 / 2m$ – ларморова угловая частота.

Таким образом, что все электроны, независимо от направления их вращения, изменяют в магнитном поле частоту вращения на величину ω_L . Следовательно, изменяется их орбитальный магнитный момент, причем направление добавочного момента, связанного с изменением частоты, противоположно направлению вектора $\mathbf{B}_0$.

Если магнитное поле не перпендикулярно плоскости орбиты, то под действием поля орбита прецессирует (рис. 3.101,б). Нормаль к плоскости орбиты описывает коническую поверхность вокруг $\mathbf{B}_0$, двигаясь с той же ларморовой частотой ω_L . Видно, что в результате прецессии орбиты электрон совершает дополнительное круговое движение, что вызывает появление дополнительного замкнутого тока Δi и магнитного момента

$$\Delta M = \Delta i s_0 = -e \frac{\omega_L}{2\pi} s_0 = -\frac{e^2 s_0}{4\pi m} \cdot B_0,$$

где s_0 – площадь контура, который описывает электрон.

Магнитный момент многоэлектронного атома равен сумме моментов отдельных электронных орбит. Если атом содержит z электронов, причем $\langle \rho^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния электронов от оси, проходящей через ядро параллельно полю, то

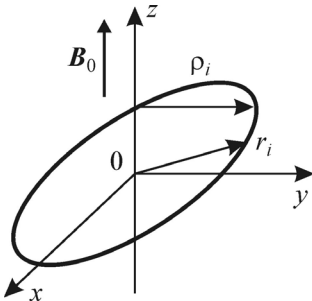


Рис. 3.102. Связь между средним значением квадрата расстояния электронов от оси и средним значением квадрата радиуса орбиты

$$\begin{aligned} \Delta M_{\text{ат}} &= z \Delta M = -\frac{Ze^2 \pi \langle \rho^2 \rangle}{4\pi m} \cdot B_0 = \\ &= -\frac{Ze^2 \langle \rho^2 \rangle}{4m} \cdot B_0. \end{aligned}$$

Найдем связь между средним значением квадрата расстояния электронов $\langle \rho^2 \rangle$ и средним значением квадрата радиуса электронных орбит $\langle r^2 \rangle$ в случае сферически симметричного атома. Введем ортогональную систему координат, ось z совпадает с направлением внешнего поля $\mathbf{B}_0$ (рис. 3.102).

Если r_i – радиус орбиты, и ρ_i – расстояние до оси z , то

$$\begin{aligned}\langle \rho^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle, \\ \langle r^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \\ \text{и } \langle x^2 \rangle &= \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle.\end{aligned}$$

Поэтому $\langle \rho^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$.

Таким образом, дополнительный магнитный момент сферически симметричного атома равен

$$\Delta M_{\text{ат}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{Ze^2 \langle r^2 \rangle}{4m} \cdot B_0.$$

Учитывая, что намагниченность $I = n \cdot \Delta M_{\text{ат}}$, где n – число атомов в единице объема, получим окончательное выражение для объемной диамагнитной восприимчивости:

$$\chi_{\text{диа}} = \frac{I}{H} = n \Delta M_{\text{ат}} \cdot \frac{\mu_0}{B_0} = - \frac{\mu_0 n Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m}. \quad (3.141)$$

Из полученного выражения следует, что *диамагнитная магнитная восприимчивость не зависит от температуры и прямо пропорциональна порядковому номеру элемента Z* . Принимая для $a \approx 10^{-10}$ м, $n \approx 5 \cdot 10^{28}$ м⁻³, получим $\chi_{\text{диа}} \approx 10^{-6} Z$.

3.6.4. Физическая природа парамагнетизма

Парамагнетизм веществ является проявлением ориентационного воздействия внешнего магнитного поля в случае ненулевых собственных магнитных моментов атомов (или молекул) этого вещества. Классическая теория парамагнетизма предложена П. Ланжевеном, затем обобщена с учетом квантовых представлений. Рассмотрим кратко сущность квантовой теории парамагнетизма.

В отсутствие магнитного поля магнитные моменты атомов ориентированы хаотически, так как взаимной ориентации препятствует тепловое движение атомов. При наложении внешнего магнитного поля B_0 происходит ориентация магнитных моментов парал-

тельно направлению поля. Устанавливается динамическое равновесие между ориентирующим действием магнитного поля и разориентирующим действием теплового движения, в результате тело характеризуется определенной намагниченностью. Для ее вычисления необходимо просуммировать проекции магнитных моментов M_{JB_0} атомов на направление поля $\mathbf{B}_0$. При этом следует учитывать дискретность возможных значений M_{JB_0} из-за условия квантования (3.140):

$$M_{JB_0} = gM_B m_J,$$

где g – множитель Ланде (равен 2 при спиновом магнетизме и 1 при орбитальном магнетизме); M_B – магнетон Бора; m_J – магнитное квантовое число, которое может принимать целочисленные значения от $-J$ до $+J$ (J – внутреннее квантовое число).

Энергия взаимодействия магнитного момента атома с полем $\mathbf{B}_0$ равна $W = (\mathbf{M}_J \mathbf{B}_0) = M_{JB_0} B_0$, где M_{JB_0} – проекция вектора $\mathbf{M}_J$ на направление поля. Вероятность распределения магнитных моментов по различным направлениям относительно направления магнитного поля определяется законом Больцмана:

$$P = C \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) = C \cdot \exp\left(-\frac{M_{JB_0} B_0}{kT}\right).$$

Тогда средняя величина проекции магнитного момента атома

$$\langle M_{JB_0} \rangle = \frac{\sum M_{JB_0} \cdot \exp\left(\frac{M_{JB_0} B_0}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{M_{JB_0} B_0}{kT}\right)}.$$

Суммирование ведется по всем возможным $(2J+1)$ дискретным значениям M_{JB_0} . Расчет по этой формуле дает следующий результат:

$$\langle M_{JB_0} \rangle = gJM_B B_J(\beta), \quad (3.141)$$

где $B_J(\beta) = \frac{2J+1}{2J} \cdot \text{cth}\left(\frac{2J+1}{2J}\right) \cdot \beta - \frac{1}{2J} \cdot \text{cth}\left(\frac{\beta}{2J}\right)$; $\beta = \frac{gJM_{\text{Б}}B_0}{kT}$.

Функция $B_J(\beta)$ называется *обобщенной функцией Ланжевена* или *функцией Бриллюэна*.

Зная $\langle M_{JB_0} \rangle$, нетрудно найти намагниченность для вещества, число атомов в единице объема которого равно n :

$$I = n \cdot \langle M_{JB_0} \rangle = n \cdot gM_{\text{Б}}JB_J(\beta). \quad (3.142)$$

При $J_a \rightarrow \infty$, соответствующего отсутствию квантования проекции магнитного момента атома:

$$\begin{aligned} \text{cth} \frac{\beta}{2J} &\approx \frac{2J}{\beta}; \\ \frac{1}{2J} \cdot \text{cth} \frac{\beta}{2J} &\rightarrow \frac{1}{\beta}; \\ B_{\infty}(\beta) &\rightarrow \text{cth}(\beta) - \frac{1}{\beta} = L(\beta). \end{aligned}$$

В этом случае выражение (3.142) переходит в *классическую формулу Ланжевена*

$$I = nM_{\text{ат}}L(\beta), \quad (3.143)$$

где функция Ланжевена $L(\beta) = \text{cth}(\beta) - \frac{1}{\beta}$, а $\beta = \frac{M_{\text{ат}}B_0}{kT}$.

При больших полях и низких температурах ($\beta \rightarrow \infty$) функция Ланжевена $L(\beta) \rightarrow 1$ и намагниченность выходит на насыщение $I_{\text{нас}} = nM_{\text{ат}}$ (рис. 3.103), так как силы магнитного упорядочения преобладают над силами теплового разупорядочения.

С учетом того, что

$$\text{cth}(\beta) = \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \dots,$$

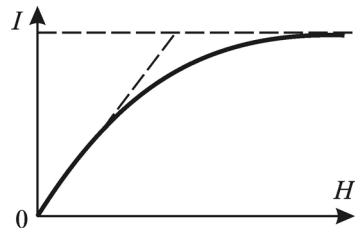


Рис. 3.103. Зависимость намагниченности парамагнетика от величины внешнего магнитного поля

при $\beta \ll 1$ (т.е. при $M_{\text{ат}} B_0 \ll kT$) в формуле (3.143) можно ограничиться первыми двумя членами ряда. Тогда можно считать, что $L(\beta) = \beta/3$. Окончательно классическое выражение для намагниченности парамагнетика можно записать в виде

$$I = nM_{\text{ат}} L(\beta) = nM_{\text{ат}} \cdot \frac{M_{\text{ат}} B_0}{3kT} = \frac{n\mu_0 M_{\text{ат}}^2}{3kT} \cdot H.$$

Следовательно, *парамагнитная восприимчивость*

$$\chi_{\text{пара}} = \frac{I}{H} = \frac{n\mu_0 M_{\text{ат}}^2}{3kT}. \quad (3.144)$$

Таким образом, в слабых полях и при не очень низких температурах (т.е. когда $\beta = M_{\text{ат}} B_0 / kT \ll 1$) магнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре. При больших полях и низких температурах намагниченность выходит на насыщение, а восприимчивость стремится к нулю. Это является результатом того, что силы магнитного упорядочения преобладают над силами теплового разупорядочения.

Зависимость $\chi \sim 1/T$ в определенной области температуры и поля хорошо согласуется с опытом (*закон Кюри*). Этот закон справедлив для паров щелочных металлов и солей. Однако для твердых парамагнитных металлов закон Кюри не выполняется. Не выполняется он и для ферромагнитных материалов выше *ферромагнитной точки Кюри* θ_k , когда ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. Для получения согласия теории с измеренными величинами Вейсс ввел предположение, что в результате взаимодействия атомных (ионных) моментов создается дополнительное внутреннее поле. В этом случае температурная зависимость парамагнитной восприимчивости хорошо передается следующим соотношением, получившим название *закона Кюри–Вейсса*:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (3.145)$$

где C – постоянная Кюри; θ – постоянная Вейсса, которая может иметь любой знак; для ферромагнетиков она несколько выше температуры Кюри θ_k).

Ориентирующее действие внешнего магнитного поля сказывается на упорядочении не только собственных магнитных момен-

тов атомов, но и на расположении спиновых магнитных моментов свободных электронов в металлах. Это экспериментально обнаружено Я.Г. Дорфманом: оказалось, что магнитная восприимчивость диамагнитных металлов меньше (по абсолютной величине), чем магнитная восприимчивость ионизированных газов этих металлов. Например, для меди (в металлическом состоянии) молярная восприимчивость $\chi_a = -5,4 \cdot 10^{-9}$ кг/кмоль, а для ионного газа $\chi_a = 18,0 \cdot 10^{-9}$ кг/кмоль.

В. Паули показал, что свободные электроны в металле обладают парамагнетизмом и уменьшают абсолютное значение суммарной магнитной восприимчивости системы диамагнитный ионный остов – парамагнитный электронный газ.

Рассмотрим магнитные свойства электронного газа в металле подробнее. Магнетизм коллективизированных электронов можно рассчитать только на квантовомеханической основе. Он является спиновым магнетизмом. Каждый спин имеет свой магнитный момент, равный магнетону Бора M_B , который при взаимодействии с полем обнаруживает парамагнитную восприимчивость.

Согласно принципу запрета Паули каждому состоянию с энергией E соответствуют два электрона с противоположно направленными спинами. На рис. 3.104 показано распределение Ферми-Дирака электронов с противоположно направленными спинами при отсутствии внешнего поля и при его наложении.

При наложении внешнего поля функции плотности состояний $N^+(E)$ для электронов со спинами вдоль поля и $N^-(E)$ против поля сместятся по отношению друг к другу, так как энергия электронов с параллельными полю спиновыми магнитными моментами уменьшается, а энергия электронов с антипараллельными полю спиновыми магнитными моментами – увеличится. Количественно энергия каждого электрона изменится на величину, равную энергии взаимодействия спинового магнитного момента с полем: $E_0 = M_B B_0$. Смещенные уровни уже не соответствуют минимуму энергии системы, поэтому электроны из распределения $N^-(E)$ перейдут в распределение $N^+(E)$. Но тогда число электронов с параллельной полю ориентацией превышает число электронов с

антипараллельной ориентацией, и, следовательно, электронный газ приобретает парамагнитную намагниченность.

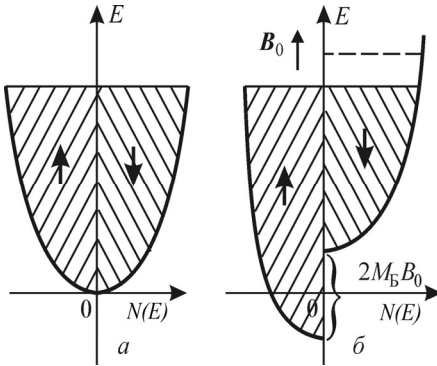


Рис. 3.104. Распределение свободных электронов с противоположно направленными спинами:
 а – при отсутствии внешнего поля;
 б – при наложении внешнего поля

Можно пренебречь изменением функции $N(E)$ на интервале $2M_B B_0$ (что правильно для полей напряженностью $B_0 \leq 1$ Тл, так как энергия $M_B \cdot B_0 \approx 9 \cdot 10^{-24} \cdot 1 \approx 10^{-23}$ Дж много меньше энергии Ферми $E_F \approx 10^{-19} \div 10^{-18}$ Дж). Тогда $N^+(E_F) \approx N^-(E_F) \approx N(E_F)/2$, так как $N(E_F) = N^+(E_F) + N^-(E_F)$.

Суммарный магнитный момент электронов в единице объема равен произведению числа электронов, изменивших под воздействием внешнего поля направление спинового магнитного момента Δn , на магнитный момент одного электрона M_B . С учетом того, что в каждом электронном состоянии находятся два электрона, окончательно получим:

$$M = \Delta n \cdot M_B = 2 \cdot \frac{N(E_F)}{2} \cdot (M_B B_0) \cdot M_B = N(E_F) \cdot M_B^2 \cdot B_0.$$

Тогда парамагнитная восприимчивость электронного газа

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{пара}} = \frac{\mu_0 M}{B_0} = \mu_0 N(E_F) M_B^2. \quad (3.146)$$

Эта положительная восприимчивость коллективизированных электронов получила название *парамагнетизма Паули*.

Учитывая то, что плотность состояний на сферической поверхности Ферми $N(E_F) = 3n_e/2E_F$ (см. уравнения 3.4 и 3.5), получим окончательно для парамагнетизма Паули:

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{пара}} = \frac{3n_e\mu_0 M_B^2}{2E_F}, \quad (3.147)$$

где n_e – концентрация свободных электронов (их число в 1 м^3).

Наряду с *парамагнетизмом Паули* в магнитном поле возникает индуцированный момент, направленный против поля, т.е. диамагнитная восприимчивость. Эта отрицательная составляющая магнитной восприимчивости коллективизированных электронов называется *диамагнетизмом Ландау*.

Диамагнетизм электронов обусловлен искривлением в магнитном поле траекторий движения свободных электронов, превращением их в периодические кривые. Учет квантовых свойств электронов приводит к тому, что всякое периодическое движение квантуется. Расчеты, проведенные Л.Д. Ландау, показали, что магнитная восприимчивость, обусловленная *диамагнетизмом свободных электронов*, выражается соотношением

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{диа}} = -\frac{n_e\mu_0 M_B^2}{2E_F}. \quad (3.148)$$

Сравнение формул (3.147) и (3.148) показывает, что парамагнетизм свободных электронов в три раза больше его диамагнетизма. Таким образом, коллективизированные электроны в металлах обладают парамагнитными свойствами и имеют восприимчивость

$$\chi_{\text{эл}} = \chi_{\text{эл}}^{\text{пара}} + \chi_{\text{эл}}^{\text{диа}} = \frac{n_e\mu_0 M_B^2}{E_F}. \quad (3.149)$$

Так как магнитное поле в парамагнетиках ориентирует магнитные моменты атомов в одном направлении, а тепловое движение, наоборот, разрушает этот порядок, эти явления используют для *получения сверхнизких температур*, близких к абсолютному нулю. Для этого парамагнитное вещество (обычно соли металлов, которые являются сильными парамагнетиками) охлаждают жидким гелием при наличии магнитного поля, а затем медленно размагничивают. При этом магнитные ориентирующие силы исчезают, и

начинается тепловое разупорядочение магнитных моментов атомов, требующее затрат тепловой энергии. В результате температура вещества понижается и может достичь значения 0,001 К.

3.6.5. Магнитная восприимчивость слабых магнетиков

Диамагнитной восприимчивостью должны обладать все тела, металлы и сплавы. В тех случаях, когда они фактически парамагнитны, происходит наложение двух эффектов (диа- и парамагнетизма), причем диамагнетизм перекрывается более сильным парамагнитным эффектом (за счет парамагнетизма атомов или ионов, обладающих магнитным моментом, или парамагнетизма свободных электронов).

Диамагнетизмом обладают:

1) инертные газы в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях, так как их атомы имеют полностью заполненные электронные оболочки, и поэтому у них отсутствует магнитный момент;

2) газы, атомы и молекулы которых не имеют результирующего магнитного момента (например, H_2);

3) галоиды щелочных и щелочно-земельных металлов в жидком и кристаллическом состояниях, так как они представляют из себя ионные соединения, состоящие из катионов и анионов с заполненными электронными оболочками, т.е. с электронным строением подобным инертным газам (например, $NaCl$, KI , $MgCl_2$);

4) некоторые непереходные металлы и металлоиды, в которых диамагнетизм ионного остова преобладает над парамагнетизмом коллективизированных электронов проводимости.

Есть две причины диамагнетизма металлов и металлоидов:

– большое число электронов в атомах и большие радиусы электронных орбит, увеличивающие абсолютное значение диамагнитной восприимчивости ионного остова (3.141);

– малая плотность состояний электронов на поверхности Ферми, уменьшающая парамагнетизм свободных электронов (3.146).

Величина парамагнитной восприимчивости электронного газа приблизительно такая же, как диамагнитная восприимчивость внутренних заполненных оболочек атомов. Поэтому суммарная магнитная восприимчивость непереходных металлов невелика

(табл. 3.22). Наиболее сильными *диамагнетиками* являются тяжелые металлы: Au, Sb, Bi, Hg, Pb.

Парамагнетиками являются вещества, в которых диамагнитный эффект подавляется парамагнетизмом атомов (ионов) или свободных электронов.

Таблица 3.22

**Магнитная восприимчивость переходных металлов
при комнатной температуре**

Металл	Атомный номер	$\chi \cdot 10^6$	Металл	Атомный номер	$\chi \cdot 10^6$
Li	3	+ 2,4	Mg	12	+ 11,9
K	19	+ 8,5	Zn	30	– 15,6
Na	11	+ 5,6	Cd	48	– 19,1
Cu	29	– 9,5	Al	13	+ 21,0
Ag	47	–26,4	In	49	– 10,1
Au	79	–36,4	Pb	82	– 17,1
Be	4	–23,0	Bi	83	–163,3

Парамагнитными свойствами обладают, в частности, следующие системы:

1) вещества, состоящие из атомов (или молекул) с ненулевым собственным магнитным моментом:

а) атомы и молекулы с нечетным числом электронов; в этом случае у них обязательно имеется нескомпенсированный спиновый магнитный момент (к ним относятся свободные атомы щелочных металлов, молекула NO, некоторые свободные органические радикалы);

б) свободные атомы или ионы, имеющие недостроенные внутренние *d*- или *f*-оболочки; нескомпенсированные спины одного или нескольких электронов этих оболочек придают магнитный момент всему атому (переходные и редкоземельные элементы);

в) некоторые молекулы с четным числом электронов, например, O₂, S₂;

2) металлы, в которых парамагнетизм свободных электронов доминирует над диамагнетизмом ионных остовов, например K, Al;

3) дефекты кристаллической решетки с нечетным числом электронов (примером могут служить F -центры в щелочно-галогидных кристаллах, вакансии и дивакансии в кремнии и т.д.).

3.6.6. Основы теории магнитного упорядочения

Опыты Эйнштейна, Де-Гааза и Барнета показали, что *ферромагнетизм обусловлен упорядоченным расположением спиновых магнитных моментов атомов с недостроенными внутренними оболочками*.

Рассмотрим расщепление энергетических уровней на подуровни для внешних электронов в переходных металлах, обладающих недостроенными внутренними оболочками. С точки зрения геометрии $(n - 1)$ d -уровни являются внутренними по отношению к ns -уровню валентных электронов, но на энергетической шкале $(n - 1)$ d -уровни расположены выше, чем ns -уровень. При сближении атомов переходных металлов до минимальных равновесных расстояний r_0 внутренние $(n - 1)$ d -уровни расщепляются слабее, чем внешние ns -уровни. Причем при расщеплении d - и s -уровней полосы подуровней перекрываются таким образом, что полоса $(n - 1)$ d располагается внутри ns -полосы (рис. 3.105).

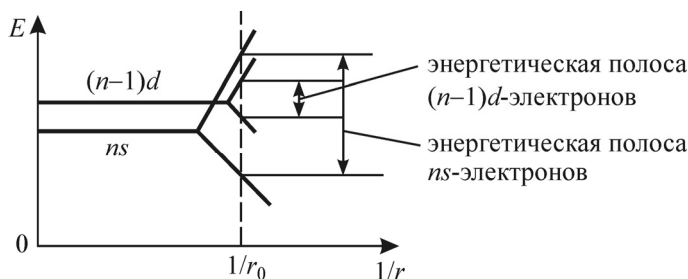


Рис. 3.105. Расщепление энергетических уровней в переходных металлах

В результате расщепления образуется относительно широкая энергетическая полоса ns с N подуровнями и относительно узкая $(n - 1)d$ -полоса электронов с $5N$ подуровнями (здесь N – число атомов в кристалле).

Так как в переходных металлах d -оболочки заполнены электронами не полностью, то в конденсированном состоянии происходит

перераспределение электронов между ns - и $(n-1)d$ -полосами. В качестве примера рассмотрим никель. Электронная конфигурация *изолированных* атомов никеля: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, т.е. у никеля в $3d$ -состоянии 8 электронов и в $4s$ -состоянии – 2 электрона (рис. 3.106).

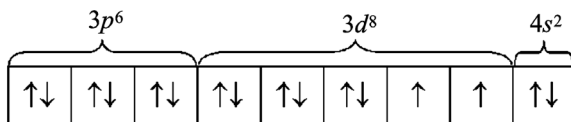


Рис. 3.106. Заполнение электронных оболочек в никеле

Если в *кристаллическом* никеле сохраняется это распределение электронов в расщепленных полосах (т.е. $4s$ -полоса занята целиком, а полоса $3d$ – только на 0,8), то такое заполнение энергетически невыгодно, так как в комбинированной энергетической полосе $4s-3d$ остаются свободные $3d$ -подуровни с энергией меньшей, чем занятые $4s$ -уровни. Поэтому в кристаллическом никеле имеет место перераспределение электронов по подуровням. Часть $4s$ -электронов переходит на свободные $3d$ -подуровни, в результате чего у металлического никеля имеется не 8 электронов на атом в $3d$ -состоянии, а 9,4 электрона, и в соответствии с этим в $4s$ -состоянии – 0,6 электрона на атом. Таким образом, нескомпенсированный спиновый магнитный момент электронов, находящихся на внутренней $3d$ -оболочке никеля, составляет $0,6 M_B$ на атом. $4s$ -электроны являются в кристаллической решетке никеля коллективизированными и вклада в магнитный момент иона металла в решетке не дают. Нескомпенсированные спиновые магнитные моменты для атомов железа и кобальта составляют $2,22 M_B$ и $1,7 M_B$ соответственно.

Из квантовой теории следует, что два электрона могут иметь одинаковую кинетическую энергию, обладая антипараллельными спинами. Изменение ориентации спина у одного из электронов (переход из антипараллельного в параллельное положение) связано с переходом этого электрона на более высокий энергетический уровень с увеличением его кинетической энергии. Однако при таком переходе меняется и потенциальная энергия. Суммарное изменение потенциальной и кинетической энергии называется *обменной энергией*. Энергия обменного взаимодействия

$$W_{\text{обм}} = -2 \sum_{i,j} A_{ij} (\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j), \quad (3.150)$$

где $\mathbf{s}_i, \mathbf{s}_j$ – векторы электронных спинов атомов i, j в единицах $\hbar$ ($s = \pm 1/2$); A_{ij} – так называемый *обменный интеграл* для двух соседних атомов.

Характер ориентации спинов электронов определяется знаком обменного интеграла A .

Если обменный интеграл отрицательный ($A < 0$), то выгодным является антипараллельное расположение спинов, так как в этом случае $E_{\text{обм}} < 0$ и происходит уменьшение энергии системы. Этот случай соответствует *антиферромагнетизму*.

Если же обменный интеграл положительный ($A > 0$), то выгодным является параллельная ориентация спиновых моментов атомов, что соответствует *ферромагнетизму*.

Параллельная ориентация спинов заставляет электроны занимать более высокие уровни энергетической полосы, что сопровождается увеличением их кинетической энергии. Для существования ферромагнетизма необходимо, чтобы это увеличение не превышало выигрыша за счет потенциальной энергии обменного взаимодействия. Поскольку увеличение кинетической энергии электронов в металлах зависит от плотности состояний на уровне Ферми, то ее высокое значение является *благоприятным условием* для возникновения ферромагнетизма. В наиболее благоприятном положении находятся переходные металлы и лантаноиды, имеющие незаполненные внутренние d - и f -оболочки (рис. 3.107).

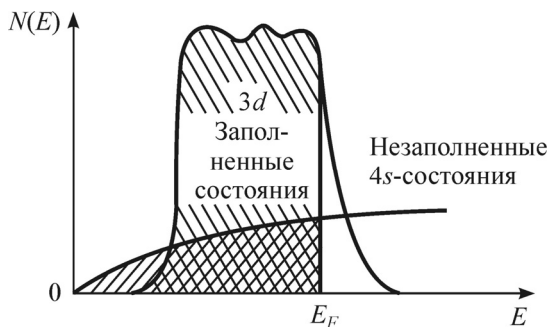


Рис. 3.107. Плотность электронных состояний в переходных металлах с незаполненной $3d$ -оболочкой

Обменное взаимодействие быстро убывает с расстоянием, поэтому при переходе к большому числу атомов (в кристалле) основной вклад в объемную связь вносят обменные силы между ближайшими соседними электронами. В.К. Гейзенберг разработал теорию, согласно которой магнитные моменты, образующие упорядоченную ферромагнитную (или антиферромагнитную) структуру, локализованы около узлов кристаллической решетки. Обменное взаимодействие электронов соседних ионов с недостроенными d - и f -оболочками приводит к перекрытию распределений заряда различных «магнитных» ионов. Однако во многих сплавах и химических соединениях «магнитные» ионы разделены немагнитными ионами с полностью заполненными электронными оболочками. В этом случае обменное взаимодействие осуществляется через электроны немагнитного иона. К ферромагнетизму может привести также обменное взаимодействие через электроны проводимости.

Величина и знак обменного интеграла зависят от расстояния между атомами. На рис. 3.108 приведена зависимость обменного интеграла от отношения параметра решетки a к диаметру $2r$ недостроенной электронной оболочки (кривая Бете-Слейтера).

Отсюда следует, что из переходных металлов $3d$ -группы ферромагнетизм может существовать лишь в α -Fe, Co и Ni; γ -Fe, Mn и другие элементы этой группы, у которых отношение $a/2r < 1,5$, не являются ферромагнетиками. Если, однако, постоянную решетки марганца слегка увеличить так, чтобы это отношение оказалось порядка 1,5, то можно ожидать, что марганец станет ферромагнетиком. Опыт подтверждает это.

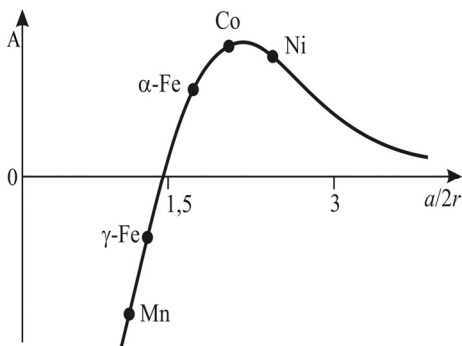


Рис. 3.108. Схематическая зависимость обменного интеграла A от отношения параметра решетки a к диаметру $2r$ незаполненной $3d$ -оболочки атома для переходных металлов группы железа (кривая Бете-Слейтера)

Так введение в марганец небольших количеств азота, вызывающих увеличение параметра его решетки, приводит к возникновению ферромагнетизма.

Ферромагнетиками являются также сплавы Mn–Cu–Al (*сплавы Гейслера*) и соединения MnSb, MnBi и т.п., в которых атомы марганца находятся на расстояниях, больших, чем в решетке кристалла чистого марганца.

Таким образом, наличие в атоме внутренних недостроенных электронных оболочек и положительный знак обменного интеграла являются теми *необходимыми и достаточными условиями*, при которых возникает ферромагнетизм.

Следует отметить, что в ферромагнетиках помимо коллинеарных магнитных структур, в которых атомные моменты параллельны, возможны также геликоидальные, циклоидальные и синусоидальные структуры, наблюдающиеся в основном в редкоземельных металлах и сплавах на их основе.

При увеличении температуры магнитно-упорядоченных твердых тел магнитный порядок постепенно нарушается и при достижении некоторой критической температуры (точек Кюри θ_K в ферро- и ферримагнетиках, Нееля θ_N – в антиферромагнетиках) полностью исчезает. Температура Кюри связана с величиной обменного взаимодействия. Оценим эту величину исходя из того, что при температуре Кюри суммарная тепловая энергия атомов равна энергии обменного взаимодействия полностью упорядоченных магнитных моментов. Если ограничиться первой координационной сферой, то энергия обменного взаимодействия для N взаимодействующих атомов согласно (3.150) при полной параллельности спинов

$$W_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} N z A,$$

где z – координационное число; обменный интеграл $A = A_{ij}$ для ближайших соседей. Тогда

$$A \approx 2k\theta_K / z. \quad (3.151)$$

Значения критической температуры Кюри θ_K для различных ферро- и ферримагнитных материалов могут сильно отличаться: Fe – 1043 К, Co – 1388 К, Ni – 627 К, Gd – 293 К, Dy – 85 К, Cu₂MnAl – 630 К, Fe₃O₄ – 858 К, MnFe₂O₄ – 560 К.

3.6.7. Доменная структура ферромагнетиков

Параллельное расположение спиновых магнитных моментов атомов с недостроенными d - или f -оболочками спинов приводит к самопроизвольному (спонтанному) намагничиванию ферромагнетика. Можно ожидать, что намагниченность макроскопического образца близка к намагниченности насыщения. На опыте, однако, оказывается, что намагниченность образца часто равна нулю, а при помещении его в магнитное поле намагниченность возрастает и только при определенной напряженности внешнего поля достигает насыщения. Для объяснения такого поведения ферромагнетиков Вейсс выдвинул гипотезу о существовании в ферромагнетике *доменов – областей спонтанной намагниченности*. Н.С. Акулов и Ф. Биттер экспериментально доказали существование доменов, а теоретическое объяснение образования доменов предложили Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц. В домене все магнитные спиновые моменты расположены параллельно друг другу, в то время как при переходе от одного домена к другому направление намагниченности меняется. Намагниченность тела как целого представляет собой векторную сумму намагниченностей отдельных доменов.

В отсутствии внешнего магнитного поля и внутренних напряжений в теле вектор намагниченности домена направлен вдоль определенного кристаллографического направления – *оси легкого намагничивания* в кристалле. В α -железе (ОЦК) это направление $[100]$, никеле (ГЦК) – $[111]$, кобальте (ГПУ) – $[0001]$ (рис. 3.109).

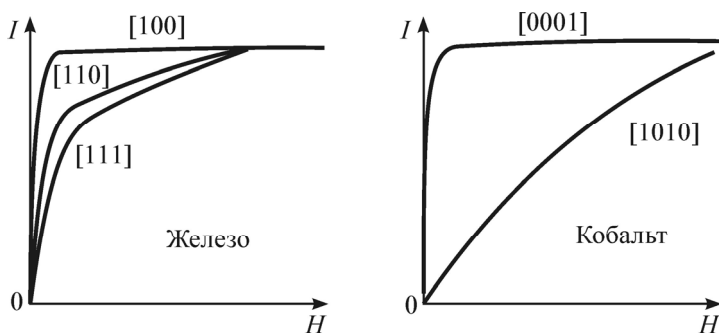


Рис. 3.109. Кривые намагничивания ферромагнитного монокристалла вдоль разных кристаллографических направлений в Fe и Co

На кривых намагничивания, снятых вдоль осей легкого намагничивания, насыщение достигается быстрее всего, т.е. при слабых намагничивающих полях; насыщение на кривых, снятых вдоль осей трудного намагничивания, достигается только в сильных полях.

В кристалле железа имеется шесть попарно противоположных направлений легкого намагничивания, в кобальте – два. Можно принять в первом приближении, что работа намагничивания вдоль этих осей равна нулю. Площадь между кривыми легкого и трудного намагничивания равна работе намагничивания кристалла вдоль оси трудного намагничивания. Рассмотрим процесс образования доменной структуры в кристалле кобальта, обладающего сильной магнитной анизотропией. Этот металл имеет только одну ось легкого намагничивания $[0001]$.

На рис. 3.110 приведены возможные доменные структуры в таком одноосном кристалле. Покажем, что наименьшей энергией обладает структура на рис. 3.110,г.

На рис. 3.110,а структура имеет повышенную энергию из-за *магнитостатической энергии*, связанной с появлением размагничивающего поля при наличии свободных полюсов. Эта энергия несколько уменьшается в случае б.

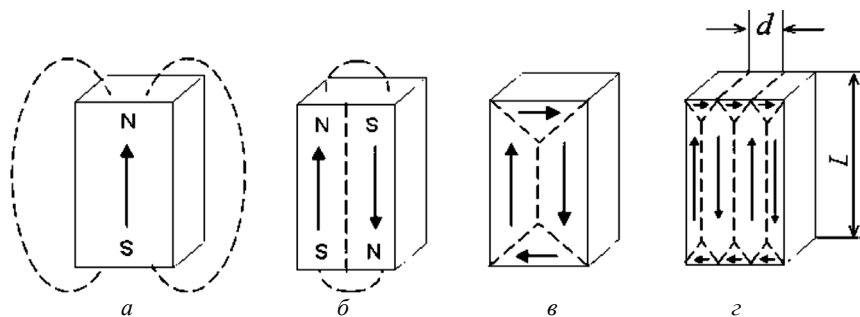


Рис. 3.110. Возможные доменные структуры в одноосном кристалле: однодоменная (а); двухдоменная без замыкающих доменов (б) и с замыкающими доменами (в); реальная структура (г)

В структуре на рис. 3.110,в магнитное поле замкнуто внутри кристалла, магнитостатическая энергия понижается, но появляется дополнительная энергия из-за наличия треугольных доменов, намагниченных вдоль направления трудного намагничивания. По-

явление дополнительной энергии обусловлено двумя факторами: *анизотропией магнитных свойств* (образование доменов с намагниченностью вдоль направлений, отличных от направлений легкого намагничивания должно приводить к повышению энергии системы) и *внутренними механическими напряжениями*, возникающими в результате изменения линейных размеров доменов при намагничивании (магнитострикции). То есть дополнительная энергия, которая называется *энергией анизотропии*, складывается из *энергии кристаллографической магнитной анизотропии* и *энергии магнитострикционной деформации*.

Если обменная энергия является результатом электростатического взаимодействия электронов, то энергия кристаллографической магнитной анизотропии обусловлена их магнитным взаимодействием. Моменты устанавливаются под такими углами к основным кристаллографическим направлениям, чтобы энергия их магнитного взаимодействия была минимальна. Величина энергии кристаллографической магнитной анизотропии определяется площадью между кривыми легкого и трудного намагничивания.

Энергия системы может понизиться за счет уменьшения относительного объема треугольных доменов (случай на рис. 3.100,з). Однако при этом появляются дополнительные границы раздела между доменами, обладающие повышенной энергией.

Как показал Блох, невозможно резкое изменение ориентации спинов при переходе через границу между доменами — это привело бы к большой потере в обменной энергии. Обменные силы допускают лишь небольшие изменения в ориентации спина между соседними атомами, поэтому граница между доменами должна состоять из большого числа атомов (рис. 3.111). Ее называют *доменной стенкой Блоха*. Однако при увеличении толщины стенки возрастает энергия магнитной анизотропии, так как спины в стенке Блоха ориентированы не вдоль осей легкого намагничивания. Баланс между обменной энергией и энергией анизотропии определяет толщину границы; в железе она составляет примерно 100 нм.

В тонких пленках, поворот вектора намагниченности происходит в самой плоскости пленки, то есть в плоскости перпендикулярной плоскости разворота в случае границы Блоха. Такую доменную стенку называют *стенкой Нееля*.

Поскольку доменная стенка обладает повышенной энергией, то разбиение ферромагнитного тела на домены происходит до определенного предела.

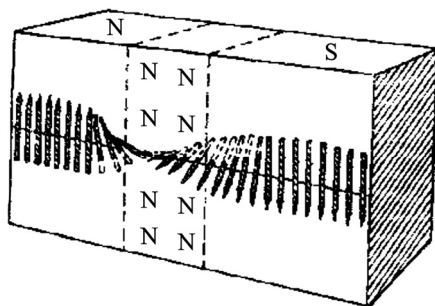


Рис. 3.111. Доменная стенка Блоха

Толщина равновесного домена d при отсутствии внешнего магнитного поля и механических напряжений зависит от величины обменной энергии A , поверхности кристалла L^2 и энергии магнитной кристаллической анизотропии K :

$$d \sim (AL^2/K)^{1/4}.$$

Чем больше обменная энергия и поверхность тела при постоянном его объеме (т.е. чем более оно вытянуто), тем толще домены, вытянутые вдоль направления легкого намагничивания в кристалле. Чем больше энергия магнитной кристаллической анизотропии. Для железа при 20°C $K = 4,2 \cdot 10^4$, для кобальта $K = 41 \cdot 10^4$ Дж/м³.

Примеры доменных структур в монокристаллическом и поликристаллическом материале приведены на рис. 3.112.

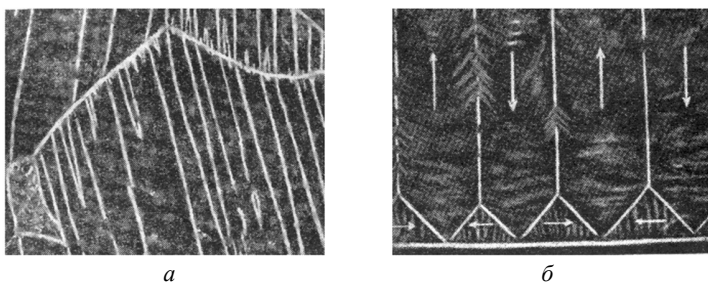


Рис. 3.112. Доменные структуры в сплаве Fe-Si (получено методом ферромагнитной суспензии):

a – границы зерен и доменов поликристаллического сплава;
 b – домены на плоскости $[100]$ монокристалла

Очень мелкие изолированные частицы не дробятся на домены, так как образование доменов приводит к значительной энергии границ между доменами, энергии анизотропии и др. Такие частицы

называются *однодоменными*. Максимальный линейный размер однодоменных частиц обычно не превышает нескольких сотен межатомных расстояний.

Если намагниченный ферромагнитный образец поместить во внешнее магнитное поле, намагниченность его увеличивается за счет изменения доменной структуры. Возможны два процесса: во-первых, домены с направлением намагниченности, близким к направлению внешнего поля, увеличиваются путем *смещения границ* за счет менее выгодно намагниченных соседей; во-вторых, в каждом из доменов происходит *поворот намагниченности* к направлению внешнего магнитного поля. Преобладающий процесс намагничивания определяется величиной и направлением поля по отношению к направлению легкого намагничивания (рис. 3.113).

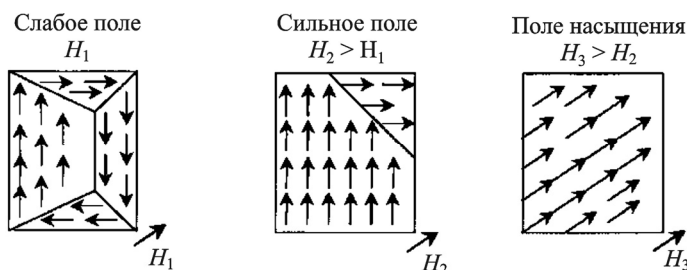


Рис. 3.113. Схематическое изображения смещения доменных границ и поворот магнитных доменов под действием магнитного поля различного уровня

Процесс намагничивания до насыщения можно разбить на *четыре основных этапа*, каждому из которых соответствует определенный характер изменения доменной структуры образца (рис. 3.114):

1 – *обратимое перемещение доменных стенок* в слабых магнитных полях, при этом происходит рост доменов благоприятно ориентированных по направлению к внешнему полю;

2 – *необратимое скачкообразное движение доменных стенок и необратимый поворот векторов намагничивания* доменов в одно из направлений легкого намагничивания, составляющего наименьший угол с полем;

3 – *вращение векторов намагничивания доменов* от направлений легкого намагничивания в направлении поля до совпадения суммарного вектора I с направлением внешнего магнитного поля;

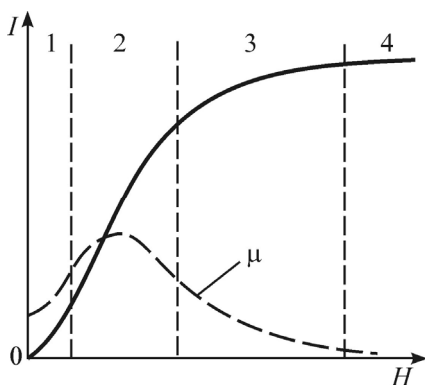


Рис. 3.114. Кривая намагничивания ферромагнетика

4 – насыщение, при этом образец ведет себя как классический парамагнетик.

В монокристаллах, когда направление внешнего поля совпадает с одним из направлений легкого намагничивания, кривая намагничивания имеет наиболее простой вид и состоит только из двух участков, соответствующих 2-й и 4-й стадиям намагничивания. В этом случае магнитная *проницаемость* $\mu = 1 + \chi = 1 + dI/dH$

максимальна для данного материала и достигает величины порядка 10^5 . Кривые намагниченности изотропных поликристаллических материалов всегда имеют четыре ярко выраженных участка, соответствующих описанному выше четырем стадиям намагничивания.

Обратимая восприимчивость в слабых полях, обусловленная процессом смещения доменных стенок, определяет величину начальной восприимчивости $\chi_{\text{нач}}$ и, соответственно, магнитной проницаемости $\mu_{\text{нач}} = 1 + \chi_{\text{нач}}$, имеющих очень большое практическое значение в слаботочной электротехнике. С повышением напряженности поля магнитная проницаемость сначала повышается до значения $\mu_{\text{тах}}$, а затем плавно снижается до значения, близкого к 1. Поле, при котором достигается максимальное значение проницаемости, приблизительно равно величине коэрцитивной силы H_k .

Обратимому смещению границ доменов могут препятствовать дефекты кристаллической структуры. Чтобы преодолеть их действие, граница домена должна получить от внешнего поля достаточно большую энергию. Если снять намагничивающее поле, то дефекты помешают границам доменов вернуться в исходное положение. Процессы необратимого смещения границ доменов обуславливают *эффект Баркгаузена*, заключающийся в том, что при плавном увеличении напряженности поля величина намагниченности возрастает не плавно, а скачкообразно. Следовательно, наиболее крутой подъем на кривой намагничивания при более детальном

исследовании представляет собой непрерывный ряд скачкообразных изменений намагниченности.

3.6.8. Магнитные свойства ферромагнетиков

Ферромагнетизм проявляют девять химических элементов: из них три являются $3d$ -металлами (Fe, Co, Ni), остальные шесть – тяжелые редкоземельными $4f$ -металлы (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm). Также имеется огромное число ферромагнитных сплавов и химических соединений с различной кристаллической структурой, в состав которых входят не только эти металлы, но и другие элементы с недостроенными d - или f -оболочками.

Рассмотрим, какими характеристиками описываются магнитные свойства ферромагнитных материалов, как на эти характеристики влияет температура, деформация и легирование.

Магнитные характеристики ферромагнитных материалов.

Поскольку при насыщении все магнитные моменты атомов ориентированы вдоль поля, то величина *намагниченности насыщения* $I_{\text{нас}}$ определяется только числом электронов, находящихся на незаполненных $3d$ -оболочках, в частности, для железа при температуре 0 К $I_{\text{нас.Fe}} = 2,22 M_B \cdot N_{\text{Fe}}$, а для никеля – $I_{\text{нас.Ni}} = 0,6 M_B \cdot N_{\text{Ni}}$, где N – число атомов в единице объема.

Если после получения основной кривой намагничивания предварительно размагниченного образца уменьшить значение магнитного поля, то значение намагниченности не совпадет с основной кривой (рис. 3.115). Это явление называется *магнитным гистерезисом*.

Значение намагниченности (магнитной индукции), получаемое при равной нулю напряженности магнитного поля называется

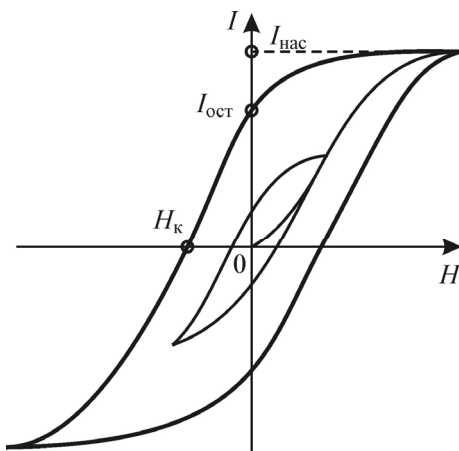


Рис. 3.115. Гистерезис намагничивания ферромагнетика

остаточной намагниченностью $I_{\text{ост}}$ (остаточной индукцией $B_{\text{ост}}$). Значение магнитного поля, при которой индукция станет равной нулю, называется *коэрцитивной силой* $H_{\text{коэр}}$. При полном цикле перемагничивания кривая намагничивания приобретает вид симметричной замкнутой петли, называемой *петлей гистерезиса*. При уменьшении амплитуды изменения внешнего магнитного поля петля гистерезиса сужается, и при малой амплитуде, когда намагничивание происходит только за счет обратимого перемещемагнитострикции доменных стенок (стадия 1 намагничивания), петля вырождается практически в прямую линию. Площадь, ограниченная петлей гистерезиса, пропорциональна работе, затрачиваемой на перемагничивание образца за один цикл.

Остаточная намагниченность ферромагнетиков является *структурно зависимой характеристикой* (в отличие от намагниченности насыщения) и определяется, в первую очередь, наличием *текстуры* в образце и ориентацией внешнего магнитного поля по отношению к направлению легкого намагничивания образца. Для изотропного материала и случая, когда намагничивание происходит главным образом за счет необратимого поворота векторов намагничивания доменов в одно из направлений легкого намагничивания, $I_{\text{ост}} \approx 0,5 I_{\text{нас}}$ (из-за усреднения проекций векторов намагничивания доменов на направление поля).

Коэрцитивная сила также является структурно зависимой характеристикой, но определяется, главным образом, дефектностью кристаллической решетки: торможением перемещения доменных стенок в периодически изменяющемся поле механических напряжений, а также их закреплением на включениях немагнитных фаз. Заметим, что для эффективного закрепления доменных стенок включения должны иметь размер порядка толщины доменной стенки.

Пластическая холодная деформация (т.е. ниже температуры рекристаллизации) вызывает искажения пространственной решетки. Внутренние напряжения, обусловленные искажением решетки, затрудняют процессы намагничивания и размагничивания ферромагнетиков. Магнитная проницаемость при наклепе понижается, и тем значительнее, чем больше степень обжатия. Коэрцитивная сила, наоборот, возрастает с повышением степени обжатия. Рекристаллизационный отжиг действует противоположно наклепу: повышает

проницаемость, понижает коэрцитивную силу и потери на гистерезис, приводя значения этих свойств приблизительно к исходным величинам, которые имели место до наклепа.

При нагревании ферромагнетика наблюдается понижение намагниченности, причем это понижение происходит сначала медленно, а затем намагниченность резко падает и при температуре Кюри становится практически равной нулю (остается парамагнитная составляющая намагниченности).

Магнитная проницаемость в сильных полях также понижается при нагреве и в точке Кюри падает до нуля (рис. 3.116).

В слабых полях проницаемость при нагреве сначала возрастает (из-за ослабления сил, препятствующих смещению доменных границ и повороту магнитных доменов) и в точке Кюри резко падает до нуля (из-за резкого уменьшения намагниченности вблизи температуры ферромагнитного превращения).

Классификация ферромагнитных материалов.

Магнитные материалы по совокупности своих характеристик и, соответственно, областям применения делятся на две группы: магнитомягкие и магнитотвердые. Это условное разделение распространяется как на ферро-, так и на ферримагнетики, поскольку основные закономерности их поведения очень близки.

Магнитомягкие материалы способны намагничиваться до насыщения в слабых полях и обладают высокой магнитной проницаемостью $\mu_{\text{нач}}$ и малыми потерями при перемагничивании. Считают, что намагничивание магнитомягких материалов происходит в основном за счет смещения междоменных границ. Условно говоря, к магнитомягким материалам относят материалы со значением коэрцитивной силы $H_k < 800$ А/м. Эти материалы находят свое при-

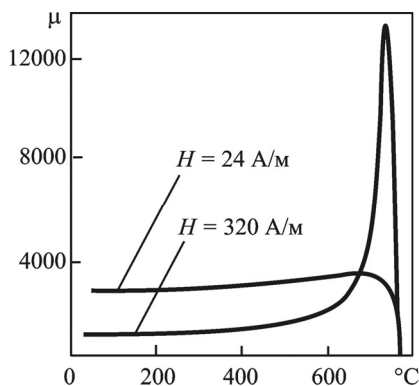


Рис. 3.116. Температурная зависимость магнитной проницаемости железа при различных значениях напряженности магнитного поля

менение в магнитопроводах (сердечниках трансформаторов, электромагнитов и т.д.) и магнитных экранах.

Наибольшее распространение получили следующие материалы: технические чистое железо; электротехническая сталь Fe-(0,5–5 %)Si; сендаст Fe-9,5 % Si-5,5 % Al; пермаллой Fe-(50–80 %) Ni; некоторые сплавы на основе железа и кобальта в аморфном состоянии; магнитомягкие ферриты $MO \cdot Fe_2O_3$, где M – это Ni, Zn и Mn.

Магнитотвердые материалы отличаются высокой удельной энергией, возрастающей с увеличением $I_{ост}$, и высокой коэрцитивной силой $H_k > 4$ кА/м. Намагничивание происходит за счет вращения вектора намагниченности, хотя в некоторых сплавах на основе редкоземельных элементов преобладает смещение междоменных границ. Основное применение этих материалов – постоянные маг-

ниты и магнитные носители информации.

К магнитотвердым материалам относятся: сплавы на основе Fe-Ni-Al-(Co) и Nd-Fe-B; интерметаллическое соединение $SmCo_5$; магнитотвердые ферриты $MO \cdot Fe_2O_3$, где M – Ba, Co, Sr.

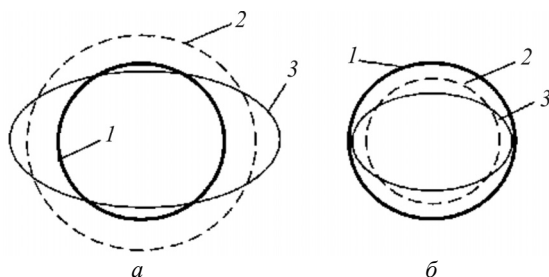


Рис. 3.117. Схема изменения размера ферромагнитного тела при охлаждении от точки Кюри для Fe (а) и Ni (б)

Явление магнитострикции. Ферромагнетик при намагничивании изменяет свои линейные размеры и форму. Это явление называется *магнитострикцией*.

Рассмотрим причину возникновения этого явления. Допустим, что ферромагнитное тело мало и состоит только из одного домена. Пусть при температуре выше точки Кюри тело имеет форму шара (рис. 3.117, круг 1). В процессе охлаждения при переходе через точку Кюри тело становится ферромагнитным.

Пусть в парамагнитном состоянии расстояние между атомами равно a_1 (рис. 3.118). При возникновении ферромагнетизма в процессе охлаждения для уменьшения энергии системы (т.е. увеличе-

ния значения обменного интеграла A) это расстояние увеличивает-ся до $a_2 > a_1$, т.е. объем тела увеличивается (рис. 3.117, круг 2). Так обстоит дело в железе и кобальте, находящихся на возрастающем участке кривой Бете (см. рис. 3.108). В никеле, находящемся на спадающем участке кривой, наоборот – его объем при охлаждении через точку Кюри уменьшается.

Поскольку магнитные атомные моменты выстраиваются в рассматриваемом однодоменном ферромагнетике вдоль оси легкого намагничивания, то в результате чисто магнитного взаимодействия между ними ферромагнитное тело приобретает форму эллипсоида (рис. 3.117, круг 3). В многодоменном кристалле изменение формы каждого домена наталкивается на препятствия, которые возникают под влиянием соседних доменов, в результате чего возникают упругие напряжения.

Относительное удлинение в результате намагничивания большинства ферромагнитных сплавов составляет величину порядка $(1-100) \cdot 10^{-6}$, однако известны сплавы и соединения на основе тербия и диспрозия, для которых относительное удлинение достигает значений порядка $(1-10) \cdot 10^{-3}$.

Ферромагнетизм

сплавов. По величине намагниченности насыщения можно экспериментально определить среднее значение магнитного момента (в магнетонах Бора) атомов ферромагнетиков. Ни для одного из ферромагнетиков это значение не является целым числом: например, для Fe оно равно 2,22, для Co – 1,72 и для Ni – 0,60.

При образовании сплавов средний атомный магнитный момент изменяется. Механизм влияния сплавления на намагниченность насыщения часто зависит от структуры сплава; наиболее просто объясняются особенности твердых растворов на основе никеля.

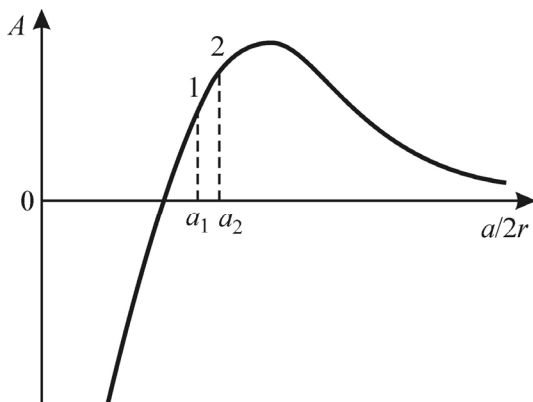


Рис. 3.118. Схема зависимости обменного взаимодействия (интеграла A) от межатомного расстояния a

Никель ($Z = 28, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$) имеет десять $3d + 4s$ электронов на атом. Перекрывающиеся d - и s -зоны заполнены электронами так, что в d -зоне не хватает 0,6 электрона на каждый атом для ее полного заполнения. Это и обуславливает наличие избыточного спинового момента, равного $0,6 M_B$.

При образовании твердого раствора замещения Ni–Cu каждый атом меди ($Z = 29, 3d^9 4s^2$) добавляет один избыточный электрон,

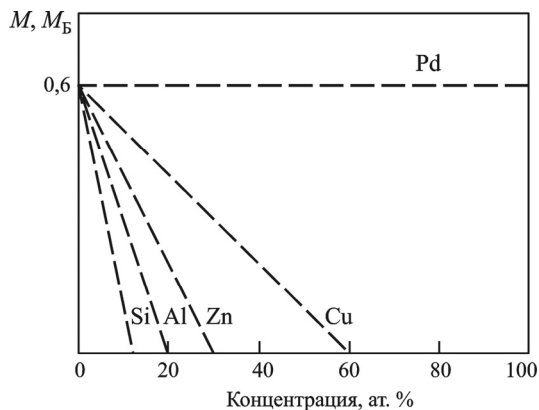


Рис. 3.119. Зависимость атомного магнитного момента никеля от концентрации легирующих элементов

который попадает в $3d$ -зону никеля и увеличивает ее заселенность. Суммарная намагниченность при этом уменьшается с увеличением концентрации меди, и при 60 ат. % Cu в сплаве d -зона заполняется целиком, а намагниченность падает до нуля (рис. 3.119).

Добавление к никелю двухвалентного цинка вызывает более быстрый спад намаг-

ниченности; трехвалентный алюминий снижает намагниченность твердого раствора еще быстрее. В то же время легирование никеля палладием, имеющим электронную структуру, аналогичную никелю, не вызывает изменения среднего магнитного момента атомов.

Подобные изменения атомных магнитных моментов обнаружены и у сплавов железа, кобальта и никеля друг с другом и другими $3d$ -переходными элементами. В ферромагнитных сплавах $3d$ -элементов нескомпенсированность электронных спинов в d -зоне не может превышать 2,4 на атом.

Важной физической и технической характеристикой ферромагнетиков является температура Кюри, зависящая от величины обменного взаимодействия. Теория локализованных электронов Гейзенберга-Блоха-Вонсовского позволяет рассчитать точку Кюри двухкомпонентных неупорядоченных твердых растворов в зависи-

мости от содержания компонентов c_A и c_B ($c_A + c_B = 1$) и обменных интегралов взаимодействия атомов $A-A$, $B-B$, $A-B$ (A_{AA} , A_{BB} и A_{AB}):

$$\theta_K = \frac{z}{2k} (c_A^2 A_{AA} + c_B^2 A_{BB} + c_A c_B A_{AB}),$$

где z – координационное число; k – постоянная Больцмана.

Как видно, зависимость квадратичная. Результаты расчетов влияния легирования никеля другими переходными металлами на температуру Кюри, приведенные на рис. 3.120, показали хорошее соответствие с экспериментальными данными. Отметим, что точка Кюри ферромагнетиков почти всегда понижается при растворении в них неферромагнитных компонентов.

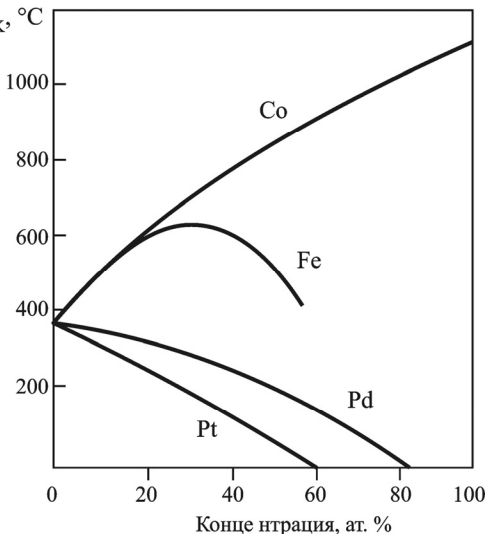


Рис. 3.120. Зависимость точки Кюри от концентрации растворенных в никеле Co, Fe, Pd, Pt

3.6.9. Антиферромагнетики и ферромагнетики

Как показано выше, отрицательное обменное взаимодействие ($A < 0$) вызывает антипараллельное расположение спиновых магнитных моментов. В *антиферромагнетиках* магнитные моменты соседних узлов решетки кристалла одинаковы. Если противоположно направленные моменты не компенсируют друг друга, то вещество является *ферримагнетиком*. Антиферромагнетиками при комнатной температуре являются как чистые металлы (Mn, Cr, легкие редкоземельные металлы – Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu), так и большое число соединений переходных металлов. Магнитная восприимчивость антиферромагнетика постепенно повышается с темпе-

ратурой до максимального значения в точке Нееля θ_N , в которой упорядоченное расположение спинов полностью утрачивается, и антиферромагнетик становится парамагнетиком.

Так как спиновые магнитные моменты локализованы вблизи узлов кристаллической решетки, то удобно ввести понятие магнитной структуры тела. Экспериментальное изучение магнитных структур оказалось возможным с помощью *дифракции нейтронов*, имеющих, как известно, собственный магнитный момент.

Магнитную структуру антиферромагнетика в наиболее простых случаях можно представить себе как суперпозицию двух или более вставленных друг в друга подрешеток, в каждой из которых магнитные моменты направлены параллельно, а магнитные моменты различных подрешеток компенсируют друг друга. Пример магнитной структуры антиферромагнетика приведен на рис. 3.121.

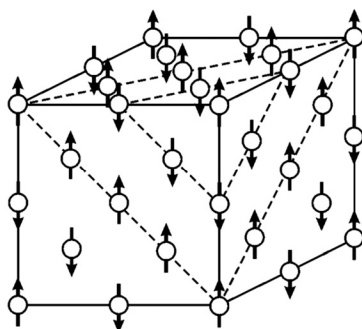


Рис. 3.121. Магнитная структура антиферромагнетика MnO

Оксид марганца MnO имеет кристаллическую структуру типа NaCl. Магнитная структура выражается в последовательном чередовании в семействе $\{111\}$ плоскостей с параллельной и антипараллельной ориентацией спиновых моментов ионов Mn^{2+} вдоль одного из ребер куба. В результате период магнитной структуры удваивается по сравнению с периодом атомной структуры.

Магнитное взаимодействие между плоскостями $\{111\}$ приводит к небольшому искажению кубической решетки, что устанавливается рентгенографически.

Наиболее типичными ферромагнетиками являются *ферриты* – двойные оксиды металлов состава $MO \cdot Fe_2O_3$: где M – двухвалентный металл (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}). Ферриты имеют кубическую структуру типа шпинели. В элементарной ячейке структуры содержится восемь формульных единиц, т.е. 32 атома кислорода, 8 ионов двухвалентного металла M^{2+} и 16 ионов трехвалентного железа Fe^{3+} . Атомы кислорода образуют плотную кубическую упаковку. Восемь октаэдрических пустот в элементарной

ячейке заняты ионами Fe^{3+} , а в 16 тетраэдрических пустотах располагаются 8 ионов двухвалентного металла M^{2+} и 8 ионов трехвалентного железа Fe^{3+} . Магнитные моменты трехвалентных ионов Fe^{3+} , расположенные в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, попарно антипараллельны друг другу, а наблюдаемый *магнитный момент обусловлен нескомпенсированными спиновыми моментами ионов M^{2+}* .

Оценим магнитный момент, приходящейся на один атом железа в соединении $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Поскольку один ион Fe^{2+} на молекулу дает четыре магнетона Бора, то по расчету на один атом железа в этом соединении приходится средний момент $M_{\text{ср}} \frac{4}{3}M_{\text{Б}} = 1,33M_{\text{Б}}$, что близко к экспериментальному значению – $1,33M_{\text{Б}}$.

Так как большинство ферромагнетиков являются ионными кристаллами, они обладают плохой проводимостью. Именно это качество в сочетании с хорошими магнитными свойствами позволило использовать ферриты в технике сверхвысоких частот, где обычные ферромагнетики применяться не могут из-за высоких потерь на образование вихревых токов.

Явление упорядоченного расположения спиновых магнитных моментов открыто в аморфных твердых телах. Известны также случаи, когда в кристаллическом веществе спиновые магнитные моменты ориентированы в пространстве хаотически; такие твердые тела называют *спиновыми* или *магнитными стеклами*.

3.7. Тепловые свойства твердых тел

3.7.1. Понятия о нормальных колебаниях кристаллической решетки и фононах

Тепловые свойства твердых тел (теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение и др.) определяются главным образом тепловыми колебаниями атомов (ионов) около положений равновесия. Вследствие сильного взаимодействия атомов между собой характер этих колебаний оказывается весьма сложным, и точное его описание представляет большие трудности. Поэтому прибегают к приближенным методам и различного рода упрощениям в решении этой задачи.

Вместо того, чтобы описывать индивидуальные колебания частиц, рассматривают их коллективное движение в кристалле, как в пространственно упорядоченной системе. Такое упрощение основывается на том, что вследствие действия мощных сил связи колебание, возникшее у одной частицы, немедленно передается соседним частицам, и в кристалле возбуждается коллективное движение в форме упругой волны, охватывающей все частицы кристалла. Такое коллективное движение называется *нормальным колебанием* решетки. Число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно числу степеней свободы частиц кристалла, т.е. $3N$ (N – число частиц, образующих кристалл).

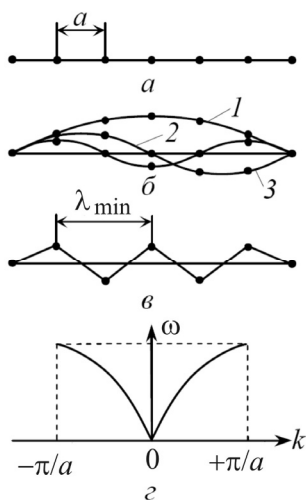


Рис. 3.122. Колебания одномерной цепочки однородных атомов:
 a – цепочка атомов;
 b – стоячие волны;
 v – нормальное колебание с минимальной длиной волны;
 z – дисперсионная кривая

На рис. 3.122, a показана одномерная модель твердого тела – линейная цепочка атомов, отстоящих на расстоянии a друг от друга и способных колебаться в направлении, перпендикулярном длине цепочки. Такую цепочку можно трактовать как струну. Если концы цепочки закреплены, то основное колебание, отвечающее самой низкой частоте $\omega_{\min}$, соответствует возникновению стоячей волны с узлами на концах (рис. 3.122, b , кривая 1). Следующему колебанию отвечает стоячая волна с узлами не только на концах, но и в середине цепочки (кривая 2). Третьему колебанию, или, как говорят, третьей гармонике, соответствует стоячая волна с двумя узлами, делящая цепочку на три равных части (кривая 3) и т.д. Очевидно, что самая короткая длина волны, которая может образоваться в такой цепочке, равна удвоенному расстоянию между ато-

мами цепочки (рис. 3.122, b): $\lambda_{\min} = 2a$. Ей отвечает максимальная частота $\omega_{\max}$ связанная с длиной волны $\lambda_{\min}$ соотношением:

$$\omega_{\max} = 2\pi\nu_{\max} = 2\pi\nu_{\text{зв}}/\lambda_{\min} = \pi\nu_{\text{зв}}/a, \quad (3.152)$$

где $v_{\text{зв}}$ – скорость распространения волн (звука) в цепочке.

Эта частота является константой материала и определяется межатомным расстоянием и скоростью распространения нормальных колебаний. Если принять $a = 3,6 \cdot 10^{-10}$ м (постоянная решетки меди) и $v_{\text{зв}} = 3550$ м/с (скорость звука в меди), то $\omega_{\text{max}} \approx 3 \cdot 10^{13}$ с⁻¹.

Это соответствует частоте колебаний атомов в твердом теле.

Для характеристики волновых процессов удобно пользоваться волновым вектором k , по направлению совпадающим с направлением распространения колебаний и по модулю равным

$$k = 2\pi/\lambda = \omega/v_{\text{зв}} \quad \text{или} \quad \omega = kv_{\text{зв}}. \quad (3.153)$$

Фазовая скорость $v_{\text{зв}}$, входящая в (3.153), сама является функцией волнового вектора k и для линейной цепочки упруго связанных атомов выражается следующим соотношением:

$$v_{\text{зв}} = v_0 \frac{\sin(ka/2)}{ka/2},$$

где v_0 – скорость распространения колебаний в упругой непрерывной струне, для которой $a = 0$.

На рис. 3.122,г показана зависимость частоты нормальных колебаний, возникающих в линейной цепочке однородных атомов, от волнового вектора k . При возрастании k от 0 до π/a частота нормальных колебаний увеличивается, и при $k = \pi/a$, т. е. при $\lambda = 2a$, достигает максимального значения, равного $\omega_{\text{max}} = \pi v_{\text{зв}}/a$. Подобного рода кривые, выражающие зависимость частоты колебаний от волнового вектора (длины волны), называются *дисперсионными кривыми*. Естественно, что в реальном кристалле вид дисперсионной кривой зависит от кристаллографического направления.

Рассмотрим теперь цепочку, состоящую из атомов двух сортов (тяжелых и легких с массами M и m), правильно чередующихся друг за другом (рис. 3.123,а). В такой цепочке возможно появление двух типов нормальных колебаний, показанных на рис. 3.123,б,в. Колебания на рис. 3.123,б ничем не отличаются от колебаний однородной цепочки: соседние атомы колеблются практически в одной фазе и при $k = 0$ $\omega_{\text{ак}} = 0$. Такие колебания называются *акустическими*, так как они включают весь спектр звуковых колебаний

цепочки. Они играют основную роль в определении тепловых свойств кристаллов – теплоемкости, теплопроводности, термического расширения и т.п.

В случае нормальных колебаний, показанных на рис. 3.123,в, соседние атомы колеблются в противоположных фазах. Эти колебания можно рассматривать как колебания друг относительно друга двух подрешеток из однородных атомов, вставленных одна в другую. Их называют *оптическими* колебаниями, так как они играют основную роль в процессах взаимодействия света с кристаллом.

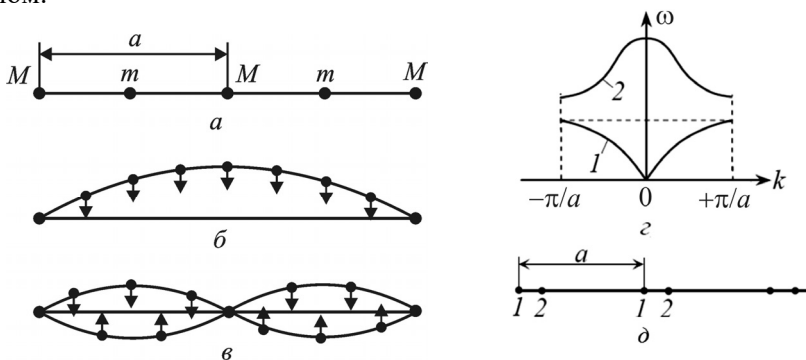


Рис. 3.123. Акустические и оптические колебания одномерной цепочки атомов: *a* – цепочка разнородных атомов; *б* – акустические колебания; *в* – оптические колебания; *г* – дисперсионная кривая; *д* – сложная цепочка однородных атомов

Дисперсионные кривые для акустических (кривая 1) и оптических (кривая 2) нормальных колебаний цепочки, состоящей из двух сортов атомов, приведены на рис. 3.123,г. Для акустических колебаний частота растет с ростом волнового вектора и достигает максимального значения при $k_{\max} = \pi/(2a)$, для оптических колебаний $\omega_{\max}$ имеет место при $k = 0$. С ростом k частота этих колебаний уменьшается и становится минимальной при $k_{\max} = \pi/(2a)$.

Оптические колебания возникают не только в цепочке, состоящей из разнородных атомов, но и в цепочке, которая состоит из двух и более простых цепочек, составленных из одинаковых атомов и вставленных друг в друга (рис. 3.123,д). Схема возбуждения акустических и оптических колебаний в такой двухатомной линейной цепочке приведена на рис. 3.124.

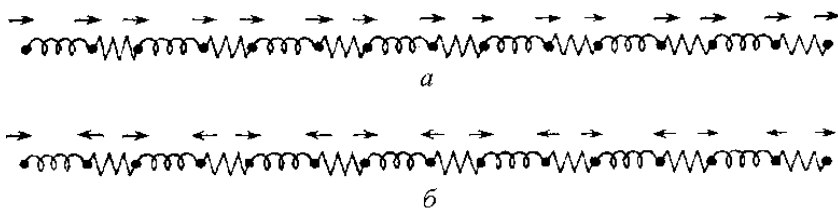


Рис. 3.124. Длинноволновые акустическая (а) и оптическая (б) моды продольных колебаний в двухатомной линейной цепочке

Элементарная ячейка содержит два атома, соединенных пружиной, которая изображена ломаной линией. В обоих случаях характер движения во всех элементарных ячейках одинаков, однако в акустической моде атомы совершают софазное движение, а в оптической моде их движения противофазны.

Оптические колебания возникают в результате колебаний одной подрешетки относительно другой и характерны для кристаллических тел со сложной кристаллической решеткой. Каждое нормальное колебание несет с собой энергию и импульс. В теории колебаний доказывается, что энергия нормального колебания решетки равна энергии осциллятора, имеющего массу, равную массе колеблющихся атомов, и колеблющегося с частотой, равной частоте нормального колебания. Такие осцилляторы называются нормальными.

Полная энергия кристалла, состоящего из N атомов, совершающих связанные колебания, равна энергии $3N$ независимых нормальных линейных гармонических осцилляторов. В этом смысле система из N связанно колеблющихся атомов эквивалентна набору из $3N$ нормальных осцилляторов, и задача определения средней энергии такой системы сводится к более простой задаче определения средней энергии нормальных осцилляторов.

Следует подчеркнуть, что нормальные осцилляторы не имеют ничего общего с реальными атомами, кроме одинаковой массы. Каждый осциллятор представляет одно из нормальных колебаний решетки в котором участвуют все атомы кристалла, совершая его с одной и той же частотой ν .

Энергия квантового осциллятора определяется следующим соотношением:

$$E_n = (n + 1/2)h\nu, \quad (3.153)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ – квантовое число

Эта энергия складывается из двух составляющих: энергии возбужденного состояния и энергии нулевых (невозбужденных) колебаний. Последняя энергия, естественно, вносит вклад в общую энергию нормальных колебаний решетки и, соответственно, в энергию кристалла в целом.

Отличие от нуля минимальной энергии осциллятора характерно для всех квантовых систем и является следствием соотношения неопределенностей. В кристаллах эти колебания сохраняются, как показывает опыт, даже при температурах, близких к абсолютному нулю. Нулевые колебания играют в физике важную роль, в частности они обуславливают отсутствие кристаллизации жидкого гелия при нормальном давлении даже при абсолютном нуле температур.

Однако, поскольку тепловые свойства твердого тела определяются главным образом возбуждением колебаний кристаллической решетки, то энергию нулевых колебаний при расчете внутренней энергии кристалла часто не учитывают.

Минимальная порция энергии, которую может поглотить или испустить решетка при тепловых колебаниях, соответствует переходу возбуждаемого нормального колебания с данного энергетического уровня на близлежащий соседний уровень и равна $\epsilon_\phi = h\nu$.

Эту порцию, или квант энергии, тепловых колебаний решетки называют *фононом*. Тогда поле упругих волн заполняющих кристалл, можно трактовать как газ, образованный квантами нормальных колебаний решетки – фононами, обладающими энергией $\epsilon_\phi = h\nu$ и импульсом $p_\phi = h\nu/v_{зв}$, где $v_{зв}$ – скорость звука.

С этой точки зрения нагретый кристалл можно уподобить ящику, заполненному фононным газом. Фононы описываются той же функцией *распределения Бозе-Эйнштейна*, что и фотоны:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\epsilon_\phi/kT} - 1} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (3.154)$$

Отсюда следует, что при температуре T в решетке возбуждаются все нормальные колебания вплоть до колебаний с энергией $h\nu \approx kT$; колебания с более высокими частотами, которым отвечают кванты энергий $h\nu > kT$ практически не возбуждаются.

В зависимости от степени возбуждения нормального колебания оно может «испускать» то или иное число одинаковых фононов. Так, если нормальное колебание возбуждено до n -го уровня, то его энергия $E_n = (n + 1/2)h\nu$; это означает, что данное колебание «породило» n одинаковых фонона с энергией $\varepsilon_\phi = h\nu$ каждый.

Согласно определению, функция распределения $f(E)$ выражает среднее число фононов, обладающих энергией $\varepsilon_\phi = h\nu$. Поэтому среднюю энергию $\bar{E}_{\text{н.к}}$ возбужденного нормального колебания, имеющего частоту ν , можно определить как

$$\bar{E}_{\text{н.к}} = h\nu \cdot f(E) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (3.155)$$

3.7.2. Теплоемкость кристаллических твердых тел

Основные определения и термодинамические представления. Теплоемкость представляет собой одно из важнейших физических свойств твердых тел, характеризующее изменение состояния вещества с температурой. Вследствие этого изучение теплоемкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. Как известно из термодинамики, *теплоемкость* C есть отношение некоторого количества теплоты δQ , поглощенной системой, к изменению температуры системы dT , вызванному этой теплотой:

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.156)$$

Воспользовавшись выражением первого закона термодинамики $\delta Q = dU + \delta W$, где dU – изменение внутренней энергии, а δW – бесконечно малое количество работы, совершаемое системой над окружающей средой, а также учитывая, что $\delta W = p dV$ и, следовательно, $\delta Q = dU + p dV$, получаем

$$\frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT}.$$

При условии постоянства объема ($V = \text{const}$) из (3.156) получается выражение для теплоемкости при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V, \quad (3.157)$$

характеризующей таким образом изменение внутренней энергии тела с температурой.

Так как по определению энтальпия (теплосодержание) равна $H = U + pV$, а $dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$, то $\delta Q = dH - Vdp$ и

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dH}{dT} - V \frac{dp}{dT}.$$

При условии постоянства давления ($p = \text{const}$) можно получить выражение для теплоемкости при постоянном давлении:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (3.158)$$

Для твердых тел экспериментально измеряется теплоемкость постоянном давлении C_p , так как на практике легче определять изменение энтальпии. Используя обычные термодинамические соотношения, легко установить связь между C_p и C_V . Из представленных выше соотношений для энтальпии можно получить (при $p = \text{const}$)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.159)$$

Так как $U = f(V, T)$, то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.160)$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Подставляя это соотношение в (3.159), получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

или

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.161)$$

Так как для обратимого процесса приращение энтропии $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p dV}{T}$, то с учетом уравнения (3.160) получаем:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} p dV = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (3.162)$$

Продифференцируем $S = f(V, T)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.163)$$

Сравнивая коэффициенты уравнений (3.162) и (3.163), находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad (3.164)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (3.165)$$

Замечаем, что вторая производная от (3.164) по ∂V при $T = \text{const}$ равна второй производной от (3.165) по ∂T при $V = \text{const}$, так как $d^2 S / \partial T \partial V = \partial^2 S / \partial V \partial T$. Следовательно,

$$\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \right\}$$

или
$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right].$$

Отсюда следует, что

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (3.166)$$

Продифференцируем $V = f(P, T)$:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT.$$

Разделив на dT при $V = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$$

или
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p / \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T = \frac{\beta}{K}, \quad (3.167)$$

где $\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ – коэффициент объемного термического расширения; $K \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ – коэффициент всестороннего изотермического сжатия (сжимаемости).

Таким образом, подставляя (3.167) в (3.166), а затем в (3.161), получаем окончательное выражение для связи между C_p и C_V :

$$C_p = C_V + \frac{\beta^2 T V}{K}. \quad (3.168)$$

Для приблизительной оценки принимается, что $C_p \approx \approx C_V(1 + 10^{-4}T)$, т.е. при низких температурах разность $C_p - C_V$ очень мала и возрастает с температурой. Поэтому для качественных оценок теплоемкости C_V , являющейся одним из важнейших термодинамических свойств твердого тела, можно использовать экспериментальные табличные значения C_p .

Поскольку величина теплоемкости твердого тела определяется температурной зависимостью внутренней энергии кристалла, то необходимо рассмотреть из каких составляющих складывается это энергия. Основной вклад во внутреннюю энергию вносит *энергия тепловых колебаний* атомов (ионов) около средних положений равновесия. Составляющая теплоемкости, обусловленная этим процессом, называется *решеточной теплоемкостью*. Как показано ниже, решеточная теплоемкость уменьшается до нуля при уменьшении температуры тела до 0 К. При температурах порядка комнатной и выше эта составляющая теплоемкости для одноатомных кристаллов близка к значению $3R$ (*правило Дюлонга и Пти*) и немного увеличивается с температурой из-за *ангармонического характера* тепловых колебаний атомов.

При высоких температурах (близких к температуре плавления) нагрев кристалла сопровождается образованием в нем вакансий, на что затрачивается дополнительное тепло. Такой дефектный кристалл обладает повышенной внутренней энергией. Поэтому при

очень высоких температурах необходимо учитывать *вакансионную составляющую* теплоемкости.

В веществах с металлическим характером проводимости значительный вклад во внутреннюю энергию кристалла вносят коллективизированные свободные электроны. Поэтому для металлов необходимо учитывать *теплоемкость электронного газа*. Если при высоких температурах вклад электронов проводимости в теплоемкость незначителен, то при температурах ниже нескольких градусов Кельвина теплоемкость электронного газа становится преобладающей. Рассмотрим составляющие теплоемкости твердого тела подробнее.

Теплоемкость кристаллической решетки. Французские физики П. Дюлонг и А. Пти экспериментально установили закон, согласно которому теплоемкость всех твердых тел при достаточно высоких температурах есть величина постоянная, не зависящая от температуры и составляющая величину порядка 25 Дж/(моль·К). Это означает, что при нагревании любого твердого тела на один градус каждый его атом поглощает одно и то же количество энергии. Объяснение этому факту легко устанавливается в рамках *классической статистической механики*, согласно которой для систем частиц с гармоническим взаимодействием средняя полная энергия *гармонического осциллятора* составляет kT на одну степень свободы. Поскольку один атом обладает тремя степенями свободы, то *внутренняя энергия кристалла* из N атомов равна:

$$U_{\text{реш}} = 3NkT. \quad (3.169)$$

Таким образом, классическая теория дает для решеточной теплоемкости одного моля кристаллического вещества при постоянном объеме

$$C_V = 3N_A k = 3R \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (3.170)$$

что находится в хорошем согласии с экспериментальным законом Дюлонга и Пти. Отметим, что это выражение справедливо для простых веществ, в узлах кристаллических решеток которых находятся однотипные изолированные атомы или ионы. В случае химических соединений молярная теплоемкость $C_V = 3mR$, где m – число атомов в молекуле вещества.

При низких температурах теплоемкость твердых тел резко уменьшается (ниже значения $3R$), и закон Дюлонга и Пти не вы-

полняется. Объяснение этому явлению дано Эйнштейном и Дебаем, использовавшими для описания решеточной теплоемкости в широком интервале температур квантовомеханический подход. В этих самых ранних квантовых расчетах не использовался спектр фононов в его общем виде, а предполагалось, что закон дисперсии нормальных колебаний имеет некоторую особенно простую форму.

В модели Эйнштейна учитываются только оптические ветви, причем полагается, что частоты оптических ветвей не зависят от волнового вектора $\mathbf{k}$ и равны некоторой частоте ν_E .

В модели Дебая все ветви колебательного спектра заменяются тремя ветвями с одним и тем же линейным законом дисперсии $\omega = v_{\text{зв}} k$, характерным для акустических ветвей.

Согласно модели Эйнштейна тепловые свойства решетки, состоящей из N колеблющихся атомов, можно представить как свойства системы из $3N$ независимых одномерных гармонических осцилляторов, имеющих одну и ту же собственную частоту ν_E . Тогда в соответствии с выражением (3.155) все эти осцилляторы без учета энергии нулевых колебаний имеют среднюю энергию

$$\bar{E} = \frac{h\nu_E}{e^{h\nu_E/kT} - 1}. \quad (3.171)$$

При высоких температурах $kT \gg h\nu_E$, и знаменатель можно разложить в ряд:

$$e^{h\nu_E/kT} - 1 \approx 1 + \frac{h\nu_E}{kT} + \dots - 1 \approx \frac{h\nu_E}{kT}$$

и, следовательно, $\bar{E} \cong kT$, а внутренняя энергия кристалла $U \cong 3N\bar{E} = 3NkT$.

Таким образом, при высоких температурах из закона распределения Планка–Эйнштейна следует, что средняя энергия гармонического осциллятора близка к классическому значению kT и, следовательно, значение теплоемкости соответствует закону Дюлонга и Пти (3.170).

Абсолютно новым результатом является применение (3.171) к случаю низких температур, т.е. $kT \ll h\nu_E$. В этом случае $e^{h\nu_E/kT} \gg 1$, и для средней энергии получаем

$$\bar{E} \cong h\nu e^{-h\nu_E/kT}.$$

Следовательно, при $T \rightarrow 0$ теплоемкость системы $3N$ гармонических осцилляторов стремится к нулю по закону:

$$C_V = \frac{\partial(3N\bar{E})}{\partial T} \cong 3Nk \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 e^{-h\nu_E/kT}. \quad (3.172)$$

Это хорошо описывает факт резкого уменьшения теплоемкости при надлежащем подборе частоты осциллятора ν , однако спад теплоемкости по закону (3.172) с доминирующим в пределе экспоненциальным множителем оказывается еще более резким, что подтверждается экспериментом, который дает для решеточного вклада в теплоемкость закон $C_V \sim T^3$.

Результаты модели Эйнштейна удобно обсуждать, пользуясь представлениями о некоторой характеристической температуре θ_E , при которой начинается быстрый спад теплоемкости и которая называется *температурой Эйнштейна* и определяется соотношением

$$k\theta_E = h\nu_E. \quad (3.173)$$

Для конкретного значения θ_E выражение для теплоемкости системы $3N$ осцилляторов, получаемое дифференцированием (1.171), имеет вид

$$C_V = \frac{\partial(3N\bar{E})}{\partial T} = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}. \quad (3.174)$$

Это выражение довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными в широкой области температур при данном значении θ_E . Для большинства твердых тел значения θ_E лежат в интервале 100–300 К. В этом случае, оценки ν дают значение $\sim 10^{12}$ Гц. Это – разумная величина для характеристической частоты атомных осцилляторов.

Ограниченность модели Эйнштейна состоит в том, что предположение о равенстве частот всех осцилляторов в твердом теле является слишком приближенным. Полученная по этой модели теплоемкость при низких температурах является завышенной. *Главное достижение модели Эйнштейна* заключается в том, что колебания механических осцилляторов нужно квантовать так же, как Планк квантовал осцилляторы излучения. Использование модели твердо-

го тела как системы осцилляторов убедительно объясняет, почему при $T \rightarrow 0$ теплоемкость твердых тел резко уменьшается до нуля.

Важная роль модели Эйнштейна также заключается в возможности ее использования для аппроксимации оптических ветвей фононного спектра твердого тела. Кроме того, эта модель применяется для описания колебательной составляющей теплоемкости газов.

Как указывалось выше, представление в модели Эйнштейна атомов как независимых осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой, является чрезмерно упрощенным. В действительности атомы кристалла не совершают независимых колебаний, и спектр содержит бесконечно большое число частот. Этот факт учитывается в *модели Дебая*.

Если предположить, что в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ имеется $g(\nu)d\nu$ нормальных колебаний, где $g(\nu)$ – функция распределения нормальных колебаний по частотам, то умножая число нормальных колебаний на среднюю энергию $\bar{E}_{\text{н.к}}$ нормального колебания (3.155), получим суммарную энергию нормальных колебаний решетки, заключенных в данном интервале частот:

$$dU_{\text{реш}} = \bar{E}_{\text{н.к}} g(\nu) d\nu = \frac{h\nu g(\nu) d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Проинтегрировав это выражение по всему спектру нормальных колебаний, получим энергию тепловых колебаний решетки твердого тела:

$$U_{\text{реш}} = \int_0^{\infty} \bar{E}_{\text{н.к}} g(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} \frac{h\nu g(\nu) d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (3.175)$$

Задача нахождения *частотного спектра* $g(\nu)$ реального кристалла является очень сложной и трудоемкой, в связи с чем в большинстве случаев рассмотрения теплоемкости решетки предпочитают пользоваться простой и полезной моделью Дебая.

Дебай предложил трактовать спектр частот реального твердого тела как спектр однородной упругой среды, но при этом считать, что число нормальных колебаний не бесконечно, а равно числу степеней свободы $3N$. По этой причине Дебай предложил обрезать спектр на некоторой предельной максимальной частоте ν_{max} , определяемой из условия, что полное число нормальных колебаний

равно $3N$. Другими допущениями теории Дебая являются независимость скорости звука в кристалле от частоты и направления распространения колебаний.

Основной задачей в модели Дебая является установление вида функции частотного спектра $g(v)$. Если число нормальных колебаний линейной цепочки атомов с длиной волны, равной или большей λ , равно $n = 2L/\lambda$, где L – длина цепочки, то аналогичным образом число стоячих волн в трехмерном кристалле объемом V должно быть пропорционально V/λ^3 . Так как $\lambda \sim v_{зв}/v$, где $v_{зв}$ – скорость распространения волн, то $n \sim v^3$. Отсюда число нормальных колебаний в интервале частот от v до $v + dv$ составляет

$$g(v)dv = dn = Av^2 dv.$$

где A – константа, а

$$g(v) = Av^2. \quad (3.176)$$

Так как общее число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно $3N$, то $g(v)$ должно удовлетворять условию нормировки:

$$\int_0^{v_{\max}} g(v)dv = 3N \quad \text{или} \quad A \int_0^{v_{\max}} v^2 dv = 3N \quad (3.177)$$

откуда $A = \frac{9N}{v_{\max}^3}.$

Таким образом, функция распределения $g(v)$ в теории Дебая имеет вид

$$\begin{cases} g(v) = \frac{9N}{v_{\max}^3} v^2 & \text{при } v \leq v_{\max}; \\ g(v) = 0 & \text{при } v > v_{\max}. \end{cases} \quad (3.178)$$

Подставляя (3.178) в (3.175), получаем для энергии решетки

$$U_{\text{реш}} = \frac{9Nh}{v_{\max}^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{v^3 dv}{e^{hv/kT} - 1}. \quad (3.179)$$

Обозначая $x = \frac{hv}{kT}$, получим

$$U_{\text{реш}} = 9NkT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_{\text{max}}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (3.180)$$

где $x_{\text{max}} = \frac{h\nu_{\text{max}}}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$. Величина $\theta_D = \frac{h\nu_{\text{max}}}{k}$, называется *характеристической температурой Дебая*. В качестве примера в табл. 3.23 приведены характеристические температуры для некоторых химических элементов и соединений.

Таблица 3.23

Характеристические температуры Дебая θ_D для химических элементов и некоторых соединений

Вещество	Pb	Mo	C (алмаз)	Si	Ge	NaCl	KCl	KBr	CaF ₂
θ_D , К	94,5	425	1910	658	366	320	227	174	474

Дифференцированием (3.180) получаем выражение для теплоемкости:

$$C_V = \frac{\partial U_{\text{реш}}}{\partial T} = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_{\text{max}}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (3.181)$$

При высоких температурах ($T > \theta_D$) знаменатель под интегралом в (3.181) можно разложить в ряд и, ограничиваясь первым членом разложения, считать $e^x - 1 \approx x$. Это приводит так же, как и в модели Эйнштейна, к значению $U_{\text{реш}} = 3NkT$ и соответствию закону Дюлонга и Пти для теплоемкости.

Учет следующих членов в разложении $U_{\text{реш}}$ вида (3.180) дает незначительные высокотемпературные квантовые поправки к закону Дюлонга и Пти:

$$C_V = 3Nk \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.182)$$

При низких температурах ($T \ll \theta_D$) $x_{\text{max}} \rightarrow \infty$. В этом случае интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

(табулированное значение дзета-функции Римана). Для этого случайная энергия решетки

$$U_{\text{реш}} = \frac{9\pi^4 NkT}{15} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3,$$

а значение теплоемкости получается дифференцированием (3.182):

$$C_V = \frac{\partial U_{\text{реш}}}{\partial T} = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (3.183)$$

Эта приближенная зависимость в области низких температур известна как закон T^3 Дебая. Полученная по теории Дебая зависимость теплоемкости от приведенной температуры T/θ_D хорошо соответствуют эксперименту (рис. 3.125).

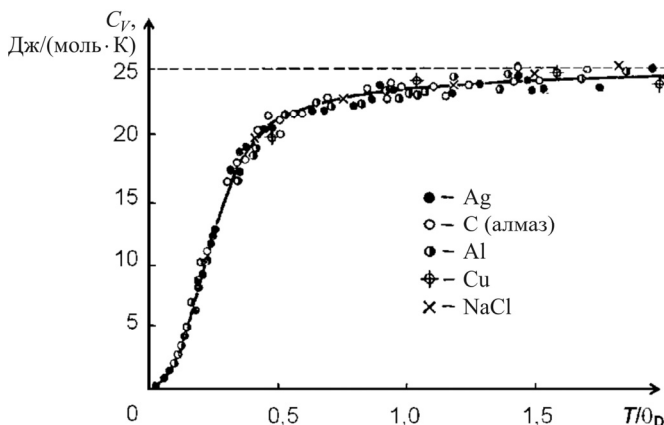


Рис. 3.125. Теоретическая кривая зависимости теплоемкости твердых тел от приведенной температуры в сравнении с экспериментальными данными

Качественно объяснить закон T^3 Дебая можно следующим образом. В области низких температур средняя энергия каждого нормального колебания растет пропорционально абсолютной температуре T :

$$\bar{E}_{\text{н.к}} = h\nu(e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \approx h\nu(1 + h\nu/kT - 1)^{-1} \approx kT.$$

Этот рост обусловлен тем, что с повышением температуры происходит увеличение степени возбуждения нормального колебания,

которое и приводит к росту его средней энергии. Помимо этого, в области низких температур повышение температуры вызывает возбуждение новых нормальных колебаний с более высокими частотами. Считая, что при температуре T возбуждаются все нормальные колебания вплоть до частоты $\nu \approx kT/h$, найдем их число z :

$$z = \int_0^{kT/h} g(\nu) d\nu \sim \int_0^{kT/h} \nu^2 d\nu \sim T^3. \quad (3.184)$$

Таким образом, в области низких температур энергия кристалла с повышением температуры увеличивается вследствие двух механизмов:

- 1) роста средней энергии $\bar{E}_{н.к}$ каждого нормального колебания из-за повышения степени его возбуждения ($\bar{E}_{н.к} \sim T$);
- 2) роста числа возбужденных нормальных колебаний решетки ($z \sim T^3$).

Поэтому с повышением температуры энергия решетки растет пропорционально T^4 , а теплоемкость – пропорционально T^3 .

При достаточно низких температурах приближенный закон Дебая соблюдается хорошо, так как в этой области температур возбуждаются лишь колебания акустической ветви, отвечающие длинным волнам, т.е. именно те колебания, которые можно считать

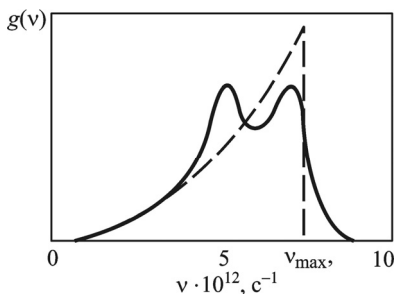


Рис. 3.126. Спектр колебаний решетки ванадия по экспериментальным данным (сплошная линия) и приближение Дебая (пунктир)

характерными для непрерывной упругой среды, описываемой макроскопическими упругими постоянными. Таким образом, в обоих предельных случаях теории Дебая приводит к правильным результатам, чем и объясняется сравнительно хорошее ее согласие с экспериментом, несмотря на существенное отличие дебаевского спектра (3.178) от спектра колебаний реальных кристаллов (рис. 3.126). В промежуточной же области средних

температур нельзя из (3.181) получить явное выражение для теплоемкости.

Обычно применимость приближения Дебая проверяют, вычисляя $\theta_D(T)$ как функцию температуры и затем сопоставляя теоретическую и экспериментальную кривые зависимости теплоемкости от температуры. Если приближение Дебая строго справедливо, то вычисленные указанным путем значения θ_D не зависят от температуры. Однако оказывается, что для ряда твердых тел имеется значительное отклонение экспериментальных кривых $\theta_D(T)$ от прямой, параллельной оси T (рис. 3.127).

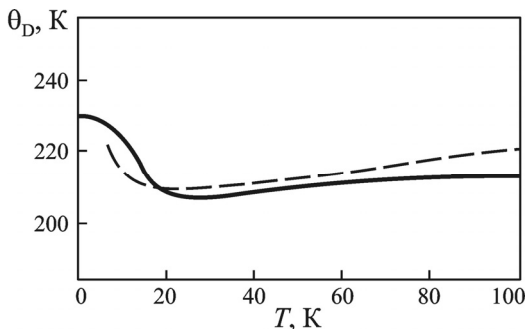


Рис. 3.127. Зависимость θ_D от температуры для серебра (сплошная линия – теория, пунктирная – эксперимент)

Таким образом, область температур, где выполняется приближенный закон T^3 Дебая, для реальных веществ располагается значительно ниже, чем предсказывает теория.

Наиболее сильное несоответствие теории Дебая с экспериментом имеет место для твердых тел со сложными решетками, так как в этом случае функция распределения $g(v)$ имеет сложный вид, сильно отличающийся от (3.178).

Наиболее сильное несоответствие теории Дебая с экспериментом имеет место для твердых тел со сложными решетками, так как в этом случае функция распределения $g(v)$ имеет сложный вид, сильно отличающийся от (3.178).

Для оценки значения температуры Дебая можно использовать полуэмпирическую формулу Линдемана, связывающую эту температуру с температурой плавления $T_{пл}$, атомной массой A (а.е.м.) и объемом $V_{ат}$ (нм³), приходящимся на один атом металла:

$$\theta_D = 13,7 \sqrt{\frac{T_{пл}}{AV_{ат}^{2/3}}}.$$

Эту формулу можно использовать и для соединений из двух атомов с массами A_1 и A_2 , полагая $A = \sqrt{A_1 A_2}$. Наибольшее отклонение значений характеристической температуры, полученных по формуле Линдемана, от экспериментальных значений наблюдаются для веществ с низкой симметрией решетки.

Изложенный выше анализ проблемы тепловых колебаний атомов и теплоемкости решетки проведен в *гармоническом приближении*, согласно которому силы, возникающие при смещении атома из положения равновесия, пропорциональны смещению, а потенциальная энергия смещенной частицы пропорциональна квадрату смещения. Однако это справедливо только при малой энергии колебаний, т.е. при достаточно низких температурах. С повышением температуры становится существенным ангармонический характер колебаний, обусловленный асимметрией кривой зависимости энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними. Учет ангармонизма колебаний атомов приводит к поправкам к теплоемкости при высоких температурах. При низких температурах эти поправки малы и практически не влияют на наблюдаемую теплоемкость. Ангармонический характер колебаний атомов подтверждается наличием теплового расширения твердых тел, описываемого с помощью сохранения членов третьего и более высоких порядков в разложении потенциальной энергии решетки $U(x)$ относительно смещений атомов x :

$$U(x) = ax^2 - bx^3 - cx^4, \quad (3.185)$$

где a , b и c – положительные константы. Член при x^3 описывает асимметрию взаимного отталкивания атомов, член при x^4 – сглаживание колебаний при больших амплитудах.

Учет ангармонизма колебаний атомов в узлах кристаллической решетки приводит к следующему выражению для теплоемкости:

$$C_V = 3R \left[1 + kT \left(\frac{3c}{2a^2} + \frac{15b^2}{8a^3} \right) \right]. \quad (3.186)$$

Из (3.186) видно, что ангармонические члены в (3.185) приводят к появлению добавочного члена в формуле Дюлонга и Пти, линейно зависящего от T . Однако эта поправка частично маскируется высокотемпературной квантовой поправкой (3.182).

Заметим, что этот добавочный член мал по сравнению с $3R$.

Теплоемкость электронов проводимости в металлах. Проблема теплоемкости электронов проводимости на раннем этапе развития электронной теории металлов оказалась непреодолимо трудной. Если бы электроны вели себя как свободные классические частицы, то их энергия была бы равна $\frac{3}{2}NkT$, а их вклад в теплоемкость составлял бы $\frac{3}{2}Nk$, где N – полное число электронов. Для одновалентных металлов молярная электронная теплоемкость $C_V^{\text{эл}} = \frac{3}{2}N_A k = \frac{3}{2}R$. Однако, эксперименты показывали, что электронный вклад в теплоемкость при комнатной температуре составляет обычно не более 0,01 от этой величины.

Решение этой проблемы могло быть проведено лишь после открытия принципа Паули и функции распределения Ферми. В рамках квантовой теории при нагреве от 0 К до температуры T возбуждаются. В рамках квантовой теории тепловое возбуждение при повышении температуры от 0 до T испытывает примерно половина электронов, находящиеся в состояниях с энергиями в интервале kT ниже уровня Ферми $E_F = kT_F$ (см. п. 3.2.1). Эти электроны под действием тепловых флуктуаций переходят на незанятые уровни с $E > E_F$. С учетом того, что в одном состоянии может находиться два электрона число возбужденных электронов в единице объема:

$$\Delta n \approx N(E_F) \cdot kT,$$

где $N(E_F)$ – плотность электронных состояний.

Прирост энергии отдельного электрона $\frac{3}{2}kT$, а суммарное увеличение плотности энергии ΔE

$$\Delta E \approx \Delta n \cdot \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}N(E_F) \cdot (kT)^2,$$

а электронный вклад в теплоемкость единицы объема

$$c^{\text{эл}} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \approx 3k^2 N(E_F) T.$$

Отсюда следует, что *электронная теплоемкость линейно зависит от температуры* в полном соответствии с экспериментом.

Более строгий расчет приводит к следующему выражению для электронной теплоемкости одновалентных металлов:

$$c^{\text{эл}} = \frac{\pi^2}{3} k^2 N(E_F) T. \quad (3.187)$$

Для расчета электронной теплоемкости одного моля многовалентного металла необходимо это выражение умножить на ZN_A/n , где Z – валентность металла, n – число атомов в единице объема (концентрация):

$$C_V^{\text{эл}} = \frac{\pi^2 Z N_A k^2}{3n} N(E_F) T = \gamma T.$$

Коэффициент γ называется *коэффициентом электронной теплоемкости*.

Для одновалентных металлов плотность состояний вблизи поверхности Ферми $N(E_F) = 3N/2E_F$ (см. уравнения 3.4 и 3.5). Тогда их мольная электронная теплоемкость

$$C_V^{\text{эл}} = \frac{\pi^2 N_A k^2}{2E_F} \cdot T = \frac{1}{2} \pi^2 R \frac{T}{T_F}, \quad (3.188)$$

где $T_F = E_F/k$ – температура Ферми.

С учетом того, что температура Ферми $T_F \sim 5 \cdot 10^4$ К, оценим величину электронной теплоемкости для одновалентных металлов. Величина $C_V^{\text{эл}}$ при комнатной температуре получается примерно в сто раз меньше классического значения $(3/2)R$.

При достаточно низких температурах электронная доля теплоемкости становится больше доли теплоемкости решетки, так как последняя убывает по закону T^3 (рис. 3.128). В результате ниже некоторой температуры всегда преобладает электронный вклад в теплоемкость металлов.

Оценку этой температуры можно провести прямым сравнением выражений (3.183) и (3.188), что дает для $\theta_D \cong 3 \cdot 10^2$ К и $T_F \cong 5 \cdot 10^4$ К значение $3 \div 4$ К, что соответствует $T/\theta_D \cong 0,01$. При более высоких температурах теплоемкость определяется в основном решеточным (фононным) вкладом. При температурах много ниже θ_D теплоемкость металлов выражается в виде суммы двух

членов, один из которых представляет вклад электронов проводимости, а другой – решетки:

$$C_V = C_V^{\text{эл}} + C_V^{\text{реш}} = \gamma T + \alpha T^3, \quad (3.189)$$

где α дается формулой (3.183).

Вследствие этого появляется возможность экспериментального определения коэффициентов α и γ из низкотемпературных измерений. Если переписать (3.189) в форме

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + \alpha T^2,$$

то экспериментальный график зависимости величины

C_V/T от T^2 должен представлять прямую линию, пересечение которой с осью ординат дает величину γ , а наклон прямой – величину α , т.е. фактически характеристическую температуру Дебая θ_D . Экспериментальные значения коэффициента γ вместе со значениями θ_D для некоторых металлов приведены в табл. 3.24.

Таблица 3.24

Экспериментальные значения коэффициентов электронной теплоемкости γ и температур Дебая θ_D металлов

Металл	$\gamma \cdot 10^4$, Дж/(моль $\cdot$ К ²)	θ_D , К	Металл	$\gamma \cdot 10^4$, Дж/(моль $\cdot$ К ²)	θ_D , К
Be	2,3	1440	La	67,0	142
Mg	13,6	406	Ti	33,5	420
Na	18,0	158	Zr	28,9	291
Cu	6,9	343	V	92,1	380
Ag	6,1	225	Cr	15,9	630
Au	7,3	165	Fe	50,2	470
Zn	5,4	327	Nb	87,9	275
Cd	7,1	209	Mo	21,3	450
Pb	31,4	105	W	14,6	400

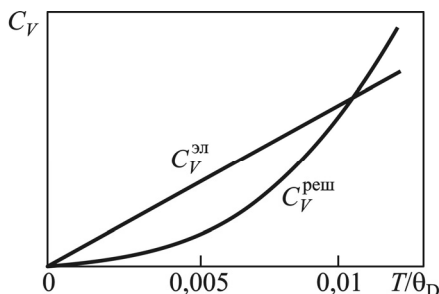


Рис. 3.128. Вклады электронной и решеточной теплоемкости при низких температурах

Экспериментально установлено, что температурная зависимость теплоемкости электронов проводимости действительно линейна для большинства металлов. Однако коэффициент γ может иметь величину, значительно отличающуюся от предсказываемого на основе формулы (3.188) значения $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль $\cdot$ K²). Как следует из табл. 3.24, большинство металлов имеет более высокие значения γ . В особенности это характерно для переходных металлов. Различие в вычисленных и экспериментально определенных значениях коэффициента электронной теплоемкости связано с тем, что вывод формулы (3.188) проведен в рамках теории свободных электронов без учета зонного строения энергетического спектра электронов в кристалле.

По-видимому, обсуждаемые различия в γ связаны с особенностями строения и заполнения энергетических зон у переходных металлов (а также лантанидов и актинидов), для которых характерна высокая плотность состояний на уровне Ферми. Следует отметить, что при рассмотрении периодической системы заметно, что элементы одной группы имеют близкие значения γ , что характерно для металлов с одинаковой валентностью и близкими значениями плотности состояний. Так, например, для всех лантанидов, кроме Eu и Yb, $\gamma \sim 10^{-2}$ Дж/(моль $\cdot$ K²). Eu и Yb имеют более низкие значения γ в связи со сравнительно низкой валентностью. Щелочные и щелочноземельные металлы имеют более высокие γ , чем простые В-металлы. При переходе от простых металлов к соседним переходным γ увеличивается во много раз.

Так как образование первичных или промежуточных фаз в сплавах сопровождается изменением сил, а иногда и типа межатомной связи, реализуемой с участием электронов, этот процесс сопровождается изменением преимущественно электронной теплоемкости. При низких температурах теплоемкость почти всех интерметаллических соединений и промежуточных фаз подчиняется соотношению (3.189), однако коэффициенты α и γ отличаются от их значений для чистых компонентов. Наиболее сильно γ изменяется в случае существенного отличия типа связи фазы от металлического. Усиление ионного и ковалентного составляющих сил связи обычно вызывает уменьшение электронной теплоемкости. Изменение электронной теплоемкости при образовании твердых растворов зависит от состава и значения γ легирующих компонентов.

Вакансионный вклад в теплоемкость. При высоких температурах заметный вклад в теплоемкость твердых тел вносит образующиеся равновесные вакансии, поскольку увеличение их концентрации с повышением температуры требует дополнительной затраты энергии. Так как температурная зависимость равновесной концентрации вакансий n_v определяется уравнением (2.3)

$$n_v = A \exp(-E_v^f / kT),$$

где энтропийный множитель $A = \exp(-S / kT)$, E_v^f – энергия образования вакансий, то дополнительная энтальпия

$$H_v = E_v^f A \exp(-E_v^f / kT).$$

После дифференцирования получаем окончательное выражение для вакансионного вклада в теплоемкость:

$$C_p^{\text{вак}} = \left(\frac{\partial H_v}{\partial T} \right)_p = \frac{(E_v^f)^2}{kT^2} A \exp(-E_v^f / kT). \quad (3.190)$$

Вакансионный вклад в суммарную теплоемкость при температурах близких к температуре плавления может достигать 15 %. Измерение вакансионной составляющей теплоемкости является одним из экспериментальных методов определения равновесной концентрации вакансий в решетке металла.

Изменение теплоемкости при фазовых превращениях. В соответствии с общепринятой классификацией фазовых превращений к *фазовым превращениям 1-го рода* относятся переходы, при которых скачкообразно изменяются первые производные свободной энергии по температуре и давлению, т.е. энтропия S и объем V :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T. \quad (3.191)$$

Со скачком энтропии $\Delta S_{\text{пр}}$ связана теплота фазового перехода $\Delta H_{\text{пр}} = T_{\text{пр}} \Delta S_{\text{пр}}$, выделяющаяся или поглощающаяся при переходе первого рода. Такие превращения протекают при постоянной температуре и для них характерно наличие границы раздела фаз. К фазовым превращениям этого типа относятся плавление (кристаллизация), испарение (сублимация, конденсация), полиморфные превращения в кристаллических веществах.

Фазовыми превращениями 2-го рода являются переходы, при которых первые производные G по T и p остаются непрерывными, тогда как вторые производные по этим переменным испытывают скачкообразное изменение. К ним, прежде всего, относится теплоемкость, определяемая выражением (3.158). Так как из общих термодинамических соотношений

$$G = H - TS \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - S,$$

то с учетом (3.158) и (3.191) получаем

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p. \quad (3.192)$$

К фазовым превращениям второго рода, испытывающим скачок теплоемкости, относятся, например, некоторые переходы порядок–беспорядок в сплавах, переходы из ферромагнитного в парамагнитное состояние, сверхпроводящий переход и т.д.

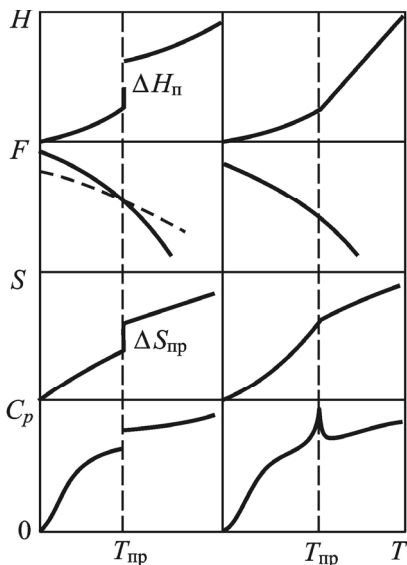


Рис. 3.129. Изменение термодинамических функций с температурой при фазовых превращениях 1-го (слева) и 2-го (справа) рода

На рис. 3.129 приведена схема изменения теплосодержания, свободной энергии, энтропии и теплоемкости для превращений 1-го и 2-го рода. Как указывалось выше, в первом случае имеет место изотермический тепловой эффект ΔH при температуре превращения $T_{пр}$, во втором – такого эффекта нет. Поэтому в первом случае функция $C_p(T)$ имеет разрыв и $C_p \rightarrow \infty$ при $T_{пр}$. Во втором случае теплоемкость испытывает конечный скачок.

На рис. 3.130 приведена экспериментальная кривая зависимости теплоемкости железа от температуры.

Скачок теплоемкости в точке Кюри при $T_K = 1042$ К и разрыв

вы при 1184 К, ($\alpha \rightarrow \gamma$ полиморфное превращение) и при 1665 К ($\gamma \rightarrow \delta$ превращение) соответствуют переходам 1-го и 2-го рода соответственно.

На рис. 3.131 показано экспериментальное изменение теплоемкости упорядоченной фазы CuZn при переходе в неупорядоченное состояние. Наличие скачка теплоемкости при температуре Курнакова T_K соответствует фазовому переходу 2-го рода.

Отметим, что переход порядок–беспорядок в твердых растворах может являться фазовым превращением и 1-го рода (например, для ГЦК структуры типа Cu_3Au). В этом на температурной зависимости теплоемкости наблюдается разрыв с конечным значением скрытой теплоты перехода.

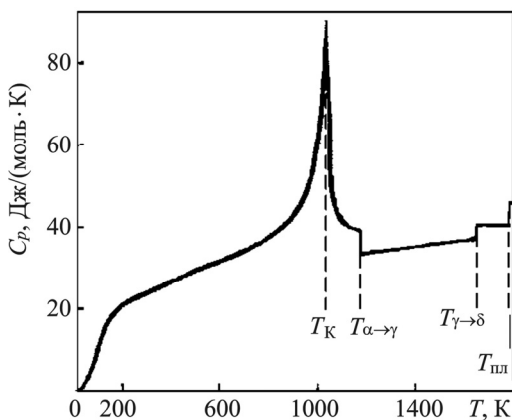


Рис. 3.130. Температурная зависимость теплоемкости железа

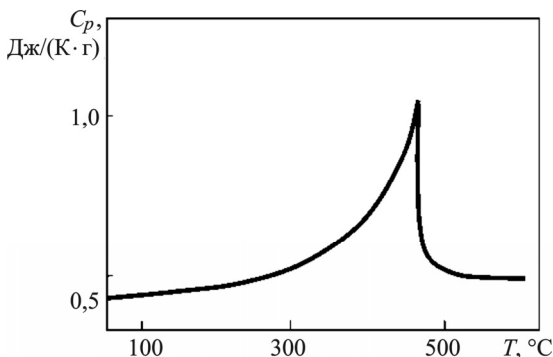


Рис. 3.131. Зависимость изменения теплоемкости от температуры для сплава Cu–Zn

3.7.3. Теплопроводность твердых тел

Основные определения. С физической точки зрения явление теплопроводности представляет собой перенос кинетической энергии и описывается уравнениями, аналогичными для переноса заряда и массы.

В одномерном случае плотность потока тепла, т.е. количество тепла, проходящего за 1 с через 1 м², прямо пропорциональна градиенту температуры:

$$\frac{dQ}{Sdt} = \lambda \frac{dT}{dl}. \quad (3.193)$$

Коэффициент пропорциональности λ называется *коэффициентом внутренней теплопроводности* или чаще всего просто *теплопроводностью*. Величина теплопроводности характеризует способность тела передавать тепловую энергию от одной точки к другой, если между ними существует разность температур.

Теплопроводность измеряется в Вт/(м·К). В технике существенное значение имеет *коэффициент температуропроводности* a_T , который связан с теплопроводностью λ следующим образом:

$$a_T = \lambda / \rho c, \quad (3.194)$$

где ρ – плотность, c – удельная теплоемкость.

Коэффициент температуропроводности в тепловых процессах характеризует собой скорость изменения температуры.

В твердых телах с металлической проводимостью перенос тепловой энергии осуществляется двумя типами носителей: электронами проводимости и колебаниями кристаллической решетки (фононами). Соответственно различают электронную ($\lambda_{эл}$) и решеточную ($\lambda_{реш}$) составляющие теплопроводности. Превалирующим механизмом теплопроводности металлов и сплавов является перенос тепла электронами проводимости. Решеточная теплопроводность чистых металлах обычно мала (приблизительно в 30 раз меньше) по сравнению с электронной, но в сплавах она может быть сравнимой с ней.

Перенос тепла в неметаллических твердых телах (ионных и ковалентных кристаллах), осуществляется фононами, и теплопроводность в них на 1–2 порядка ниже теплопроводности металлов. В полупроводниках определенную роль в теплопроводности играют электронные возбуждения – экситоны.

Теплопроводность кристаллической решетки. *Теплопроводность решетки обусловлена ангармоническим характером колебаний атомов.* Она не может возникнуть, если атомы совершают строго гармонические колебания, распространяющиеся в решетке в виде системы не взаимодействующих между собой упругих волн.

Отсутствие взаимодействия между волнами позволяло бы им распространяться в кристалле не рассеиваясь, т.е. не встречая никакого сопротивления.

Если в таком кристалле создать разность температур, то атомы горячего конца, колеблющиеся с большими амплитудами, передавали бы свою энергию соседним атомам, и фронт тепловой волны распространялся вдоль кристалла со скоростью звука. Так как эта волна не встречала никакого сопротивления, то даже при бесконечно малой разности температур тепловой поток мог достигать сколь угодно большой величины, и теплопроводность такого кристалла была бы бесконечно большой.

В реальных кристаллах при не слишком низких температурах колебания атомов носят ангармонический характер, учитываемый в (3.185) вторым слагаемым. Появление ангармоничности приводит к тому, что нормальные колебания решетки утрачивают независимый характер и при встречах взаимодействуют друг с другом, обмениваясь энергией и изменяя направление своего распространения (рассеиваясь друг на друге). Именно вследствие протекания таких процессов взаимодействия упругих волн становится возможной передача энергии от колебаний одной частоты к колебаниям другой частоты и установление в кристалле теплового равновесия.

Описание процесса рассеяния нормальных колебаний друг на друге удобно вести на языке фононов, рассматривая термически возбужденный кристалл как ящик, заполненный фононами. В гармоническом приближении, в котором нормальные колебания решетки являются независимыми, фононы образуют идеальный газ (газ невзаимодействующих фононов). Переход к ангармоническим колебаниям эквивалентен введению взаимодействия между фононами, в результате которого могут происходить процессы расщепления фонона на два и более и образование одного фонона из двух. Такие процессы принято называть *фонон-фононным рассеянием*. Вероятность их протекания, как и вероятность протекания любых процессов рассеяния, характеризуют *эффективным сечением рассеяния* σ_{ϕ} . Если по отношению к процессам рассеяния фонон представлять в виде шарика радиусом r_{ϕ} , то $\sigma_{\phi} = \pi r_{\phi}^2$. Рассеяние фонона фононом может произойти лишь в том случае, если они сближаются на расстояние, при котором их эффективные сечения

начинают перекрываться. Так как рассеяние появляется в результате ангармоничности колебаний атомов, количественной мерой которой является коэффициент ангармоничности b в уравнении (3.185), то естественно положить радиус эффективного сечения фонона пропорциональным b , а $\sigma_{\phi} \sim b^2$.

Зная эффективное сечение рассеяния, можно вычислить длину свободного пробега l_{ϕ} фононов, т.е. то среднее расстояние, которое они проходят между двумя последовательными актами рассеяния. Расчет показывает, что

$$l_{\phi} = \frac{1}{n_{\phi} \sigma_{\phi}} \sim \frac{1}{n_{\phi} b^2}, \quad (3.195)$$

где n_{ϕ} — концентрация фононов. Согласно (3.154) концентрация фононов зависит от температуры по закону

$$n_{\phi} \sim \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (3.196)$$

В кинетической теории газов показывается, что коэффициент теплопроводности газов равен

$$\lambda = l c_V v / 3, \quad (3.197)$$

где l — длина свободного пробега молекул газа, v — скорость их теплового движения, c_V — теплоемкость единицы объема газа.

Применим эту формулу к фононному газу, подставив в нее c_V — теплоемкость единицы объема кристалла (фононного газа), $l = l_{\phi}$ — длину свободного пробега фононов и вместо v — скорость звука (скорость фононов) $v_{зв}$. Тогда получим следующее выражение для коэффициента теплопроводности решетки:

$$\lambda_{\text{реш}} = l_{\phi} c_V v_{зв} / 3. \quad (3.198)$$

Подставив сюда l_{ϕ} из (3.195), найдем

$$\lambda_{\text{реш}} \sim \frac{c_V v_{зв}}{n_{\phi} b^2}. \quad (3.199)$$

Данные табл. 3.25 дают общее представление о величине коэффициента теплопроводности и длине пробега фононов в некоторых веществах.

Проведем теоретический анализ зависимости решеточной теплопроводности от температуры.

Таблица 3.25

Тепловые свойства кристаллов SiO_2 и NaCl

Кристалл	T , К	C , 10^3 кДж/(м ³ · К)	λ , Вт/(м · К)	L_ϕ , нм
SiO_2	270	2,0	13	400
	80	0,5	50	5400
NaCl	270	1,9	7	210
	80	1,0	26	1500

В области высоких температур ($T > \theta_D$) знаменатель в выражении (3.196) можно разложить в ряд и, ограничиваясь первым членом разложения, считать $e^x - 1 \approx x$. Тогда $n_\phi \sim T$ и

$$\lambda_{\text{реш}} \sim \frac{c_V v_{\text{зв}}}{Tb^2}. \quad (3.200)$$

Так как в этой области c_V практически не зависит от T , то коэффициент теплопроводности решетки обратно пропорционален абсолютной температуре $\lambda_{\text{реш}} \sim 1/T$. В выражение (3.199) входят также коэффициент ангармоничности b и скорость звука $v_{\text{зв}}$, которые существенно зависят от жесткости связи, действующей между частицами твердого тела. С уменьшением жесткости связи $v_{\text{зв}}$ уменьшается, а b увеличивается, так как ослабление связи приводит к возрастанию (при данной температуре) амплитуды тепловых колебаний и более сильному проявлению их ангармонического характера. Оба эти фактора должны вызывать, согласно (3.200), уменьшение $\lambda_{\text{реш}}$. Это подтверждается опытом.

В качестве примера в табл. 3.26 приведены теплота сублимации $Q_{\text{субл}}$, являющаяся мерой энергии связи, и решеточная теплопроводность $\lambda_{\text{реш}}$ валентных кристаллов с решеткой алмаза – алмаза, кремния, германия. Из данных таблицы видно, что уменьшение

энергии связи при переходе от алмаза к кремнию и германию сопровождается значительным уменьшением решеточной теплопроводности.

Таблица 3.26

**Теплота сублимации и теплопроводность элементов
с решеткой алмаза**

Вещество	$Q_{\text{субл}}, 10^5 \text{ Дж/моль}$	$\lambda_{\text{реш}}, \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$
Алмаз	71,2	550
Кремний	46,1	137
Германий	37,0	54

Более детальный анализ показывает также, что $\lambda_{\text{реш}}$ сильно зависит от массы M атомов, уменьшаясь с ростом M . Этим в значительной мере объясняется то, что коэффициент решеточной теплопроводности легких элементов, находящихся в верхней части таблицы Менделеева (В, С, Si), имеет величину порядка десятков и даже сотен Вт/(м · К); у элементов, занимающих среднюю часть таблицы Менделеева, $\lambda_{\text{реш}}$ падает до единицы Вт/(м · К), а у тяжелых элементов, расположенных в нижней части таблицы, — уже до десятых долей Вт/(м · К).

Важно отметить, что у кристаллов с легкими частицами и жесткими связями решеточная теплопроводность достигает очень большого значения. Так, у алмаза при комнатной температуре $\lambda_{\text{реш}}$ выше теплопроводности самого теплопроводного металла — серебра: $\lambda_{\text{Ag}} = 407 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

При температурах ниже дебаевской концентрация фононов резко уменьшается при понижении T , вследствие чего их длина свободного пробега резко возрастает и при $T \leq \theta_D/20$ достигает величины, сравнимой с размером кристалла. Поскольку стенки кристалла обычно плохо отражают фононы, дальнейшее понижение температуры не приводит к увеличению средней длины пробега фононов $l_{\text{ф}}$, так как она определяется просто размерами кристалла. Поэтому температурная зависимость теплопроводности решетки в области очень низких температур ($T \ll \theta_D$) определяется зависимостью от T теплоемкости кристалла. Так как в области

низких температур $c_V \sim T^3$, то и решеточная теплопроводность подчиняется этому же закону

$$\lambda_{\text{реш}} \sim T^3. \quad (3.201)$$

В области низких температур, но сравнимых с температурой Дебая ($T \leq \theta_D$), длина свободного пробега фононов изменяется с температурой по экспоненциальному закону

$$l_{\text{ф}} \sim 1/n_{\text{ф}} \approx e^{h\nu/kT} \sim e^{\theta_D/T},$$

соответственно теплопроводность

$$\lambda_{\text{реш}} \sim c_V(T) \cdot e^{\theta_D/T}. \quad (3.202)$$

Анализ температурных зависимостей решеточной теплопроводности в различных температурных областях показывает, что зависимость теплопроводности диэлектриков в широком диапазоне температур должен иметь *экстремальный характер*, что и наблюдается на опыте (рис. 3.132).

Действительно, по мере увеличения температуры T растет концентрация фононов $n_{\text{ф}}$, что само по себе должно приводить к росту теплопроводности $\lambda_{\text{реш}}$.

Однако повышение концентрации фононов сопровождается усилением интенсивности фонон-фононного рассеяния и уменьшением длины свободного пробега $l_{\text{ф}}$ фононов, что должно приводить к падению теплопроводности. При невысоких $n_{\text{ф}}$ преобладающее значение имеет первый фактор, причем $\lambda_{\text{реш}}$ увеличивается с ростом T . Начиная же с некоторых концентраций $n_{\text{ф}}$ основное значе-

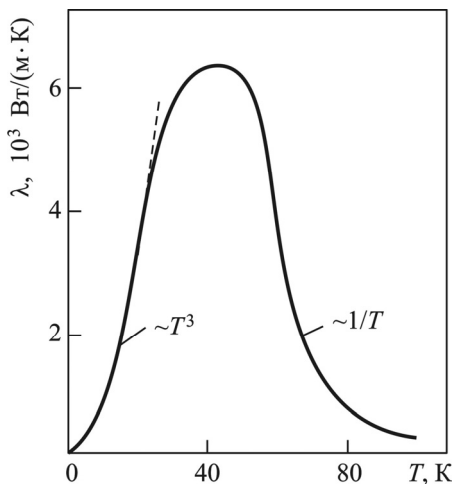


Рис. 3.132. Зависимость теплопроводности сапфира от температуры

ние приобретает второй фактор и $\lambda_{\text{реш}}$, пройдя через максимум, падает с ростом T . В области высоких температур это падение происходит примерно обратно пропорционально T . Интересно отметить, что положение максимума на кривой $\lambda_{\text{реш}}(T)$ зависит от размеров кристалла.

Аналогичная картина должна наблюдаться в *аморфных диэлектриках*, у которых размеры областей правильной структуры по порядку величины сравнимы с атомными.

Рассеяние фононов на границах таких областей должно преобладать при всех температурах и поэтому длина свободного пробега $l_{\text{ф}}$ фононов не должна зависеть от температуры. В силу этого коэффициент теплопроводности таких диэлектриков пропорционален T^3 в области низких температур и не зависит от T в области высоких температур, что и наблюдается на опыте.

Отметим, что хотя теория хорошо описывает основные закономерности изменения решеточной теплопроводности, она пока не в состоянии предсказать достаточно точное значение $\lambda_{\text{реш}}$.

Теплопроводность металлов. В металлах в отличие от диэлектриков перенос теплоты осуществляется не только фононами, но и свободными электронами. Поэтому теплопроводность металлов в общем случае складывается из теплопроводности решетки (теплопроводности, обусловленной фононами) и теплопроводности, обусловленной свободными электронами:

$$\lambda = \lambda_{\text{реш}} + \lambda_{\text{эл}}.$$

Теплопроводность электронного газа $\lambda_{\text{эл}}$ можно определить, воспользовавшись формулой (3.197). Подставив в нее теплоемкость электронного газа $c_{\text{эл}}$, скорость электронов v_F и длину свободного пробега $l_{\text{эл}}$ электронов, получим

$$\lambda_{\text{эл}} = c_{\text{эл}} v_F l_{\text{эл}} / 3. \quad (3.203)$$

Подставляя сюда $c_{\text{эл}}$ из (3.188), найдем

$$\lambda_{\text{эл}} = \frac{\pi^3}{3} \frac{Nk^2}{mv_F} l_{\text{эл}} T. \quad (3.204)$$

Определим качественно характер температурной зависимости теплопроводности чистых металлов.

В области высоких температур из всех величин, входящих в правую часть формулы (3.204), от температуры зависит практически только $l_{\text{эл}}$. Для чистых металлов при не слишком низких температурах $l_{\text{эл}}$ определяется рассеянием электронов на фононах и при прочих одинаковых условиях обратно пропорциональна концентрации фононов $n_{\text{ф}}$: $\lambda_{\text{эл}} \sim 1/n_{\text{ф}}$. Поскольку в области высоких температур $n_{\text{ф}} \sim T$, то $\lambda_{\text{эл}} = \text{const}$.

Таким образом, в области высоких температур теплопроводность чистых металлов не должна зависеть от температуры, что подтверждается экспериментально. В качестве примера на рис. 3.133 показан график зависимости $\lambda(T)$ для меди, полученный экспериментально.

Из графика видно, что при температурах выше 80–100 К теплопроводность меди от температуры практически не зависит.

В области низких температур ($T \ll \theta_D$) концентрация фононов $n_{\text{ф}} \sim T^3$, поэтому

$$l_{\text{эл}} \sim 1/T^3.$$

Подставляя это выражение в уравнение (3.204), получим

$$\lambda_{\text{эл}} \sim 1/T^2. \quad (3.205)$$

Следовательно, в области низких температур, где выполняется закон Дебая, теплопроводность металлов обратно пропорциональна квадрату абсолютной температуры, что также подтверждается опытом.

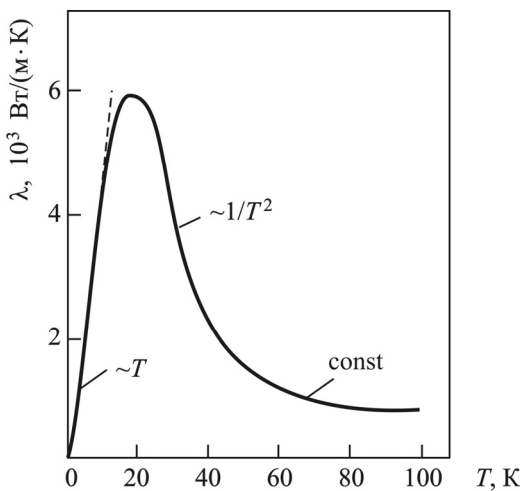


Рис. 3.133. Зависимость теплопроводности меди от температуры

В области очень низких температур (вблизи 0 К) концентрация фононов в металле становится настолько небольшой, что для процессов рассеяния электронов основное значение приобретают примесные атомы, которые всегда содержатся в металле, сколь бы чистым он ни был. В этом случае длина свободного пробега электронов $l_{эл} \sim 1/N_{пр}$ ($N_{пр}$ – концентрация примесных атомов) перестает зависеть от температуры и теплопроводность металла, согласно (3.203), оказывается пропорциональной T :

$$\lambda_{эл} \sim T. \quad (3.206)$$

Зависимость теплопроводности металлов от температуры имеет ярко выраженный *максимум* в области низких температур (см. рис. 3.133). Это объясняется тем, что согласно (3.205) и (3.206) при $T \ll \theta_D$ величина $1/\lambda_{эл}$ описывается функцией вида

$$1/\lambda_{эл} = aT^2 + b/T, \quad (3.207)$$

где a и b – постоянные. Первый член описывает тепловое сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на колебаниях решетки (фононах), второй – рассеяние на примесях и дефектах решетки. Совместное действие этих слагаемых и приводит к появлению максимума на кривой температурной зависимости теплопроводности. Нетрудно показать, что *с уменьшением чистоты металла максимум теплопроводности смещается в сторону более высоких температур и его высота уменьшается*.

Произведем оценку величины теплопроводности металлов при комнатной температуре, пользуясь формулой (3.203). Для металлов $c_{эл} \cong 0,01 \text{ с}_V \cong 3 \cdot 10^4 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$, $v_F \cong 10^6 \text{ м/с}$ и $l_{эл} \cong 10^{-8} \text{ м}$. Подставляя эти значения в (3.203), находим $\lambda_{эл} \cong 10^2 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Таким образом, теплопроводность металлов должна достигать сотен $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, что соответствует экспериментальным данным (табл. 3.27).

Таблица 3.27

Теплопроводность при комнатной температуре некоторых металлов и сплавов

Металл	λ , Вт/(м·К)	Металл	λ , Вт/(м·К)
Серебро	403	Алюминий	210
Медь	384	Никель	60
Золото	296	Константан	23

Оценим относительную долю, приходящуюся на решеточную теплопроводность металла. Для этого возьмем отношение (3.198) к (3.204):

$$\frac{\lambda_{\text{реш}}}{\lambda_{\text{эл}}} = \frac{c_V v_{\text{зв}} l_{\text{ф}}}{c_{\text{эл}} v_F l_{\text{эл}}}.$$

Для чистых металлов $c_{\text{эл}}/c_V \cong 0,01$, $v_{\text{зв}} \cong 5 \cdot 10^3$ м/с, $v_F \cong 10^6$ м/с, $l_{\text{ф}} \cong 10^{-9}$ м, $l_{\text{эл}} \cong 10^{-8}$ м. Тогда $\lambda_{\text{реш}}/\lambda_{\text{эл}} \cong 5 \cdot 10^{-2}$.

Следовательно, теплопроводность типичных чистых металлов почти полностью определяется теплопроводностью их электронного газа; на долю решеточной проводимости приходится всего лишь несколько процентов.

Эта картина может, однако, резко измениться при переходе к металлическим сплавам, в которых преобладающим механизмом рассеяния электронов является рассеяние на примесных атомах. Длина свободного пробега электронов, обусловленная этим рассеянием, обратно пропорциональна концентрации примеси $l_{\text{эл}} \sim 1/N_{\text{пр}}$ и при высоком значении $N_{\text{пр}}$ сравнима с длиной свободного пробега фононов $l_{\text{ф}}$: $l_{\text{эл}} \approx l_{\text{ф}}$. Естественно, что вклад в теплопроводность электронов в этом случае может по порядку величины быть таким же, как и вклад фононов, т.е. $\lambda_{\text{эл}} \approx \lambda_{\text{реш}}$. Это также подтверждается опытом. В последнем столбце табл. 3.27 приведена теплопроводность константана (сплава состава 60 % Cu + 40 % Ni). Она значительно ниже, чем у никеля и меди. Это свидетельствует о том, что за рассеяние электронов в константане ответственны главным образом искажения решетки, вызванные примесными атомами.

Ярким примером значительного вклада теплопроводности решетки в общую теплопроводность являются карбиды тугоплавких металлов, проявляющие металлический характер электрической проводимости. Так, для соединения TiC решеточная составляющая теплопроводности превалирует над электронной составляющей при температурах ниже 310 К.

Теплопроводность металлов, также как и электропроводность, изменяется под действием *внешнего магнитного поля*. При этом

возможно как увеличение, так и уменьшение теплопроводности. Наибольшие изменения теплопроводности (порядка 2÷5 раз) наблюдаются под действием поперечного поля в области температурного максимума теплопроводности.

При рассмотрении теплопроводности чистых металлов обращает на себя внимание то обстоятельство, что в ряду металлических элементов теплопроводность тем больше, чем больше электропроводность. Эта связь впервые экспериментально установлена Г. Видеманом и П. Францем и теоретически обоснована Л. Лоренцем для металлов. Отношение теплопроводности λ металлов к их электропроводности σ пропорционально абсолютной температуре T :

$$\lambda/\sigma = LT. \quad (3.207)$$

Это выражение составляет содержание *закона Видемана–Франца–Лоренца*: коэффициент пропорциональности L называется *числом Лоренца*.

Закон Видемана–Франца–Лоренца легко получить, воспользовавшись выражениями (3.204) и (3.119) для $\lambda_{эл}$ и σ соответственно, к которым приводит электронная теория металлов:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (3.208)$$

Отсюда теоретическая величина числа Лоренца L :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}. \quad (3.209)$$

Это теоретическое значение хорошо согласуется с экспериментальными величинами для большинства технически чистых металлов, для которых при комнатной температуре L колеблется от 2,1 до $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$. Ферромагнитные металлы имеют аномально высокое число Лоренца L , в частности, для железа

$$L = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}.$$

В полупроводниках с невырожденным электронным газом теплопроводность не является чисто электронной. Значительную долю в ней составляет, как правило, решеточная теплопроводность. Однако и в этом случае электронная составляющая полупроводника

подчиняется закону Видемана–Франца–Лоренца с той лишь разницей, что число Лоренца для него равно $L = 2(k/e)^2$.

Соотношение Видемана–Франца–Лоренца справедливо для металлов только для относительно высоких температур – порядка или выше комнатной. Однако и при высоких температурах может наблюдаться отклонение от этого закона, обусловленное тем, что при высоких температурах в металлах и, особенно в сплавах, решеточная теплопроводность играет ощутимую роль в переносе тепла.

Несмотря на свой приближенный характер, закон Видемана–Франца–Лоренца позволяет перенести общие закономерности, найденные для электропроводности, на явления теплопроводности, и помогает составить представление о теплопроводности материала по его электропроводности. Практическое значение этой возможности очевидно, так как измерение теплопроводности гораздо сложнее и менее надежно, чем измерение электропроводности, что объясняется трудностями теплоизоляции объекта.

Теплопроводность сплавов. Как можно ожидать на основе общей аналогии между электропроводностью и теплопроводностью, последняя должна изменяться при изменении химического состава и фазового состояния сплава в основном по тем же качественным закономерностям, что и электропроводность.

В непрерывном ряду *неупорядоченных твердых растворов* простых металлов теплопроводность понижается тем больше, чем дальше состав сплава отдалается от чистых компонентов, причем минимум теплопроводности, как правило, лежит при концентрации 50 ат. % (рис. 3.134). В ряду твердых растворов минимальная теплопроводность компонентов резко снижается при введении примесей даже в сравнительно небольших количествах. Дальнейшее повышение

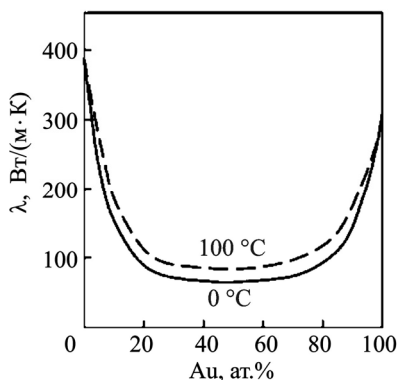


Рис. 3.134. Теплопроводность сплавов Ag–Au

ние концентрации твердого раствора влияет на теплопроводность значительно меньше.

При образовании *гетерогенных смесей* в бинарной системе теплопроводность изменяется приблизительно линейно в зависимости от объемной концентрации компонентов. Эту зависимость теплопроводности, как и в случае электропроводности, можно распространить и на гетерогенные области диаграммы состояния, ограниченные не чистыми металлами, а твердыми растворами или промежуточными фазами α и β . В этом случае теплопроводность каждого сплава, лежащего в гетерогенной области, можно найти по прямой линии, соединяющей значения λ_α и λ_β для твердых растворов и промежуточных фаз предельной концентрации. Все сказанное относительно отклонения от прямолинейной зависимости электропроводности в гетерогенных смесях можно повторить также и для теплопроводности. Существенно, что значения как электропроводности, так и теплопроводности для любого сплава гетерогенной области находятся между крайними значениями этих свойств для фаз. Специальный случай гетерогенных смесей представляют собой *композиционные материалы*, состоящие из параллельных волокон или пластин металла или сплава, равномерно распределенных в матрице из другого металла или сплава. Для таких материалов при расчете теплопроводности необходимо учитывать геометрию расположения волокон (пластин).

3.7.4. Термическое расширение твердых тел

При повышении температуры возрастает интенсивность тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. В результате увеличиваются межатомные расстояния и линейные размеры кристалла. Способность твердого тела изменять свои линейные размеры при нагреве (охлаждении) характеризуется *коэффициентами линейного и объемного расширений* (α и β соответственно):

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p ;$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{D} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V , \quad (3.210)$$

где $D = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ – модуль всестороннего сжатия. В изотропных

твердых телах коэффициенты линейного расширения одинаковы по всем направлениям и $\beta = 3\alpha$.

Тепловое расширение обусловлено агармонизмом колебаний: в гармоническом приближении среднее расстояние между атомами не зависит от амплитуды колебаний, а, следовательно, и от температуры. В самом деле, обратимся к кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц твердого тела от расстояния между ними (рис. 3.135).

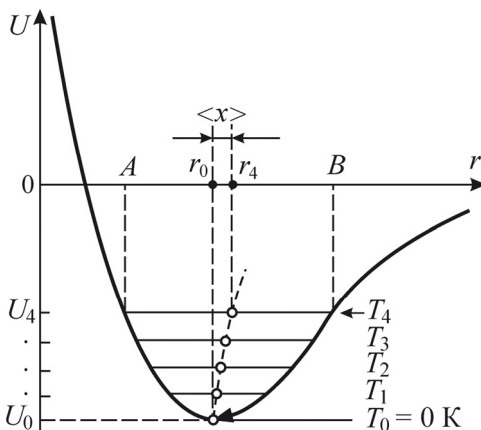


Рис. 3.135. Изменение потенциальной энергии атома в зависимости от расстояния между атомами

При абсолютном нуле частицы располагаются на расстояниях r_0 , отвечающих минимуму энергии взаимодействия U_0 . Эти расстояния определяют размер тела при абсолютном нуле. С повышением температуры частицы начинают колебаться около положений равновесия. Когда колеблющаяся частица проходит через положение равновесия, то ее потенциальная энергия минимальна, а кинетическая энергия – максимальна. В крайних положениях колеблющаяся частица обладает максимальной потенциальной энергией и нулевой кинетической. Повышение температуры тела приводит к увеличению максимальной потенциальной энергии: при температуре T_4 она составляет U_4 . Каждому значению потенциальной энергии на кривой соответствует два значения межатомного расстояния (например, точки A и B для U_4), из которых первое характеризует наибольшее сближение, а второе – наибольшее удаление пары соседних частиц. Среднее положение колеблющейся частицы при данном максимальном значении потенциальной энергии определяется серединой соответствующего

горизонтального отрезка. Так, для температуры T_4 среднее расстояние между частицами равно $r_4 > r_0$. Это соответствует увеличению среднего расстояния между частицами на $\langle x \rangle$.

Таким образом, с повышением температуры увеличивается максимальная потенциальная энергия колеблющихся частиц, увеличивается амплитуда их колебаний в узлах решетки и среднее расстояние между частицами. Все это обусловлено несимметричностью кривой потенциальной энергии взаимодействия, т.е. ангармоническим характером колебаний частиц в узлах решетки.

Проведем оценку коэффициента теплового расширения α для линейной цепочки атомов.

Всегда в условиях равновесия силы взаимодействия между частицами в узлах решетки (в том числе и одномерной) равны нулю. Разложим в ряд Тейлора функцию $f(r)$, описывающую силу взаимодействия атомов в зависимости от расстояния r между ними, в окрестности точки равновесия r_0 . Ограничиваясь квадратичным членом, выразим силу взаимодействия как функцию смещения частицы x от положения равновесия:

$$f(x) = -ax + bx^2,$$

где a и b – положительные параметры, характеризующие соответственно жесткость связи и степень ангармоничности колебаний.

Изменение потенциальной энергии $U(x)$ частицы при ее отклонении от положения равновесия можно записать в виде

$$U(x) = ax^2/2 - bx^3/3.$$

Среднее значение силы, возникающей при смещении частицы от положения равновесия, равно

$$\langle f(x) \rangle = -a\langle x \rangle + b\langle x^2 \rangle.$$

При свободных колебаниях частицы $\langle f(x) \rangle = 0$, поэтому $a\langle x \rangle = b\langle x^2 \rangle$. Отсюда находим

$$\langle x \rangle = b\langle x^2 \rangle / a. \quad (3.211)$$

С точностью до величины второго порядка малости потенциальная энергия колеблющейся частицы определяется соотношением $U(x) \approx ax^2/2$, а ее среднее значение равно $\langle U(x) \rangle \approx a\langle x^2 \rangle/2$. Отсюда находим

$$\langle x^2 \rangle \approx \langle U(x) \rangle / a.$$

Подставив это выражение в (3.211), получим

$$\langle x^2 \rangle \approx 2b \langle U(x) \rangle / a^2.$$

Помимо потенциальной энергии $U(x)$ колеблющаяся частица обладает кинетической энергией E_k , причем $\langle U(x) \rangle = \langle E_k \rangle$. Полная энергия частицы $E = \langle E_k \rangle + \langle U(x) \rangle = 2 \langle U(x) \rangle$. Это позволяет выражение для $\langle x \rangle$ переписать в следующем виде:

$$\langle x \rangle = gE/a^2.$$

Относительное линейное расширение, представляющее собой отношение изменения среднего расстояния $\langle x \rangle$ между частицами к нормальному расстоянию r_0 между ними, равно

$$\frac{\langle x \rangle}{r_0} = \frac{b}{a^2 r_0} E,$$

а коэффициент линейного расширения

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d\langle x \rangle}{dT} = \frac{b}{a^2 r_0} \cdot \frac{dE}{dT} = \frac{b}{a^2 r_0} \cdot c_V, \quad (3.212)$$

где c_V — теплоемкость, отнесенная к одной частице.

Таким образом, коэффициент линейного расширения пропорционален теплоемкости тела.

Поскольку в области высоких температур энергия линейно колеблющихся частиц равна kT , то теплоемкость c_V , отнесенная к частице, равна постоянной Больцмана k . Поэтому коэффициент расширения линейной цепочки атомов равен

$$\alpha = \frac{bk}{a^2 r_0}.$$

Подстановка в эту формулу числовых значений для различных твердых тел дает для α величину порядка $10^{-4} \div 10^{-5}$, что удовлетворительно согласуется с опытом. Опыт также подтверждает, что в области высоких температур α практически не зависит от температуры.

В области низких температур α ведет себя подобно теплоемкости: уменьшается с понижением температуры и при приближении к абсолютному нулю стремится к нулю.

В заключение отметим, что формула для коэффициента линейного расширения трехмерного изотропного твердого тела, подобная (3.212), впервые предложена Грюнайзеном и имеет вид

$$\alpha = \frac{\gamma K}{3V} C_V, \quad (3.213)$$

$K = 1/D$ – коэффициент сжимаемости; V – атомный объем; γ – *постоянная Грюнайзена*, значение которой для большинства металлов лежит в пределах 1,5÷2,5. Постоянная Грюнайзена определяется распределением колебаний по модам.

Так как в теории Грюнайзена постоянная γ от температуры не зависит, а K и V одинаково незначительно зависят от температуры (чем выше температура, тем больше сжимаемость и атомный объем), то *температурная зависимость коэффициента термического расширения определяется температурной зависимостью теплоемкости.*

Таким образом, в диэлектриках при низких температурах ($T \ll \theta_D$) коэффициент термического расширения $\alpha \sim T^3$, а при высоких температурах ($T > \theta_D$) $\alpha = \text{const}$, если не учитывать изменения теплоемкости решетки за счет ангармонического характера колебаний и вклада вакансий.

Для металла помимо теплоемкости решетки необходимо дополнительно учитывать электронную теплоемкость $C_{эл}$. Выражение (3.210) для коэффициента линейного расширения в случае изотропного металлического тела можно записать в виде

$$\alpha = \frac{1}{3D} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{3D} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{\text{реш}} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{\text{эл}} \right]$$

или с учетом уравнения Грюнайзена (3.213)

$$\alpha = \frac{1}{3DV} \left[\gamma C_V^{\text{реш}} + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{\text{эл}} \right]. \quad (3.214)$$

Поскольку уравнение состояния газа свободных электронов с энергией U имеет вид $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$, а сжимаемость электронного газа слабо зависит от температуры, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{\text{эл}} = \frac{2}{3V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{2}{3V} C_V^{\text{эл}}.$$

Подставив это выражение в (3.214), окончательно получим выражение для коэффициента линейного расширения металла:

$$\alpha = \frac{1}{3DV} \left[\gamma C_V^{\text{реш}} + \frac{2}{3} C_V^{\text{эл}} \right]. \quad (3.215)$$

Так как γ имеет значение порядка единицы, то электронный вклад в тепловое расширение металла становится существенным только при очень низких температурах – порядка 10 К.

Подводя итог анализу механизмов изменения коэффициента линейного расширения с температурой, можно заключить, что в самом общем случае температурную зависимость α можно представить в виде

$$\alpha = AD \left(\frac{\theta_T}{T} \right) + BT + \frac{C}{T^2} \exp \left(-\frac{E_V^f}{RT} \right), \quad (3.216)$$

где A , B и C – постоянные; $D(\theta_T / T)$ – функция Дебая. Последний член в этом выражении, связанный с образованием равновесных вакансий, играет заметную роль только при предплавленных температурах.

Деформация металлов, вызывающая искажения кристаллической решетки и усиливающая вследствие этого ангармоническую составляющую колебаний, несколько увеличивает коэффициент термического расширения.

Поскольку коэффициент линейного расширения определяется энергией межатомного взаимодействия, то существуют ряд корреляционных соотношений, связывающих α с другими физическими характеристиками твердого тела.

Пределы объемного расширения в твердом состоянии определяются *критерием Линдемана*, согласно которому при температуре плавления среднее смещение атома из положения равновесия составляет определенную долю межатомного расстояния. Этот кри-

терий дает $\alpha T_{\text{пл}} = C_0$, где постоянная C_0 для большинства металлов с кубической и гексагональной решетками колеблется от 0,06 до 0,076.

Наблюдается и другая корреляция:

$$\alpha \sim 1 / W_{\text{связ}} = z / (2\Delta H_{\text{субл}}),$$

где $W_{\text{связ}}$ – энергия связи между атомами; z – наивысшее координационное число для металла; $\Delta H_{\text{субл}}$ – энергия сублимации.

Для магнитных металлов и сплавов (ферро-, ферри- и антиферромагнетиков) наличие магнитного порядка вносит существенный вклад в термическое расширение. Этот вклад довольно велик и соизмерим с вкладом решетки. Природа этого явления одинакова с явлением магнитострикции – изменения линейных размеров при намагничивании.

Магнитный вклад в термическое расширение пропорционален изменению обменной энергии при изменении межатомного расстояния и его знак определяется знаком производной обменного интеграла по объему (см. рис. 3.108). Следовательно, при возникновении спинового порядка хром, марганец, железо увеличивают свой объем, а никель – уменьшает.

Поэтому при нагревании до точки Кюри θ_K (Нееля θ_N), когда спиновый порядок уменьшается, у металлов с положительной производной обменного интеграла происходит магнитное сжатие решетки, уменьшающее тепловое решеточное расширение.

Например, у железа коэффициент α уменьшается от $16,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $14,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при нагревании от 800 до 1000 К ($\theta_K = 1043 \text{ K}$). У хрома α падает почти до нуля при нагреве до комнатной температуры ($\theta_N = 300 \text{ K}$).

У никеля наблюдается заметное увеличение α при нагревании (рис. 3.136).

Магнитный вклад в тепловое расширение у некоторых сплавов может быть особенно сильным. Так у сплавов Fe–(30÷40) % Ni он сравним с решеточным и имеет противоположный знак. В результате такие сплавы, носящие название *инваров*, имеют при комнатной температуре коэффициент теплового расширения близкий к нулю (рис. 3.137).

При температурах выше точки Кюри (более 500 К) значение коэффициента α приближается к своему теоретическому значению

около $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Другая характерная особенность сплавов с содержанием (34–45) % Ni – отрицательное значение коэффициента линейного расширения в интервале температур ниже 30 К.

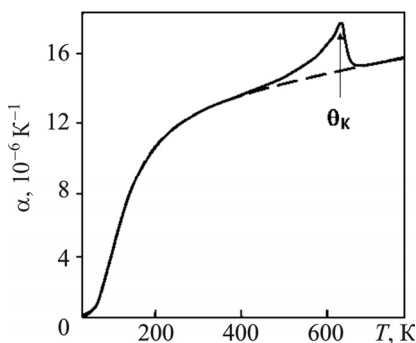


Рис. 3.136. Теоретические и экспериментальные значения коэффициента линейного расширения никеля (пунктирная и сплошная линии соответственно)

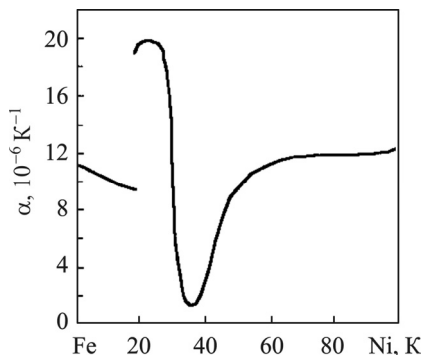


Рис. 3.137. Зависимость коэффициента линейного расширения сплавов системы Fe–Ni от химического состава

Инварной аномалией обладают также ферромагнитные сплавы Fe–Pt, Fe–Pd, Ni–Al, Ni–Pt; антиферромагнитные Fe–Mn, Cr–Co; некоторые ферромагнитные соединения со структурой фаз Лавеса: ZrZn_2 , ZrFe_2 и некоторые другие сплавы и соединения переходных металлов.

3.8. Упругие свойства твердых тел

3.8.1. Основные характеристики упругости

Важнейшие положения теории упругости широко используются для проведения расчетов при конструировании машин и агрегатов. Для практических целей необходимо знать константы упругости, характеризующие тот или иной материал. Эти константы связывают механические напряжения с величиной упругой деформации (см. п. 1.5.4). Наряду с этим точное измерение этих материальных констант позволяет физику и материаловеду судить о межатомном взаимодействии и о фазовых превращениях вещества. Упругость, так же как и другие физические свойства, может быть использована

для исследования металлов и сплавов и решения задач металловедения.

Основными величинами, характеризующими упругость, являются:

E – модуль нормальной упругости (модуль Юнга);

G – модуль сдвига;

D – модуль всестороннего сжатия (или объемной упругости);

ν – коэффициент Пуассона.

Модули E , G и D имеют размерность напряжения, ν – безразмерный коэффициент.

Эти четыре величины связаны между собой двумя соотношениями:

$$G = \frac{E}{2(\nu + 1)}; \quad D = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}. \quad (3.216)$$

Упругость твердого тела определяется силами взаимодействия между соседними атомами в кристаллической решетке и соответственно электронными конфигурациями, влияющими на эти силы. Поэтому модули нормальной упругости E и сдвига G являются анизотропными характеристиками, зависящими от направления в кристалле. В поликристаллическом теле, состоящем из большого числа беспорядочно ориентированных зерен, величину модулей упругости можно рассчитать путем усреднения упругих свойств монокристалла.

Для изотропных материалов при одноосном растяжении призматического тонкого стержня в направлении x под напряжением σ_x относительная деформация ϵ_x в упругой области подчиняется закону Гука:

$$\sigma_x = E\epsilon_x. \quad (3.217)$$

Это растяжение сопровождается поперечным сужением стержня в ортогональных направлениях y и z , величина которых по определению коэффициента Пуассона $\epsilon_y = \epsilon_z = -\nu\epsilon_x$. Нетрудно показать, что при одноосном растяжении относительное увеличение объема

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z) = (1 - 2\nu)\epsilon_x.$$

Таким образом, если при таком растяжении объем тела не изменяется, то $\nu = 0,5$. В действительности же для твердых тел всегда $\nu < 0,5$. Для большинства чистых металлов и сплавов величина коэффициента Пуассона составляет $\nu = 0,25 \div 0,35$. Наименьшее ν найдено у Be (0,0039), наибольшее – у Pb (0,44) и In (0,46). Ввиду близости значений коэффициента Пуассона у металлов отношение модуля сдвига к модулю нормальной упругости для большинства металлов должно быть близким: $G/E \approx 3/8$.

Согласно эмпирическому уравнению Портевена модуль нормальной упругости связан с температурой плавления металла $T_{\text{пл}}$:

$$E = c T_{\text{пл}}^a / V^b, \quad (3.218)$$

где V – удельный объем; c , a , и b – константы, причем $a \approx 1$ и $b \approx 2$.

Эта прямая зависимость E от $T_{\text{пл}}$ обусловлена тем, что обе эти величины характеризуют силу междоатомной связи. Заметим, что уравнение Портевена удовлетворительно выполняется только в ряду металлов с идентичными кристаллическими решетками.

Средняя энергия межатомного взаимодействия уменьшается с повышением температуры, поэтому модули упругости также уменьшаются с температурой. Дифференцирование уравнения (3.218) по T приводит к тому, что *термический коэффициент модуля нормальной упругости*

$$e = \frac{dE}{dT} \cdot \frac{1}{E} = \frac{dE}{dV} \cdot \frac{dV}{dT} \cdot \frac{1}{E} = \frac{d(c T_{\text{пл}} / V^2)}{dV} \cdot \frac{dV}{dT} \cdot \frac{1}{c T_{\text{пл}} / V^2} \sim \frac{dV}{dT} \cdot \frac{1}{V}$$

пропорционален коэффициенту объемного теплового расширения β , который для изотропных тел равен утроенному коэффициенту линейного расширения 3α . Отношение $\alpha/e \approx 0,04$.

Коэффициент расширения α изменяется с температурой так же, как и теплоемкость C_V (3.213). Следовательно

$$e \sim (T/\theta_D)^3 \text{ при } T/\theta_D \ll 1; \quad e \approx \text{const при } T/\theta_D \geq 1. \quad (3.219)$$

В области температур близких к температуре плавления $T_{\text{пл}}$ наблюдается отклонение температурной зависимости $E(T)$ от линейной из-за образования в металле равновесных вакансий.

Уменьшение модуля упругости при нагревании металлов от низких температур до плавления составляет 20–30 %.

Термические коэффициенты модулей упругости E и G монокристаллов зависят от кристаллографического направления: они максимальны в направлениях, соответствующих минимуму модулей упругости и, напротив, минимальны в направлениях, где модули упругости достигают максимума.

Поскольку модуль упругости характеризует силу межатомной связи, то он непосредственно связан с характеристической температурой Дебая (3.180):

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3N_A}{4\pi A} \right)^{1/3} \rho^{1/3} v_{зв}, \quad (3.220)$$

где N_A – число Авогадро; A – атомная масса; ρ – плотность; $v_{зв}$ – средняя скорость распространения колебаний; h и k – постоянные Планка и Больцмана.

Упругость входит в формулу (3.220) посредством средней скорости звука $v_{зв}$ – скорости распространения колебаний в твердом теле, зависящей от модулей упругости:

$$\frac{3}{v_{зв}^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_\tau^3}, \quad (3.221)$$

где v_l и v_τ – скорости распространения продольных и крутильных колебаний. Каждая из этих величин связана с соответствующим модулем упругости:

$$v_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \text{и} \quad v_\tau = \sqrt{\frac{G}{\rho}}. \quad (3.222)$$

На взаимосвязи модулей упругости со скоростью распространения упругих волн в твердом теле основан целый ряд экспериментальных методик определения упругих характеристик материалов, получивших название *динамических*. Эти методики обладают заметно большей точностью по сравнению со *статическими*, основанными на измерении деформации и напряжения.

Динамические методы подразделяются на две группы: *импульсные*, основанные на измерении времени прохождения импульса деформации через образец, и *резонансные*, в которых в образцах возбуждают продольные или поперечные колебания и измеряют

собственные частоты колебаний. Импульсы деформации, а также колебания в образце могут возбуждаться и регистрироваться с помощью электромагнитных, электростатических, пьезоэлектрических или магнитострикционных систем. Динамические испытания можно производить при очень малых деформациях, что очень важно для мягких металлов и сплавов, у которых упругая деформация уступает место пластической при сравнительно малых напряжениях.

Рассмотрим резонансный метод определения модуля нормальной упругости в стержневых образцах длиной l и плотностью ρ . Скорость распространения звука, являющаяся скоростью распространения упругих колебаний в металлах, очень велика. В свинце она составляет 1320, в меди – 3660, железе – 5000 м/сек. Такая высокая скорость звука позволяет проводить исследования при звуковых и ультразвуковых частотах.

Колебания, генерируемые звуковым генератором, подаются на преобразователь, который возбуждает продольные колебания в стержне из исследуемого материала, закрепленном посередине. Амплитуда возбужденных колебаний измеряется датчиком на противоположном конце стержня. При совпадении частоты генератора с частотой собственных колебаний образца наблюдается резкое увеличение амплитуды сигнала, поступающего с датчика, которое свидетельствует о наступлении резонанса.

Поскольку узел колебаний находится в середине образца (в точке закрепления), а пучности на концах, то при резонансе на длине стержня L должно укладываться нечетное число полуволен длиной $\lambda/2$ (рис. 3.138).

Запишем условие резонанса: $L = (2n + 1)\lambda/2$, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Наиболее сильный резонанс наблюдается при $n = 0$. Тогда $L = \lambda/2$.

Поскольку длина волны λ связана со скоростью звука в образце $v_{зв}$ и частотой колебаний ν как $\lambda = v_{зв} / \nu$, а $v_{зв} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$, окончательно получим выражение для расчета значения модуля упругости:

$$E = 4\rho\nu_{рез}^2 L^2.$$

Высокая точность определения резонансной частоты обуславливает и высокую точность определения модуля упругости.

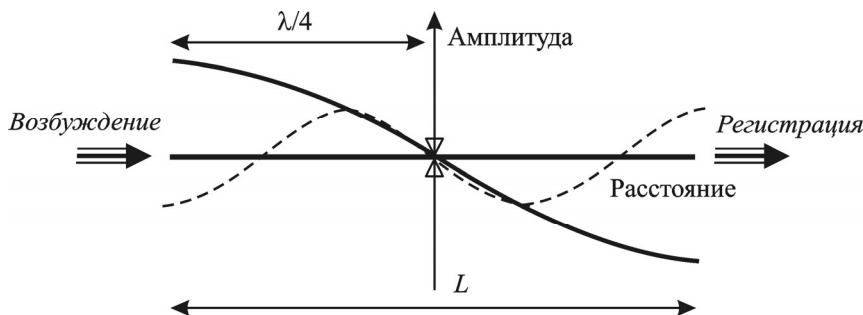


Рис. 3.138. Распределение амплитуды колебаний по длине образца при первом и втором резонансном пике

3.8.2. Упругость чистых металлов и сплавов

Из рис. 3.139 следует, что модуль упругости при комнатной температуре является периодической функцией атомного номера элемента.

У элементов третьего периода Na, Mg, Al и Si модуль увеличивается вместе с атомным номером, что связано с увеличением числа валентных электронов и уменьшением атомного радиуса. Среди элементов одной группы, например, Be, Mg, Ca, Sr и Ba, с увеличением атомного номера модуль упругости уменьшается наряду с увеличением атомного радиуса. Можно принять, что модуль увеличивается с уменьшением межуатомного расстояния a приблизительно по уравнению:

$$E = k/a^m,$$

где k и m – постоянные величины.

Это правило не распространяется на переходные металлы. В отличие от простых металлов у переходных металлов одной группы (например, Os, Ru, Fe или Ir, Rh, Co) модуль упругости растет вместе с атомным радиусом, что теоретически не объяснено.

Модуль упругости переходных металлов относительно высок, что можно приписать значительной силе межуатомной связи, обусловленной d -электронами. Наибольшее значение модуля имеют элементы с 5–7 d -электронами (Os, Ru, Fe, Mo, Co и др.).

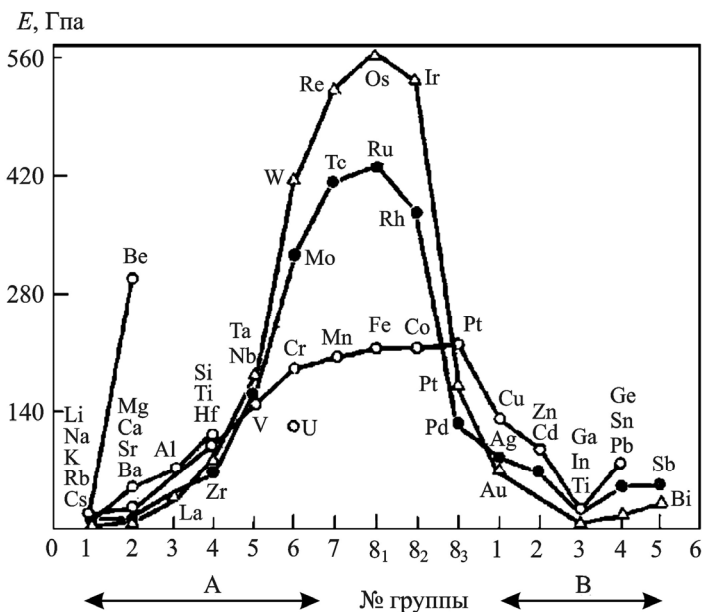


Рис. 3.139. Периодическое изменение модуля нормальной упругости элементов

Очевидно, что фазовые превращения в металлах сопровождаются заметным изменением модулей упругости. Так, превращение $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ повышает E в связи с увеличением компактности решетки.

При *полной растворимости* в твердом состоянии, т. е. при однотипных пространственных решетках двух металлов и близкой их валентности и атомного радиуса, модуль упругости бинарного твердого раствора меняется линейно ($\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Cu} - \text{Pt}$, $\text{Cu} - \text{Au}$) или почти линейно ($\text{Ag} - \text{Au}$) в функции атомной концентрации. При наличии в растворе переходных металлов получается значительное отступление от аддитивности, причем кривая обращена выпуклостью вверх от оси концентраций.

В случае образования *ограниченных твердых растворов* установлено, что изменение модуля упругости dE/dc тем больше, чем выше валентность Z растворенного вещества и линейно связано с произведением атомной концентрации и квадрата валентности этого вещества (cZ^2).

Наряду с *электронной концентрацией* на модуль упругости влияет также *разница атомных радиусов* растворителя и растворенного вещества Δr . Теоретически установлено, что dE/dc пропорционально Δr^2 .

Из соображений, приведенных выше, следует, что факторы, понижающие температуру плавления сплава, должны понижать и его модуль упругости. Эксперименты в целом подтверждают, что понижение абсолютной температуры солидуса прямо пропорционально понижению модуля упругости, если сравнивать различные твердые растворы на базе одного компонента.

При *упорядочении твердых растворов* происходит увеличение сил межатомной связи и возрастание модулей упругости.

Упругие свойства *химических соединений* и *промежуточных фаз* в общем случае подчиняются правилу: чем выше температура плавления соединения (промежуточной фазы), тем выше значение модуля упругости.

Небольшая *холодная деформация* понижает величину модуля упругости твердых растворов (так же, как и чистых металлов). При больших степенях деформации возможно его увеличение из-за образования текстуры.

Ввиду сравнительно небольшой структурной чувствительности упругих свойств модуль упругости почти не зависит от *величины зерна* однофазного сплава и дисперсности гетерогенного сплава.

В *двухфазных сплавах* имеет место аддитивная зависимость модуля упругости от объемной концентрации фаз, составляющих сплав.

3.8.3. Ферромагнитная аномалия упругости

Наличие в ферромагнетиках явления магнотрикции (изменения линейных размеров при возникновении магнитного порядка) приводит к тому, что они имеют пониженный модуль упругости $E_{\text{ферр}} = E_{\text{норм}} - E'$.

Приближение к точке Кюри при нагреве и переход в парамагнитное состояние устраняют ферромагнитную отрицательную составляющую E' , а выше точки Кюри имеет место нормальное изменение E с температурой.

При этом в некотором температурном интервале модуль упругости $E_{\text{ферр}}$ может даже возрастать при нагревании вследствие того, что E' уменьшается больше, чем $E_{\text{норм}}$ (рис. 3.140).

Измерение E при наложении поля $H = 46$ кА/м (кривая 1), в котором никель намагничивается до насыщения, показывает, что модуль упругости изменяется нормально при любой температуре.

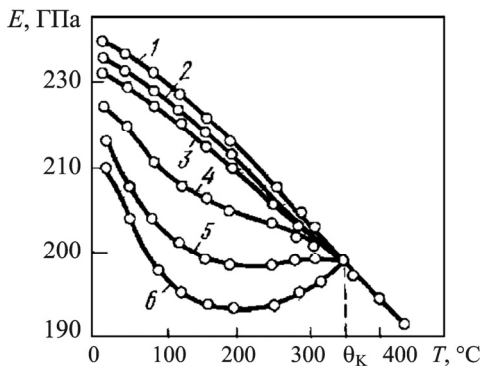


Рис. 3.140. Температурная зависимость модуля Юнга никеля немагнитного (6) и намагнитенного в полях 0,48 (5); 0,8 (4); 3,28 (3); 8,48 кА/м (2) и до насыщения в поле 46 кА/м (1)

3.8.4. Общие сведения о релаксационных явлениях и их механизмах

Все сказанное выше об упругости твердых тел относится к случаю, когда деформация точно следует за приложенным напряжением в соответствии с законом Гука $\sigma = E\varepsilon$. В действительности стабильная деформация в соответствии с законом Гука получается только при очень медленном нагружении образца. Рассмотрим изменение деформации со временем при очень быстром приложении к образцу растягивающего напряжения σ . В этом случае образец практически мгновенно деформируется на величину ε' и модуль нормальной упругости E_n будет равен σ/ε' (рис. 3.141).

Если затем выдержать под этим напряжением образец до момента установления равновесия, то по ряду причин, рассматриваемых ниже, получится дополнительная деформация образца ε'' и модуль E_p приобретет значение $\sigma/(\varepsilon' + \varepsilon'')$. Очевидно, что $E_n > E_p$. Первый из модулей называется *нерелаксированным*, второй – *релаксированным*. При мгновенном падении σ до нуля деформация снижается до ε'' , а затем постепенно уменьшается до нуля.

Время, необходимое для уменьшения деформации (при постоянном напряжении) в e раз, называется *временем релаксации деформации* при постоянном напряжении. Аналогично понятию «релаксация деформации» имеется и понятие «релаксация напряжения».

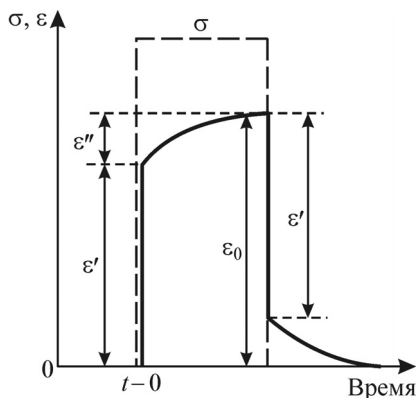


Рис. 3.141. Изменение напряжения и деформации во времени при релаксации упругой деформации

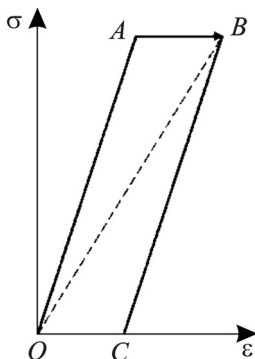


Рис. 3.142. Диаграмма упругого последствия

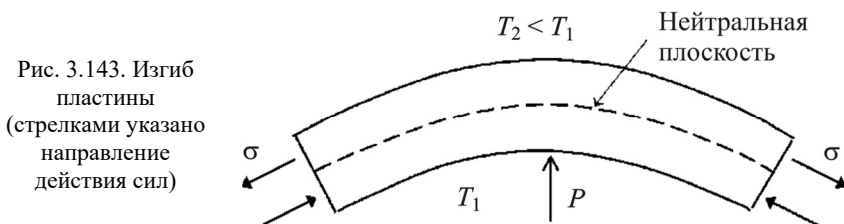
Понятие «релаксированный» и «нерелаксированный» модуль становится нагляднее, если рассмотреть диаграмму растяжения в упругой области (рис. 3.142). При быстром растяжении испытуемого образца от O до A в результате адиабатического процесса температура образца ниже температуры окружающей среды, и спустя некоторое время образец, поглотив тепло из окружающей среды, удлинится до точки B . При уменьшении нагрузки до точки C температура образца окажется более высокой, чем у окружающей среды. Цикл закончится охлаждением и сжатием до точки O , т.е. до первоначального значения. Тангенс угла наклона линии OA дает адиабатический или нерелаксированный модуль E_n , а тангенс угла наклона линии OB – изотермический или релаксированный модуль E_p . Как видно, $E_n > E_p$.

Отставание деформации от приложенного напряжения наблюдается даже при малых напряжениях и приводит к существованию в твердых телах *релаксационных явлений*. К их числу, помимо существования адиабатического и изотермического модулей упруго-

сти, относятся: зависимость упругих модулей от частоты деформирования, внутреннее трение, обратимая ползучесть и т.д.

Релаксация – это следствие запаздывания различных процессов в кристаллической решетке образца. Эти запаздывания и определяют времена релаксации соответствующих процессов. Рассмотрим основные механизмы релаксационных процессов.

1. Релаксация, обусловленная *тепловыми потоками*. Рассмотрим изгиб пластины, как это показано на рис. 3.143.



При изгибе есть нейтральная плоскость. Пусть часть пластины выше этой плоскости растянута, а ниже – сжата. В условиях мгновенного, адиабатического нагружения верхняя часть пластины охладится, а нижняя нагреется. При последующей выдержке под нагрузкой выравнивание температуры обеих частей приведет к тому, что растянутая часть нагревается до установления теплового равновесия и, следовательно, дополнительно расширяется. Сжатая часть охлаждается и испытывает дополнительное сжатие. Другими словами, с течением времени пройдет релаксационный процесс, который увеличит стрелу прогиба до некоторого предельного значения при постоянной величине приложенного напряжения.

Выравнивание температуры может происходить в данном случае как между твердым телом и окружающей средой, так и между отдельными объемами тела.

2. Процессы релаксации, связанные с *анизотропным распределением атомов в поле напряжений*. В неупорядоченном твердом растворе распределение атомов растворенного вещества не связано с каким-либо определенным кристаллографическим направлением. При наложении внешнего напряжения растворенные атомы стремятся перейти в положения, при которых решетка кристалла имеет минимум свободной энергии. Поясним это примером. Если раство-

ренный атом в *твердом растворе замещения* имеет больший размер, чем атом растворителя, то такой атом, оказавшись в сжатых слоях, будет перемещаться в поле напряжений в места, где межатомное расстояние увеличено. Это приведет к тому, что атомы с большими радиусами окажутся теперь в сжатых слоях, что создаст в этих местах внутренние напряжения, которые будут релаксировать с определенным временем τ .

Такой же эффект имеет место в *твердых растворах внедрения*. Например, в объемно-центрированной кубической решетке положения атомы внедрения могут находиться в октаэдрических пустотах в положениях a , b и c (рис. 3.144).

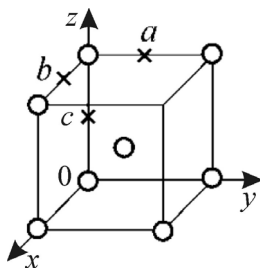


Рис. 3.144. Положение атомов внедрения (x) в ОЦК решетке

При наложении растягивающей нагрузки вдоль оси x положения типа a станут предпочтительными. Переход из положений типа b и c в положения типа a и обратно приведет к необратимым потерям энергии колебательного процесса. Энергия активации процесса перескока атомов из одной позиции в другую соответствует энергии активации диффузии внедренных атомов.

3. *Изменение степени порядка* в упорядоченных твердых растворах. В упорядочивающихся сплавах после достижения температуры упорядочения устанавливается некоторая степень порядка. Показано, что напряженное состояние изменяет равновесную степень порядка. Установление нового равновесного распределения связано с процессом релаксации с определенным временем τ .

4. *Движение границ зерна и поверхности раздела двойников*. Это движение связано с необратимыми потерями энергии.

5. *Магнитоупругость*. В ферромагнетиках обнаруживается дополнительное внутреннее трение за счет магнестрикционных эффектов. Эти явления тесно связаны с изменением модуля Юнга при намагничивании.

3.8.5. Внутреннее трение

Если вызвать колебательный процесс в твердом теле, помещенном в вакуум, исключив тем самым потери на трение о внешнюю среду и акустические потери, то и в этом случае наблюдается, хотя и в меньшей степени, затухание, т.е. уменьшение амплитуды колебания во времени. Можно говорить, что затухание обусловлено необратимыми превращениями части механической энергии колебаний в твердом теле в теплоту в результате процессов, которые объединяются под общим названием «*внутреннее трение*».

При больших деформациях причиной этих необратимых потерь является преимущественно пластическая деформация, возникающая в деформированном объеме и приводящая к затуханию. Однако и в случае малых амплитуд колебаний, когда напряжение не достигает предела упругости, затухание все же имеет место.

Рассмотрим процесс прерывистого циклического кручения, иллюстрируемый на рис. 3.145,а в виде диаграммы кручения в упругой области в координатах напряжение – деформация.

При мгновенном приложении напряжения получим прямую упругой деформации Ov . Тангенс угла ее наклона равен нерелаксированному модулю сдвига G_n . Длительная выдержка при напряжении τ_a , соответствующим точке a , приведет к релаксации деформации, которая увеличится до $\varepsilon_c = |ac|$, соответствующей точке c . Наклон линии Oc характеризует релаксированный модуль $G_p < G_n$. Далее, мгновенно изменим напряжение до величины $\tau_{a'}$, соответствующей точке a' ($|Oa'| = |Oa|$), в результате чего получим $\varepsilon_{f'} = -|a'f'|$.

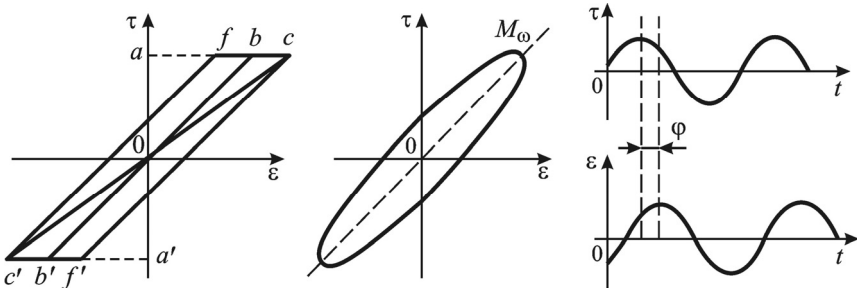


Рис. 3.145. Схема петли гистерезиса при прерывистом кручении (а), реальная петля, получающаяся при конечной скорости деформации (б) и сдвиг по фазе между напряжением τ и деформацией ε (в)

При выдерживании под напряжением τ_a , вследствие релаксации получится дополнительная деформация (отрезок $f'c'$). Повторение такого цикла даст *петлю упругого гистерезиса* $fcf'c'f$. Площадь этой петли равна *потерям за один цикл* упругого деформирования, в данном случае – кручения.

В случае колебательного процесса форма петли гистерезиса имеет вид, представленный на рис 3.145,б.

Когда твердое тело точно подчиняется закону Гука, диаграмма напряжение – деформация для цикла колебания имеет линейный характер, указывающий на отсутствие необратимых потерь в твердом теле. Реально же имеет место отставание деформации от напряжения, то есть *сдвиг деформации и напряжения по фазе* (рис. 3.145,в).

Чем больше деформация отстает от напряжения, тем больше площадь петли гистерезиса и, соответственно, больше необратимая потеря энергии. При сдвиге фаз, равном 90° , достигается максимум потерь.

За меру необратимых потерь при периодическом нагружении принята *удельная энергия затухания* $\Delta W/W$, равная отношению энергии, рассеиваемой за цикл, к максимальной энергии. За *меру внутреннего трения* Q^{-1} принимают тангенс угла потерь, который связан с удельной энергией затухания соотношением

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \delta = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W}. \quad (3.223)$$

При периодическом нагружении максимальное значение потерь в твердом теле достигается при условии

$$\omega\tau = 1, \quad (3.224)$$

где ω – частота приложения нагрузки, τ – время релаксации.

Действительно, если $\omega\tau \geq 1$, то в момент нагружения успеет возникнуть только мгновенная часть деформации, тогда как напряжение уже переменит свой знак, что приведет к возникновению деформации обратного знака, и сдвиг фаз между ϵ и σ будет незначителен. В другом крайнем случае при $\omega\tau \ll 1$ деформация успеет произойти почти полностью еще до того, как напряжение изменит свой знак. Угол сдвига фаз и в этом случае будет незначителен.

Максимальный угол сдвига фаз будет при $\omega\tau = 1$, так как пока деформация достигнет своего конечного значения, знак нагрузки переменится дважды и сдвиг фаз между напряжением и деформацией будет максимальным, равным 90° . На кривой зависимости Q^{-1} от параметра $\omega\tau$ наблюдаем максимум (рис. 3.146), который называют *пиком внутреннего трения*.

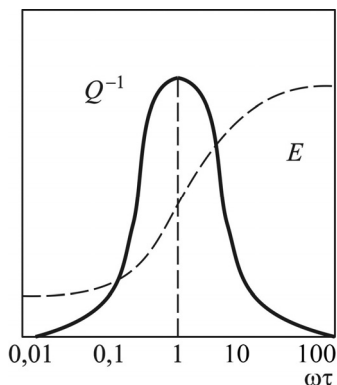
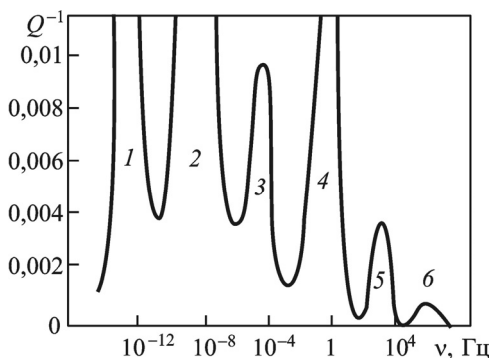


Рис. 3.146. Зависимость внутреннего трения Q^{-1} и динамического модуля от $\omega\tau$

Ввиду того, что внутреннее трение обусловлено различными процессами внутри твердого тела, каждый процесс имеет свое присущее ему время релаксации. Меняя частоту нагружения ν , получим ряд пиков внутреннего трения на кривой $Q^{-1}(\nu)$ (рис. 3.147). Совокупность таких пиков называют *спектром релаксации*.

Рис. 3.147. Типичный спектр релаксации твердого тела при комнатной температуре: 1 – внутреннее трение, обусловленное наличием пар атомов с разными атомными радиусами (растворы замещения); 2 – внутреннее трение, обусловленное вязким течением по границам зерен; 3 – внутреннее трение, обусловленное вязким течением в аморфных областях, введенных пластической деформацией (полосы скольжения); 4 – внутреннее трение, обусловленное диффузией атомов внедрения; 5 – внутреннее трение, обусловленное поперечной теплопроводностью при изгибе образца; 6 – внутреннее трение, обусловленное межкристаллитной теплопроводностью



Для определения величины внутреннего трения используются два основных метода.

1. *Метод свободных колебаний* основан на определении затухания свободных колебаний. Потери циклической деформации, возникающих под воздействием напряжений, определяются по логарифмическому декременту затухания свободных колебаний. Образцу придают начальную амплитуду колебаний A_0 и регистрируют, во сколько раз уменьшается амплитуда за n колебаний. При малой степени деформации относительная потеря энергии не зависит от амплитуды, изменяющейся в процессе затухания.

Для относительной потери энергии за цикл с учетом малости изменения амплитуды за цикл можно записать

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{A_n^2 - A_{n+1}^2}{A_n^2} \approx \frac{2(A_n - A_{n+1})}{A_n} \approx 2 \ln \left(\frac{A_n}{A_{n+1}} \right),$$

где A_n – амплитуда n -го колебания.

С учетом формулы (3.223) окончательно получим выражение для расчета внутреннего трения Q^{-1} :

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} \approx \frac{1}{\pi} \ln \left(\frac{A_n}{A_{n+1}} \right) = \frac{1}{\pi n} \ln \left(\frac{A_0}{A_n} \right). \quad (3.225)$$

Наиболее распространенной разновидностью метода является использование *крутильного маятника*. В этом случае образец в виде нити является упругой частью маятника. Период колебаний крутильного маятника можно изменять, варьируя момент инерции грузиков, подвешенных на нити. Метод крутильного маятника позволяет проводить исследования в широком диапазоне температур и при различных частотах колебаний. Спектр внутреннего трения имеет незначительный фон.

2. *Резонансный метод* основан на определении ширины резонансного $\Delta\omega$ пика амплитуды продольных колебаний образца в форме стержня. Внутреннее трение рассчитывается в этом случае по формуле

$$Q^{-1} = \frac{\Delta\omega}{\omega_{\text{рез}} \sqrt{3}}.$$

Как видно из спектра релаксации (см. рис. 3.147), для обнаружения пика внутреннего трения необходимо изменение параметра ωt , по крайней мере, на два порядка величины. Изменение частоты

в таких пределах (при постоянном τ) сопряжено с экспериментальными трудностями. Принимая во внимание, что время релаксации τ уменьшается с повышением температуры по закону

$$\tau \sim \exp(H/RT), \quad (3.226)$$

где H – теплота активации данного релаксационного процесса, можно, изменяя температуру, добиться максимума внутреннего трения при постоянной частоте.

Если частота колебаний увеличивается, то для уменьшения времени релаксации настолько, чтобы оно оставалось сравнимым с периодом колебания, требуется более высокая температура. Следовательно, повышение частоты колебаний смещает кривую зависимости внутреннего трения от температуры в сторону более высоких температур. Максимальное значение внутреннего трения не изменяется с частотой колебаний.

Имея два пика на кривой температурной зависимости внутреннего трения для двух разных частот ω_1 и ω_2 можно вычислить теплоту активации релаксационного процесса H .

Данная *двухчастотная методика* нашла применение для определения энергии активации диффузии примесей в ОЦК металлах. На рис. 3.148 приведена температурная зависимость внутреннего трения тантала с примесью кислорода для двух частот.

Такая зависимость снижается *методом крутильного маятника*. Внутреннее трение в данном случае обусловлено преимущественным распределением атомов кислорода в *твердом растворе внедрения* (механизм анизотропного распределения примесей в поле напряжений). Поскольку релаксационный процесс здесь обусловлен перескоком

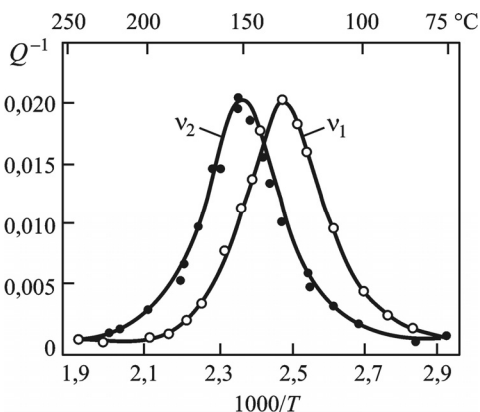


Рис. 3.148. Кривые внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ для тантала с 0,013 % углерода при двух частотах ($\nu_1 = 0,31$ Гц, $\nu_2 = 1,2$ Гц)

атомов примеси, то энергия активации релаксационного процесса соответствует энергии активации диффузии кислорода в тантале. Высота пиков внутреннего трения линейно зависит от концентрации примеси (при малых концентрациях), а величина сдвига – от значения энергии активации релаксационного процесса.

Из приведенной зависимости можно легко рассчитать значение этой энергии. Действительно, если проводить эксперимент при двух частотах ω_1 и ω_2 , то максимумы Q^{-1} получатся при двух температурах T_1 и T_2 , так как согласно (3.224) $\omega_1\tau_1 = \omega_2\tau_2 (=1)$. Сравнивая это равенство с уравнением (3.226), получим

$$\omega_1 \exp(H/RT_1) = \omega_2 \exp(H/RT_2)$$

или

$$\ln \frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

При исследовании *твердых растворов замещения* измерение внутреннего трения может быть использовано в том случае, если компоненты твердого раствора имеют достаточно большую разность атомных радиусов и концентрация раствора составляет не менее 10%. Такое условие необходимо для появления заметного релаксационного процесса, т.е. появления максимума на температурной кривой внутреннего трения.

Контрольные вопросы

1. Какова симметрия электронного облака заполненных *s*-, *p*-, *d*-, *f*-подгрупп?
2. Какой вид имела бы таблица Д. И. Менделеева из 100 элементов в случае заполнения электронных уровней по схеме одноэлектронного атома?
3. Рассчитать, межъядерное расстояние, радиус молекулярной орбиты и энергию связи молекулы H_2 .
4. Получить выражение для расчета степени потенциала отталкивания в формуле Борна через коэффициент сжимаемости и постоянную Моделунга.
5. В рамках ионной модели получить выражение для энергии связи металлического кристалла.
6. Найти значение постоянной Моделунга для кристалла типа CsCl.

7. Получить выражение для энергии Ферми для модели свободных электронов металла при 0 К.

8. Указать классический предел статистики Ферми–Дирака.

9. Найти индексы плоскостей, ограничивающих первую зону Бриллюэна для кристалла с ГПУ решеткой. Какой вид имеет указанная зона?

10. Рассчитать удельную электронную теплоемкость металлов по классической теории Друде и по модели Зоммерфельда для ряда благородных металлов.

11. Рассчитать, при каком составе сплава Cu-Zn происходит касание сферой Ферми границ первой зоны Бриллюэна для α - и β -фаз.

12. Показать, что для случая одномерной решетки существование энергетических разрывов на границе зоны Бриллюэна эквивалентно условию брегговского отражения электронных волн.

13. Получить выражение для радиуса сферы Ферми в k -пространстве в приближении модели свободных электронов, если N – число атомов в объеме металла, имеющего форму куба с ребром L , и Z – число валентных электронов каждого атома.

14. Определить глубину диффузии из бесконечно тонкого слоя, при котором равна нулю кривизна на концентрационной кривой. Сравнить это значение с величиной среднеквадратичного смещения атомов за это же время.

15. Указать знак активационного объема диффузии для кольцевого обмена, межузельного прямого и вакансионного механизмов диффузии.

16. Построить линейные законы Онзагера для изотермической диффузии в n -компонентной системе. Рассчитать число независимых состояний и коэффициентов Онзагера при условии $\sum_{i=1}^n J_i = 0$.

17. Получить вид термодинамического множителя в формуле Даркена для идеальных и регулярных растворов.

18. Как квантовая теория классифицирует твердые тела в соответствии с их электрическими свойствами? В чем заключается отличие полупроводников от диэлектриков?

19. Какими механизмами обусловлена температурная зависимость электропроводности в проводниках и полупроводниках?

20. Как классифицируются сверхпроводники?

21. Какими магнитными свойствами и почему обладают Bi, CaCl_2 , Zr, Hg, Na, Al, жидкий N_2 .

22. Какие магнитные характеристики ферромагнитных материалов являются структурно зависимыми? В каких случаях может наблюдаться прямоугольная петля гистерезиса?

23. Какими магнитными характеристиками должны обладать ферромагнитные материалы для сердечников трансформаторов, магнитных экранов, постоянных магнитов, магнитных носителей информации?

24. Что такое нормальные колебания и фононы?

25. Почему теплоемкость твердых тел, обладающих сложной кристаллической решеткой, хуже описывается теорией Дебая по сравнению с телами с простой решеткой?

26. Почему алмаз имеет при комнатной температуре теплоемкость заметно меньше $3R$ и очень высокую теплопроводность?

27. Какие существуют вклады в температурный коэффициент расширения помимо основного решеточного? При каких условиях они носят существенный характер?

28. Доказать, что с уменьшением чистоты металла максимум низкотемпературной теплопроводности смещается в сторону более высоких температур и его высота уменьшается.

29. Доказать, что максимум внутреннего трения наблюдается при $\omega\tau = 1$.

30. Как зависят модули упругости и коэффициент Пуассона чистых металлов от температуры?

31. При каких частотах наблюдаются максимумы внутреннего трения для различных механизмов внутреннего трения?

32. Как методом внутреннего трения можно определить энергию активации диффузии примесей внедрения?

Список использованной литературы

1. Жданов Г.С. Физика твердого тела. – М.: МГУ, 1961. – 501 с.
2. Федоров Г.Б., Яковлев Е.И. Металлофизика реакционных материалов. – М.: МИФИ, 1984. – 76 с.
3. Федоров Г.Б., Яковлев Е.И. Атомное строение металлов и сплавов. – М.: МИФИ, 1985. – 64 с.
4. Смирнов Е.А. Термодинамика фазовых превращений. – М.: МИФИ, 1998. – 83 с.
5. Нечаев В.В., Смирнов Е.А. Физическая химия сплавов. – М.: МИФИ, 2006. – 227 с.
6. Смирнов Е.А. Применение термодинамики необратимых явлений к анализу диффузионных явлений в реакторных материалах. – М.: МИФИ, 1984. – 38 с.
7. Гуров К.П., Смирнов Е.А., Шабалин А.Н. Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах. – М.: МИФИ, 1990. – 80 с.

8. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. – М.: Металлургия, 1960. – 582 с.

9. Лившиц Б.В., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.

10. Г.И. Епифанов. Физика твердого тела. Учеб. пособие для втузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1977. – 287 с.

11. Смирнов Е.А., Соколов Н.А., Яковлев Е.И. Физические свойства металлов и сплавов. Учебное пособие. – М.: МИФИ, 1992. – 84 с.

12. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

В данной главе механические свойства металлов интерпретируются на основе представлений физики пластической деформации. При этом изложение материала по необходимости ограничено преимущественным рассмотрением поведения металлического образца в условиях испытания на одноосное растяжение. На примере типичной кривой напряжение – деформация, полученной при растяжении образца, определены основные механические свойства материала и проанализированы процессы, протекающие в нем на последовательных стадиях деформации. В основном используется устоявшаяся общепринятая трактовка этих процессов, излагаемая в наиболее известных монографиях по проблематике данной главы. В некоторых случаях такая трактовка оказывается односторонней, не учитывающей всех аспектов деформационного поведения материала, например, при рассмотрении механизмов дислокационного и текстурного деформационного упрочнения. Тогда существующие точки зрения излагаются не как альтернативные, а как дополняющие друг друга, хотя их частичное взаимное противоречие вызывает определенные вопросы.

4.1. Описание и характеристики процесса деформации

4.1.1. Основные понятия

Свойствами называют способность материалов определенным образом реагировать на воздействие тех или иных внешних факторов. Обычно выделяют четыре группы свойств: механические, физические, химические, технологические. В материаловедении отдельно выделяют еще физико-химические свойства.

Механические свойства отражают способность материалов сопротивляться силовым, то есть вызванным механическим нагружением, тепловым или другим воздействиям без нарушения установившейся структуры. Механические свойства разделяются на пластические и прочностные.

Пластические свойства характеризуют способность материала к деформации, то есть к изменению формы или размеров тела без изменения массы.

Главнейшие виды деформаций – растяжение, сжатие, сдвиг, кручение и изгиб. Все они могут быть обратимыми и необратимыми, или остаточными.

Обратимые деформации полностью исчезают при прекращении действия на материал факторов, их вызвавших.

Упругими деформациями называются обратимые деформации, исчезающие при снятии нагрузки мгновенно и полностью, а *эластическими деформациями* – исчезающие в течение некоторого времени после снятия нагрузки.

Пластическими деформациями называются необратимые деформации, которые накапливаются в период действия факторов, вызывающих деформацию, и сохраняются после их снятия.

Прочностные свойства характеризуют способность материала в определенных условиях и пределах, не разрушаясь, сопротивляться внутренним напряжениям и деформациям, возникающим под влиянием механических, тепловых и других воздействий.

Механические свойства материалов определяют путем *механических испытаний*, проводимых по установленным правилам и стандартам. Механические испытания бывают статические, динамические, на ползучесть, усталостные, на износ. Скорость деформации при статических испытаниях на несколько порядков меньше, чем при динамических испытаниях. Поскольку приборы, образцы, скорость приложения нагрузки и другие параметры методов испытания условны, в той же мере условны и получаемые величины механических свойств. Так, один и тот же материал может иметь различную величину показателя прочности в зависимости от размера образца, скорости приложения нагрузки и конструкции прибора, на котором испытывались образцы.

Пластические деформации, медленно нарастающие без увеличения напряжения, характеризуют *текучесть* материала. Пластическая деформация, медленно нарастающая в течение длительного времени под влиянием силовых факторов, не способных вызвать остаточную деформацию за обычные периоды наблюдений, называется *ползучестью*.

4.1.2. Напряжения и деформации

Многие механические свойства выражаются через величину *напряжений*, которые рассматриваются как удельные характеристики сил, возникающих в теле под действием внешних нагрузок. Практически напряжение определяют как внутреннюю силу, отнесенную к единице площади, причем под внутренней силой подразумевают силу действия частиц, находящихся по одну сторону от площадки, на частицы, находящиеся по другую сторону от этой площадки. Обычно рассчитывают *нормальные*, то есть перпендикулярные к площадке, и *касательные* напряжения.

В системе СИ напряжения выражаются в мегапаскалях (МПа): $1 \text{ кгс/мм}^2 = 9,8 \text{ МПа}$.

Для определения величины напряжений в каком-то сечении тела это тело мысленно разделяют на две части, одну часть удаляют, а ее действие на оставшуюся часть тела заменяют внутренними силами.

В общем случае сила P не перпендикулярна плоскости площадки, на которую она действует. Тогда ее, как любой вектор, можно разложить на две составляющие: перпендикулярную к площадке, создающую нормальное напряжение, а также действующую в плоскости площадки и создающую касательное напряжение. Именно эти напряжения определяют в механических испытаниях и используют в расчетах на прочность.

Нормальные напряжения бывают *растягивающими* (положительными) и *сжимающими* (отрицательными).

В механических испытаниях оперируют *истинными* и *условными* напряжениями. В процессе деформации изменяется величина площадки, на которой действуют напряжения (площадь сечения образца). Если эти изменения не учитывают и напряжение рассчитывают как отношение нагрузки в данный момент к исходной площади сечения, то такое напряжение называют условным. Если же силу относят к величине фактического сечения в данный момент деформации, то получают истинное напряжение. Физический смысл имеют только истинные напряжения, но на практике зачастую пользуются условными напряжениями. Это оправдано при малых степенях деформации, когда изменение площади сечения невелико. Далее истинные напряжения обозначены символами S

(нормальные) и t (касательные), а условные – символами σ и τ , соответственно.

При рассмотрении реальных ситуаций недостаточно знания величины напряжений в каком-то определенном сечении. Необходимо иметь возможность оценить напряжения, действующие в любом сечении тела. Для этого используют представление о *тензоре напряжений*. Внутри тела, находящегося под действием напряжений, всегда можно выделить бесконечно малый по размерам параллелепипед, ребра которого параллельны произвольно выбранным осям координат (рис. 4.1). В общем случае на три его непараллельные грани действуют взаимно уравновешенные векторы напряжений, которые можно разложить на нормальные и касательные составляющие. В результате параллелепипед находится под действием девяти напряжений: трех нормальных (S_x, S_y, S_z) и шести касательных ($t_{xy}, t_{xz}, t_{yz}, t_{zy}, t_{zx}, t_{yx}$). Совокупность этих напряжений и есть *тензор напряжений*, который записывается как:

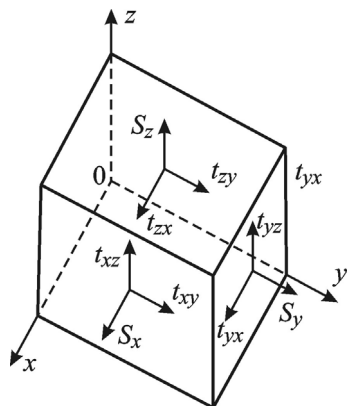


Рис. 4.1. Взаимно уравновешенные напряжения, действующие на грани параллелепипеда

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_x & t_{xy} & t_{xz} \\ t_{yx} & S_y & t_{yz} \\ t_{zx} & t_{zy} & S_z \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Чтобы выбранный параллелепипед находился в равновесии, необходимо равенство моментов относительно координатных осей. Поэтому $t_{xy} = t_{yx}$, $t_{zy} = t_{yz}$, $t_{zx} = t_{zx}$ (*закон парности касательных напряжений*). Следовательно, записанный выше тензор содержит фактически не девять, а шесть независимых напряжений. С их помощью можно охарактеризовать любое сложное напряженное состояние. Тензор позволяет определить величину нормальных и касательных напряжений в любой площадке, проходящей через данную точку тела, если известны ее направляющие косинусы, то есть косинусы углов между нормалью к площадке и осям координат.

Направление этих осей определяет величину напряжений в таблице тензора.

Под действием внешних нагрузок происходит деформация, в результате которой могут изменяться форма и размеры тела. По результатам механических испытаний оценивают различные характеристики упругой, а чаще остаточной деформации. Наиболее широко используют следующие характеристики деформации: удлинение (укорочение), сдвиг и сужение (уширение) образцов.

Для определения деформации рассмотрим случай осевого растяжения цилиндрического стержня. Под действием приложенной растягивающей нагрузки стержень деформируется – увеличивается в длине и уменьшается в диаметре. Если длина стержня от исходной l_0 возрастает до l_n , то *условная относительная деформация* стержня ε определяется формулой:

$$\varepsilon = (l_n - l_0)/l_0, \quad (4.2)$$

то есть за величину деформации принимается отношение изменения размера к его исходному значению. Но, как и в случае напряжений, иногда целесообразно определять не условную, а истинную деформацию, то есть учитывать непрерывное изменение размеров тела в процессе деформирования. Если разбить процесс увеличения длины от l_0 до l_n на ряд этапов (l_1, l_2, l_3 и т.д.), то *истинное удлинение* e будет

$$e = (l_1 - l_0)/l_0 + (l_2 - l_1)/l_1 + \dots + (l_n - l_{n-1})/l_{n-1}. \quad (4.3)$$

Уменьшая отрезки, на которых подсчитывается удлинение, получаем:

$$e = \int_{l_0}^{l_n} dl/l = \ln (l_n/l_0). \quad (4.4)$$

Тогда приходим к следующему соотношению между ε и e :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= (l_n - l_0)/l_0 = l_n/l_0 - 1; \quad 1 + \varepsilon = l_n/l_0; \\ e &= \ln (l_n/l_0) = \ln (1 + \varepsilon). \end{aligned} \quad (4.5).$$

Истинная деформация, в отличие от условной, отражает физический смысл процесса деформирования. Это проявляется в следующих свойствах истинной деформации:

1) при растяжении и сжатии образца в одно и то же число раз величины истинной деформации различаются только знаком, тогда как величины условной деформации различаются и численно;

2) истинные деформации аддитивны, тогда как условные деформации таким свойством не обладают.

При деформациях, меньших 10 %, величины условной и истинной деформации практически совпадают, тогда как при больших деформациях они существенно различаются.

Для полной характеристики деформированного состояния необходимо также определять величины *сдвигов*, происходящих под действием касательных напряжений. Сдвиг характеризуется относительным изменением в результате деформации угла между двумя направлениями, которые до деформации были взаимно перпендикулярными (рис. 4.2).

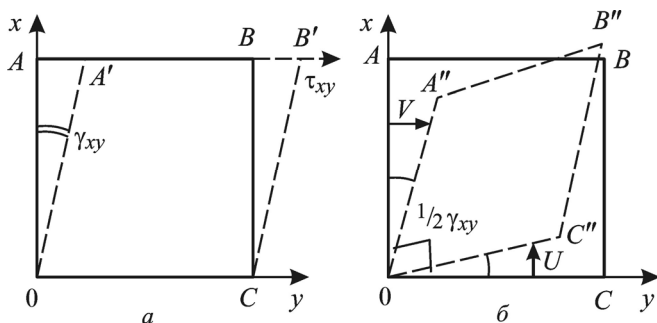


Рис. 4.2. Сдвиговая деформация: а – простой сдвиг; б – чистый сдвиг

Относительный сдвиг γ равен тангенсу угла сдвига, а при малых деформациях – самому углу сдвига, измеренному в радианах. Под действием касательного напряжения τ_{xy} квадрат $OABC$ в плоскости xy превращается в ромб $OA'B'C$, причем малый угол AOA' определяет сдвиг γ_{xy} . Этот сдвиг характеризуется тем, что плоскость куба, параллельная плоскости $x = 0$, смещается как жесткое целое в направлении оси y (рис. 4.2,а). Такой сдвиг называется *простым*.

Чистым сдвигом называется такая деформация, при которой такое же изменение формы куба, как и при простом сдвиге, достигается смещением граней OA и OC (рис. 4.2,б) во встречных направлениях, так чтобы углы AOA'' и COC'' были равны и составляли

$\frac{1}{2} \gamma_{xy}$. Из рис. 4.2 видно, что простой сдвиг получен поворотом ромба $OA''B''C''$ вокруг точки O по часовой стрелке на угол $\frac{1}{2} \gamma_{xy}$.

Определив все компоненты деформации, можно, как и при рассмотрении напряженного состояния, составить *тензор деформаций*, который полностью определяет деформированное состояние в данной точке тела. Тензор деформаций, как и тензор напряжений, содержит девять компонентов:

$$\mathbf{e} = \begin{pmatrix} e_x & \frac{1}{2} \gamma_{xy} & \frac{1}{2} \gamma_{xz} \\ \frac{1}{2} \gamma_{yx} & e_y & \frac{1}{2} \gamma_{yz} \\ \frac{1}{2} \gamma_{zx} & \frac{1}{2} \gamma_{zy} & e_z \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

шесть из которых являются независимыми, поскольку коэффициенты, симметричные относительно главной диагонали, равны между собой: $\gamma_{xy} = \gamma_{yx}$, $\gamma_{zx} = \gamma_{xz}$, $\gamma_{zy} = \gamma_{yz}$.

4.1.3. Диаграмма растяжения: характерные точки

Большинство стандартных прочностных характеристик рассчитывают по положению определенных точек на диаграмме растяжения в виде условных растягивающих напряжений. На практике механические свойства обычно определяют по первичным кривым растяжения в координатах нагрузка – абсолютное удлинение, записываемым автоматически на диаграммной ленте испытательной машины. Для поликристаллов различных металлов и сплавов все многообразие этих кривых можно в первом приближении свести к трем типам (рис. 4.3).

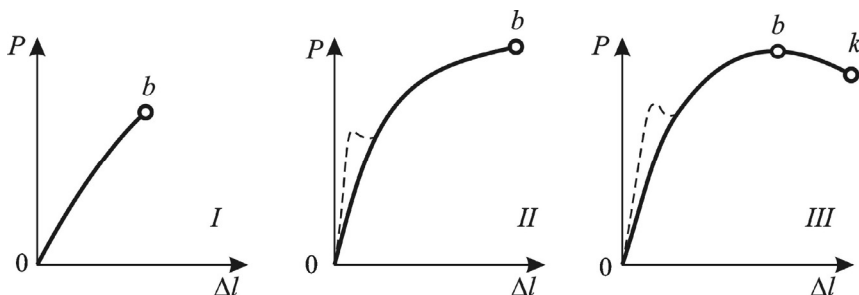


Рис. 4.3. Типы первичных кривых растяжения

Диаграмма растяжения типа I характерна для образцов, разрушающихся без заметной пластической деформации. Диаграмма типа II получается при растяжении образцов, равномерно деформирующихся вплоть до разрушения. Наконец, диаграмма типа III характерна для образцов, разрушающихся после образования шейки в результате локализованной деформации. Возрастание нагрузки до момента разрушения (II) или до максимума (III) может быть либо плавным (сплошные линии), либо прерывистым. В последнем случае на диаграмме растяжения могут появиться «зуб» *текучести* и *площадка текучести*. В зависимости от типа диаграммы изменяется набор характеристик, которые можно по ней рассчитывать, а также их физический смысл. На рис. 4.4 нанесены характерные точки, по ординатам которых рассчитывают прочностные характеристики $\sigma_i = P_i / F_0$. Не все эти точки могут быть нанесены на диаграммах типов I и II.

Предел пропорциональности. Первая характерная точка на диаграмме растяжения – точка p . Усилие $P_{\text{пц}}$ определяет величину *предела пропорциональности* – максимального напряжения, которое материал образца выдерживает без отклонения от закона Гука. Приближенно величину $P_{\text{пц}}$ можно определить по точке, где начинается расхождение кривой растяжения и продолжения прямолинейного участка.

Чтобы унифицировать определение предела пропорциональности, его оценивают как условное напряжение $\sigma_{\text{пц}}$, при котором отступление от линейной зависимости между нагрузкой и удлинением достигает определенной величины. Обычно допуск при определении $\sigma_{\text{пц}}$ задают по уменьшению тангенса угла наклона, образованного касательной к кривой растяже-

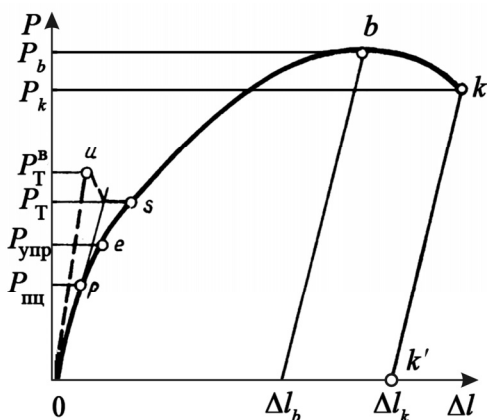


Рис. 4.4. Характерные точки на диаграмме растяжения, по которым рассчитывают прочностные характеристики

ния в точке p с осью деформаций, по сравнению с тангенсом на начальном упругом участке. Стандартная величина допуска 50 % указывается в обозначении предела пропорциональности $\sigma_{пц50}$.

Предел упругости. Следующей характерной точкой на первичной диаграмме растяжения – точке e – отвечает нагрузка, по которой рассчитывают *условный предел упругости* – максимальное напряжение, при котором остаточное удлинение достигает заданной величины, обычно 0,05 %. Использованный допуск указывается в обозначении *условного предела упругости*: $\sigma_{0,05}$. Предел упругости характеризует напряжение, при котором появляются первые признаки макропластической деформации. В тех случаях, когда высокой точности не требуется, предел упругости принимается

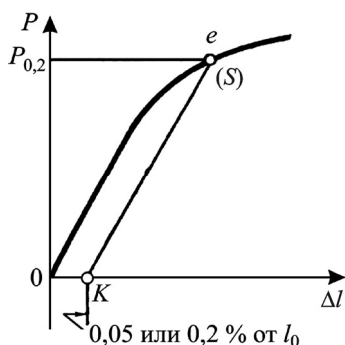


Рис. 4.5. Определение условных пределов упругости и текучести по диаграмме растяжения

равным пределу пропорциональности. При графическом определении $\sigma_{0,05}$ (рис. 4.5) на оси удлинений от начала координат откладывают отрезок $OK = 0,05 l_0 / 100$ и через точку K проводят прямую, параллельную прямолинейному участку диаграммы. Ордината точки e будет соответствовать величине нагрузки $P_{0,05}$, определяющей условный предел упругости: $\sigma_{0,05} = P_{0,05} / F_0$.

Предел текучести. При отсутствии на диаграмме растяжения зуба и площадки текучести рассчитывают *условный предел текучести* – напряжение, при котором остаточное удлинение достигает

заданной величины, обычно 0,2 %. Соответственно условный предел текучести обозначается $\sigma_{0,2}$. Эта характеристика отличается от условного предела упругости только величиной допуска. Предел текучести характеризует напряжение, при котором происходит более полный переход к пластической деформации.

Условные пределы пропорциональности, упругости и текучести характеризуют сопротивление материала малым деформациям. Техническое значение этих пределов сводится к тому, чтобы оценить уровни напряжений, под действием которых та или иная деталь может работать, не подвергаясь остаточной деформации (пре-

дел пропорциональности) или деформируясь на какую-то небольшую допускаемую величину, определяемую условиями эксплуатации ($\sigma_{0,01}$, $\sigma_{0,05}$, $\sigma_{0,2}$ и т.д.). Так как в современной технике возможность остаточного изменения размеров деталей и конструкций лимитируется все более жестко, становится ясной насущная необходимость точного знания пределов пропорциональности, упругости и текучести, широко используемых в конструкторских расчетах.

Физический предел текучести – напряжение σ_T , при котором образец деформируется под действием практически неизменной растягивающей нагрузки P_T (площадка текучести на рис. 4.4). Физический предел текучести называют также нижним (точка s) в отличие от верхнего предела текучести, соответствующего вершине зуба текучести u .

Предел прочности. После прохождения точки s на диаграмме растяжения в образце развивается интенсивная пластическая деформация. До точки b (рис. 4.4) рабочая часть образца сохраняет первоначальную форму. Удлинение здесь равномерно распределяется по расчетной длине. В точке b эта макроравномерность пластической деформации нарушается. В какой-то части образца, обычно вблизи концентратора напряжений, который был уже в исходном состоянии или образовался при растяжении, начинается локализация деформации. Ей соответствует местное сужение поперечного сечения образца – образование шейки.

Возможность значительной равномерной деформации и оттягивание момента начала образования шейки в пластичных материалах обусловлены деформационным упрочнением. Если бы его не было, то шейка начала бы формироваться сразу же по достижении предела текучести. Дело в том, что скольжение, как и любой реальный физический процесс, начинается не везде одновременно, а в тех или иных сечениях образца, характеризующихся случайным наличием концентраторов напряжения. Если деформационное упрочнение мало, в течение некоторого времени может не быть достаточных причин для распространения скольжения на соседние сечения образца, в результате чего площадь этого сечения станет меньше площади соседних сечений и сдвиговое напряжение в нем соответственно увеличится, способствуя дальнейшему продолжению скольжения именно в этом сечении. Если же деформационное упрочнение велико, переход скольжения из первоначального сече-

ния в соседнее происходит до проявления сколько-нибудь значимой локализации деформации в первоначальном сечении, и шейка не образуется.

Шейка развивается от точки b вплоть до разрушения в точке k (см. рис. 4.4), одновременно снижается действующее на образец усилие. По максимальной нагрузке P_b на первичной диаграмме растяжения рассчитывают *временное сопротивление*, часто называемое *условным пределом прочности* $\sigma_b = P_b/F_0$. Для материалов, разрушающихся с образованием шейки, σ_b — это условное напряжение, характеризующее сопротивление максимальной равномерной деформации.

Если перестроить первичную диаграмму растяжения в координатах истинное напряжение S — относительное сужение поперечного сечения ψ (рис. 4.6), то оказывается, что S непрерывно увеличивается по мере деформации вплоть до момента разрушения.

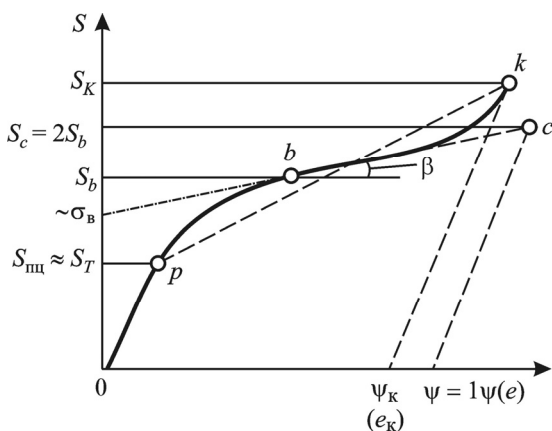


Рис. 4.6. Диаграмма истинных напряжений при растяжении

На рис. 4.6 видно, что S_b и тем более σ_b намного меньше *истинного сопротивления разрыву* ($S_k = P_k/F_k$), определяемого как отношение усилия в момент разрушения к максимальной площади поперечного сечения образца в месте разрыва F_k . Однако, расчет S_k предполагает,

что в момент разрушения в шейке действует схема одноосного растяжения, хотя на самом деле там возникает объемное напряженное состояние, которое вообще нельзя охарактеризовать одним нормальным напряжением. Так что на самом деле S_k определяет лишь некое среднее продольное напряжение в момент разрушения.

Последовательным участкам кривой «напряжение – деформация» отвечают разные процессы, рассмотрению которых посвящены отдельные разделы данной главы.

4.1.4. Масштабные уровни описания процессов деформации

Описание поведения материала в условиях механического нагружения и деформации возможно на разных уровнях в зависимости от масштабов рассмотрения структуры материала и протекающих в нем процессов.

При рассмотрении материала на *макроуровне* его считают некой континуальной средой с заданными пластическими и прочностными свойствами, включая и анизотропию этих свойств, которая применительно, например, к прокатанному листу может быть задана указанием свойств, измеренных вдоль и поперек направления прокатки. Для строителей и инженеров, возводящих здания, мосты и многие другие конструкции, описание поведения используемых ими материалов на макроуровне, как правило, удовлетворяет поставленным задачам. Вплоть до XX-го века такое описание деформационного поведения материалов было единственно возможным.

С развитием оптической металлографии и, главное, с открытием рентгеновских лучей и с развитием рентгеновских дифракционных методов исследования материалов¹ стало возможным описание деформационного поведения материалов на уровне, учитывающем их кристаллическую структуру. Рассматривая металлические материалы на *мезоуровне*, мы знаем, что они состоят из отдельных зерен, каждое из которых является монокристаллом с более или менее искаженной кристаллической решеткой, имеющим определенную кристаллографическую ориентацию и деформирующимся путем скольжения или двойникования по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям. Причем, специфика рентгеновских дифракционных методов исследования, с помощью которых стала доступна информация о кристаллической решетке зерен и их кристаллографической ориентации, как правило, такова, что эта информация относится не к тому или иному отдельному зерну, а к их статистически значимой совокупности. Поэтому речь идет не

¹ См.: Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т. 3. П. 8.1.1.

о состоянии решетки конкретного зерна, а о вероятностном распределении этих состояний в исследуемом объеме, не об ориентации конкретного зерна, а о кристаллографической текстуре материала, как совокупности ориентаций всех его зерен. К мезоуровню относятся большинство модельных представлений, используемых в рамках данного курса для объяснения деформационного поведения металлических материалов.

С появлением просвечивающей электронной микроскопии¹ стали бурно развиваться дислокационные представления и дислокационные модели деформационного поведения металлических материалов, описывающие это поведение на *микроуровне*. На этом уровне рассмотрения анализируется поведение элементарных носителей деформации, каковыми являются отдельные дислокации или другие дефекты кристаллического строения (см. П. 2.2.1.). Однако, следует отметить, что информация о структурных особенностях материала, получаемая с помощью электронной микроскопии, характеризуется существенно меньшей статистической значимостью, чем в случае рентгеновских методов, поскольку относится к конкретным микроскопическим участкам исследуемого образца, наблюдаемым при увеличении в десятки тысяч раз. Если рентгеновские методы исследования позволяют выявить преобладающие в материале структурные состояния, то просвечивающая электронная микроскопия фиксирует детали возможных локальных ситуаций.

В зависимости от рассматриваемых аспектов поведения металлических материалов, тот или иной уровень рассмотрения протекающих в них процессов бывает более удобным и эффективным, чем другие. Так, особенности развития пластической деформации на ее начальной стадии и возникновение зуба текучести объясняют с помощью дислокационных моделей, отвечающих микроуровню, тогда как формирование кристаллографических текстур объясняют, используя модели, отвечающие мезоуровню и описывающие деформацию, как действие тех или иных систем скольжения и двойникования. Эти способы описания деформации не исключают друг друга, а порой и дополняют, хотя их параллельное использование во многих случаях отнюдь не является обязательным. Нередко применение моделей микро- или мезоуровня при интерпретации

¹ См.: Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т. 3. П. 9.6.3.

конкретных особенностей деформационного поведения материала обусловлено не столько объективной необходимостью, сколько предпочтениями авторов наиболее известных работ по данному вопросу. Поэтому следует иметь в виду, что во многих рассматриваемых далее случаях предлагаемая интерпретация деформационных процессов не является единственной, но допускает альтернативную интерпретацию на другом структурном уровне.

Необходимые для адекватного восприятия материала данной главы сведения о дефектах кристаллической решетки содержатся в п. 2.1. Эти сведения, в частности, дают достаточное представление о дислокационных механизмах деформационного упрочнения. Для понимания особенностей текстурного упрочнения, вклад которого в общее деформационное упрочнение сопоставим с дислокационным, необходимо знакомство с принципами текстурообразования, развиваемыми на мезоуровне вне связи с дислокационными моделями.

4.2. Упругость

4.2.1. Закон Гука для случая одноосной деформации

Начальный участок кривой растяжения, характеризующийся прямой пропорциональностью между нагрузкой и удлинением, соответствует области упругого поведения материала. Закономерности упругого поведения металлов впервые установлены Робертом Гуком. В простейшем виде, применительно к случаю растяжения образца до степени деформации, не превышающей 1 %, *закон Гука* выглядит следующим образом:

$$P/F_0 = \text{const} (l_n - l_0)/l_0, \quad (4.7)$$

откуда $\sigma = E \varepsilon$ или $S = E e$. (4.8)

Поскольку закон Гука справедлив лишь при малых деформациях, когда $\sigma = S$ и $\varepsilon = e$, допустимы обе его записи, приведенные выше.

Коэффициент пропорциональности E , связывающий напряжение и деформацию, называется *модулем упругости* при одноосном растяжении, или модулем нормальной упругости, или *модулем Юнга* и является константой материала, характеризующей его

жесткость. При одноосном растяжении величина E характеризует интенсивность увеличения нагрузки с ростом удлинения, то есть определяет наклон начального участка диаграммы растяжения. Модуль нормальной упругости не зависит от знака деформации, — его величины при растяжении и при сжатии одинаковы.

4.2.2. Закон Гука как результат взаимодействия соседних атомов

Закон Гука может быть выведен из рассмотрения энергии упругого взаимодействия атомов в кристаллической решетке металлического материала.

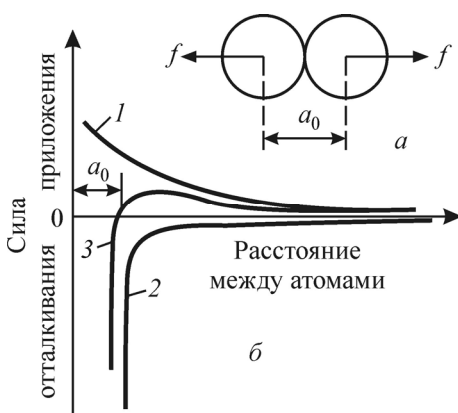


Рис. 4.7. Силы взаимодействия между двумя атомами

Между двумя соседними атомами в решетке металлического образца, не подвергнутого действию внешних сил и свободного от внутренних напряжений (рис. 4.7), действуют взаимно уравновешенные силы притяжения и отталкивания. На бесконечно большом расстоянии силы взаимодействия между атомами равны нулю. По мере сближения атомов увеличиваются силы притяжения (кривая 1) и на

определенном расстоянии резко нарастает сила отталкивания между ними (кривая 2). Пересечение результирующей кривой 3 с горизонтальной осью (сила $f = 0$) определяет равновесное расстояние между двумя атомами a_0 .

Энергия взаимодействия между двумя атомами описывается аналогичными кривыми (рис. 4.8). На бесконечно большом расстоянии энергия связи равна нулю. При сближении атомов совершается работа, величину которой вычитаем из исходной нулевой энергии. В результате получаем кривые энергии притяжения 1, энергии отталкивания 2 и результирующую энергетическую кривую 3, минимум которой соответствует положению равновесия a_0 .

Если к телу приложена сила, вызывающая упругую деформацию, то расстояние между атомами изменяется и устанавливается новое положение равновесия, в котором изменившиеся силы межатомного взаимодействия компенсируют приложенную внешнюю силу. Смещение атомов из исходного положения равновесия характеризуется разностью между новым и старым значениями межатомного расстояния:

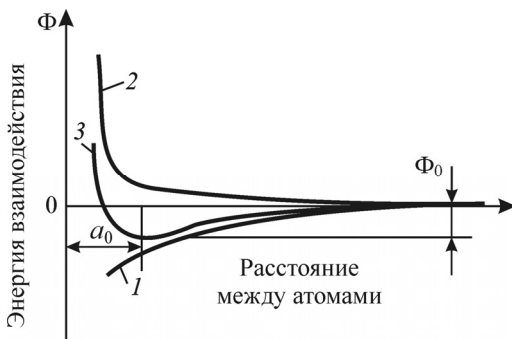


Рис. 4.8. Энергия взаимодействия между двумя атомами

$$u = a - a_0, \quad (4.9)$$

где a — новое расстояние между атомами. Если приложенная сила f — растягивающая, то $a > a_0$ и u положительно. При сжатии $a < a_0$ и $u < 0$. Условие равновесия можно записать следующим образом:

$$f = d\Phi(u)/du, \quad (4.10)$$

где $\Phi(u)$ — энергия связи при смещении u . Если под действием приложенной силы f происходит малое смещение du , то при этом совершается работа fdu . Эта работа компенсируется изменением энергии связи $d\Phi(u) = \Phi(u + du) - \Phi(u)$. При снятии внешней нагрузки атомы возвращаются в исходные положения на расстоянии a_0 друг от друга, а образец приобретает первоначальные размеры, которые он имел до нагружения.

Закон Гука может быть выведен при соблюдении трех условий:

- 1) непрерывность функции $\Phi(u)$;
- 2) минимум $d\Phi/du = 0$ при $u = 0$;
- 3) смещение $u \ll a_0$.

Первое условие позволяет разложить функцию энергии взаимодействия в ряд Тейлора:

$$\Phi(u) = \Phi_0 + u (d\Phi/du)_0 + \frac{1}{2} u^2 (d^2\Phi/du^2)_0 + \text{члены, содержащие более высокие степени } u. \quad (4.11)$$

В этом уравнении Φ_0 – энергия взаимодействия при $u = 0$ и все производные взяты в точке $u = 0$. Поскольку $d\Phi/du$ равно нулю при $u = 0$, а членами, содержащими u в третьей и более высоких степенях, можно пренебречь в силу малости u , получаем:

$$\Phi(u) = \Phi_0 + \frac{1}{2} u^2 (d^2\Phi/du^2)_0; \quad (4.12)$$

отсюда:

$$f = d\Phi(u)/du = u (d^2\Phi/du^2)_0. \quad (4.13)$$

Вторая производная $(d^2\Phi/du^2)_0$ – это кривизна функции $\Phi(u)$ в точке $u = 0$; следовательно, она не зависит от u и является константой. Таким образом, получаем:

$$f = \text{const } u, \quad (4.14)$$

то есть закон Гука – сила пропорциональна смещению.

При достаточном увеличении смещения u уже нельзя пренебрегать членами, содержащими u в более высоких степенях, так что зависимость $f(u)$ должна отклониться от линейной. На практике с этим явлением не приходится сталкиваться, потому что при еще более низких напряжениях в металлах начинается необратимая пластическая деформация. Закон прямой пропорциональности при этом нарушается, но совсем по иным причинам, связанным с наличием в металле дислокаций. Исключение составляют совершенные нитевидные бездислокационные металлические кристаллы, в которых пластическое течение затруднено и в которых при упругой деформации на несколько процентов наблюдается отклонение от закона Гука.

По аналогии с выражением для закона Гука $\sigma = E\epsilon$, устанавливающим связь между растягивающим (или сжимающим) напряжением и деформацией в том же направлении, может написано выражение, устанавливающее связь между касательным напряжением t и вызываемым им сдвигом γ :

$$t = G \gamma, \quad (4.15)$$

где G – *модуль сдвига* (или модуль упругости при сдвиге).

При гидростатическом сжатии (или растяжении) закон Гука выражает прямую пропорциональность между гидростатическим давлением P и изменением объема $\chi = \Delta v/v$:

$$P = K\chi, \quad (4.16)$$

где K – *модуль объемной деформации*.

4.2.3. Закон Гука в обобщенном виде

При одноосном растяжении стержня происходит не только увеличение его длины, то есть изменение размера вдоль оси x , но и уменьшение диаметра, то есть сжатие вдоль двух других осей y и z (рис. 4.9). Таким образом, одноосное напряженное состояние приводит к возникновению трехосной деформации. Отношение ν изменения размеров в поперечном направлении к их изменению в продольном направлении называется *коэффициентом Пуассона*:

$$\nu = [(r_1 - r_0)/r_0]/[(l_1 - l_0)/l_0] = - (dr/r_0)/(dl/l_0). \quad (4.17)$$

Следовательно:
$$e_y = e_z = -\nu e_x. \quad (4.18)$$

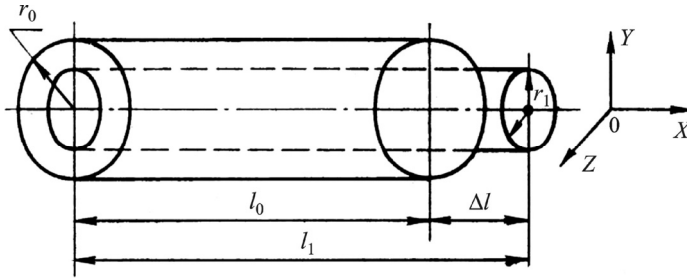


Рис. 4.9. Изменение размеров при одноосном растяжении стержня

Закон Гука в своей обобщенной форме устанавливает линейную зависимость между напряжениями и деформациями в любых направлениях, то есть между каждым компонентом тензора напряжений и каждым компонентом тензора деформаций:

$$\begin{aligned} e_x &= S_x/E - \nu S_y/E - \nu S_z/E; \\ e_y &= S_y/E - \nu S_x/E - \nu S_z/E; \\ e_z &= S_z/E - \nu S_x/E - \nu S_y/E; \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\gamma_{xy} = t_{xy}/G; \quad \gamma_{xz} = t_{xz}/G; \quad \gamma_{yz} = t_{yz}/G.$$

Между четырьмя константами упругости изотропного тела существуют соотношения:

$$E = 2G(1 + \nu); \quad E = 3K(1 - 2\nu), \quad (4.20)$$

которые позволяют определить все константы, если известны любые две из них.

Приведенная выше форма записи закона Гука справедлива лишь для изотропных тел, в которых любые произвольно выбранные направления эквивалентны. Достаточно массивный металлический поликристалл, состоящий из множества хаотически ориентированных кристаллитов, каждый из которых обладает определенной анизотропией свойств, можно считать квазиизотропным. При нагружении взятого отдельно кристаллита (монокристалла) уже недостаточно знания двух констант упругости, чтобы установить связь между напряженным и деформированным состояниями. Картина значительно усложняется вследствие анизотропии монокристалла.

В общем случае анизотропного тела закон Гука устанавливает прямую пропорциональность между каждым компонентом тензора деформаций и всеми шестью компонентами тензора напряжений:

$$\begin{aligned}
 S_x &= c_{11}e_x + c_{12}e_y + c_{13}e_z + c_{14}\gamma_{xy} + c_{15}\gamma_{yz} + c_{16}\gamma_{xz}; \\
 S_y &= c_{21}e_x + c_{22}e_y + c_{23}e_z + c_{24}\gamma_{xy} + c_{25}\gamma_{yz} + c_{26}\gamma_{xz}; \\
 S_z &= c_{31}e_x + c_{32}e_y + c_{33}e_z + c_{34}\gamma_{xy} + c_{35}\gamma_{yz} + c_{36}\gamma_{xz}; \\
 t_{xy} &= c_{41}e_x + c_{42}e_y + c_{43}e_z + c_{44}\gamma_{xy} + c_{45}\gamma_{yz} + c_{46}\gamma_{xz}; \\
 t_{yz} &= c_{51}e_x + c_{52}e_y + c_{53}e_z + c_{54}\gamma_{xy} + c_{55}\gamma_{yz} + c_{56}\gamma_{xz}; \\
 t_{zx} &= c_{61}e_x + c_{62}e_y + c_{63}e_z + c_{64}\gamma_{xy} + c_{65}\gamma_{yz} + c_{66}\gamma_{xz}.
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

Здесь γ_{xy} , γ_{yz} , γ_{xz} — полные сдвиги в соответствующих плоскостях, в то время как в тензор деформаций входят половины этих величин. Коэффициенты пропорциональности в этих уравнениях c_{ij} — *модули упругости анизотропного тела* или *коэффициенты упругой жесткости*.

Компоненты тензора деформаций также являются линейными функциями компонент тензора напряжений, что выражается аналогичной системой уравнений:

$$\begin{aligned}
 e_x &= s_{11}S_x + s_{12}S_y + s_{13}S_z + s_{14}t_{xy} + s_{15}t_{yz} + s_{16}t_{xz}; \\
 e_y &= s_{21}S_x + s_{22}S_y + s_{23}S_z + s_{24}t_{xy} + s_{25}t_{yz} + s_{26}t_{xz}; \\
 e_z &= s_{31}S_x + s_{32}S_y + s_{33}S_z + s_{34}t_{xy} + s_{35}t_{yz} + s_{36}t_{xz}; \\
 \gamma_{xy} &= s_{41}S_x + s_{42}S_y + s_{43}S_z + s_{44}t_{xy} + s_{45}t_{yz} + s_{46}t_{xz}; \\
 \gamma_{yz} &= s_{51}S_x + s_{52}S_y + s_{53}S_z + s_{54}t_{xy} + s_{55}t_{yz} + s_{56}t_{xz}; \\
 \gamma_{zx} &= s_{61}S_x + s_{62}S_y + s_{63}S_z + s_{64}t_{xy} + s_{65}t_{yz} + s_{66}t_{xz}.
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

Коэффициенты s_{ij} в этих уравнениях называются *коэффициентами упругости* или *упругой податливости*; они связаны с модулями упругости определенными соотношениями.

4.2.4. Модули и коэффициенты упругости

Модули упругости и коэффициенты упругости часто записывают в виде самостоятельной матрицы:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

Не все 36 модулей упругости являются независимыми. Вследствие симметричности матрицы относительно диагонали $c_{11} - c_{66}$ число независимых модулей сокращается до 21:

$$c_{12} = c_{21}; \quad c_{13} = c_{31} \quad \text{и т.д.} \quad (4.24)$$

Аналогичные соотношения существуют и для матрицы коэффициентов упругости.

Таким образом, для определения всех компонент тензора напряжений в общем случае анизотропного тела необходимо знать тензор деформаций и 21 модуль упругости. Для решения обратной задачи требуется знание 21 коэффициента упругости.

Величины коэффициентов c_{ij} и s_{ij} в уравнениях обобщенного закона Гука зависят от взаимной ориентации координатных осей и осей симметрии в кристаллической решетке. Если для кубической решетки расположить координатную сетку таким образом, чтобы ее оси совпадали с направлениями ребер куба, то вследствие высокой симметрии решетки матрица модулей упругости значительно упрощается. Можно показать, что в этом случае:

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}; \quad c_{12} = c_{23} = c_{31}; \quad c_{44} = c_{55} = c_{66}, \quad (4.25)$$

остальные постоянные равны нулю. Тогда для кубической решетки матрица модулей упругости принимает вид:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

и содержит всего три независимых модуля упругости.

Для монокристалла с гексагональной кристаллической решеткой, обладающей более низкой симметрией, число независимых модулей упругости увеличивается до пяти:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (c_{11}-c_{12})/2 \end{pmatrix}. \quad (4.27)$$

Соответственно, матрицы коэффициентов упругости для кубической и гексагональной решеток имеют вид:

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 & s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 & s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 & s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(s_{11}-s_{12}) \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

Значения постоянных упругости для монокристаллов разных металлов с кубической и гексагональной решетками приведены в табл. 4.1 и 4.2, соответственно.

Таблица 4.1

Упругие характеристики некоторых металлов*Кубическая сингония*

Металл	c_{11} , ГПа	c_{12} , ГПа	c_{44} , ГПа	s_{11} , (10^3 ГПа) $^{-1}$	s_{12} , (10^3 ГПа) $^{-1}$	s_{44} , (10^3 ГПа) $^{-1}$
Al	108,2	62,3	28,5	15,7	– 5,7	35,1
Cu	108,4	121,4	75,4	75,0	– 6,3	13,3
Au	186,0	157,0	42,0	23,3	– 10,7	23,8
α -Fe	287,0	141,0	116,0	7,61	– 2,81	8,6
Pb	46,6	39,2	14,4	92,8	– 42,4	69,4
Mo	460,0	176,0	110,0	2,8	– 0,8	9,1
Ni	246,5	147,3	124,7	76	– 2,7	8,0
Ag	124,0	93,4	46,1	22,9	– 8,8	21,7
W	501,0	198,0	151,4	2,6	– 0,7	6,2

Гексагональная сингония

Металл	c_{11} ,	c_{12} ,	c_{13} ,	c_{33} ,	c_{44} ,	s_{11} ,	s_{12} ,	s_{13} ,	s_{33} ,	s_{44} ,
	ГПа				(10 ³ ГПа) $^{-1}$					
Cd	121	48	44	51	18	12	– 1	– 9	35	54
Co	307	165	103	358	75	5	– 2	– 1	3	13
Mg	60,0	26	22	62	16	22	– 8	– 5	20	61
Zn	161	34	50	61	38	8	– 1	– 7	29	26

Используя величины модуля Юнга E , модуля сдвига G и коэффициента Пуассона ν , получаем:

$$s_{11} = 1/E, s_{12} = -\nu/E, s_{44} = 1/G. \quad (4.29)$$

В кубических кристаллах вводят параметр упругой анизотропии:

$$A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12}) = 2(s_{11} - s_{12})/s_{44}. \quad (4.30)$$

В общем случае модули и коэффициенты упругости зависят от кристаллографического направления в решетке. Зная коэффициенты, определенные для координатных осей, совпадающих с ребрами куба, можно найти соответствующие упругие характеристики для произвольного направления в кристалле, составляющего с кубическими осями известные углы:

$$1/E = s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2} s_{44}) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2),$$

$$1/G = s_{44} - 4(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2} s_{44}) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2). \quad (4.31)$$

В этом уравнении l_1, l_2, l_3 – направляющие косинусы оси приложения нагрузки по отношению к осям исходной координатной системы.

Таким образом, в случае кристаллов с кубической решеткой, зная, например, три постоянных упругости E_{100} , E_{111} и G_{100} , можно определить E и G для любых других ориентировок. Значения указанных постоянных упругости монокристаллов разных металлов с кубической решеткой приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

**Значения модуля нормальной упругости E
и модуля сдвига G для некоторых монокристаллов**

Металл	$E_{[100]}$, ГПа	$E_{[111]}$, ГПа	$G_{[100]}$, ГПа
Al	64,1	77,4	29,0
Cu	68,4	210	76,7
α -Fe	132	277	113
Pb	11,0	39,6	14,7
W	402	400	155

У анизотропных кристаллов модули упругости сильно зависят от фигурирующего в (4.31) выражения $(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2)$, называемого фактором ориентировки.

**4.2.5. Зависимость модулей упругости
от различных факторов**

Поскольку модули упругости связаны с величиной сил межатомного взаимодействия, а последние зависят от расстояния между атомами в кристаллической решетке, постоянные упругости оказываются зависящими от температуры. Температурная зависимость модулей очень слаба. На рис. 4.10 показаны температурные зависимости модуля нормальной упругости для некоторых чистых металлов, и видно, что значения модуля уменьшаются с температурой, причем зависимость $E(T)$ близка к линейной. В среднем

уменьшение модуля при повышении температуры на 100 °С составляет 2–4 %.

Температурный коэффициент модуля упругости зависит от температуры плавления металла, поэтому рассматривают зависимость модуля от гомологической температуры (безразмерной величины, равной отношению абсолютной температуры измерения к абсолютной температуре плавления). Температурная зависимость модуля в таком представлении также близка к линейной.

Изменение температуры может косвенно влиять на значения модуля, когда при этом происходят те или иные структурные изменения в материале: полиморфные или фазовые превращения, рекристаллизация и др. Эти изменения модуля упругости могут быть весьма существенными и значительно превосходить собственно температурное изменение. Так, на рис. 4.10 замечен скачок модуля упругости при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении в железе в районе 910 °С; причем, при повышении температуры модуль упругости увеличивается.

Наклеп в результате холодной пластической деформации не оказывает существенного влияния на модули упругости. Некоторое уменьшение модулей при наклепе, обычно не превышающее 1 %, связано с возникновением искажений в кристаллической решетке металла. В то же время, однако, деформационный наклеп всегда сопутствует формированию в металлических материалах кристаллографической текстуры; при этом первоначальная изотропность материала нарушается, что может вызвать значительные изменения величины модулей. Рекристаллизация при нагреве материала после пластической деформации связана с изменением текстуры деформации, в результате чего модули также заметно изменяются. Изменения модулей упругости, связанные с образованием в материале текстуры того или иного типа, могут достигать десятков процен-

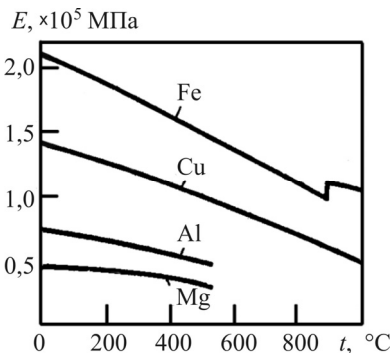


Рис. 4.10. Влияние температуры на модуль нормальной упругости некоторых металлов

тов; причем, у текстурованных материалов значения модулей зависят от направления измерения.

Влияние легирования на постоянные упругости, как и влияние температуры, связано с изменением межатомного расстояния в кристаллической решетке и сил межатомного взаимодействия. В тех случаях, когда параметр решетки изменяется линейно в зависимости от концентрации легирующего элемента, аналогичную зависимость обнаруживает и модуль нормальной упругости. Легирование может и увеличивать, и уменьшать модуль в зависимости от соотношения сил взаимодействия между атомами растворителя и между атомами растворителя и атомами легирующей добавки.

Легирование может вызывать также определенные структурные изменения в материале, оказывающие заметное влияние на величины постоянных упругости. Так, если в результате легирования сверх известного предела образуется вторая фаза, то значения модуля дополнительно изменяются по сравнению с таковыми для однофазного твердого раствора. Если вторая фаза имеет более высокий модуль упругости по сравнению с основой сплава, то ее присутствие приводит к общему увеличению модуля гетерофазного сплава.

4.3. Процессы пластической деформации

4.3.1. Кристаллографическое скольжение

Приступая к изложению основных концепций пластической деформации металлических материалов, следует отметить, что существует всего лишь несколько фактов и принципов, для установления которых необходимо проведение экспериментальных исследований, тогда как значительная часть положений может быть выведена логическим путем при использовании ряда простейших моделей.

Основным механизмом пластической деформации металлических материалов является *кристаллографическое скольжение*, состоящее в сдвиге одной части зерна относительно другой его части по определенным кристаллографическим плоскостям и вдоль определенных кристаллографических направлений. *Плоскостями скольжения* обычно являются плоскости наиболее плотной упаковки

ки атомов, поскольку именно эти плоскости характеризуются наибольшими межплоскостными расстояниями и, по этой причине, связи между атомами, лежащими в соседних плоскостях, оказываются наименее сильными и легче всего могут быть разорваны при попытке взаимного сдвига плоскостей (см. П. 1.6.1.).

Плотность упаковки атомов в разных кристаллографических плоскостях (*ретикулярная плотность*) металлических кристаллов с кристаллической решеткой основных типов (ГЦК, ОЦК, ГПУ) могут быть получены путем

простейших расчетов. Так, для ОЦК и ГЦК решеток рассматриваем расположение атомов в основных сечениях элементарной кубической ячейки (рис. 4.11), соответствующих кристаллографическим плоскостям $\{001\}$, $\{011\}$ и $\{111\}$. Плотность упаковки атомов P_{hkl} в плоскостях $\{hkl\}$ равна:

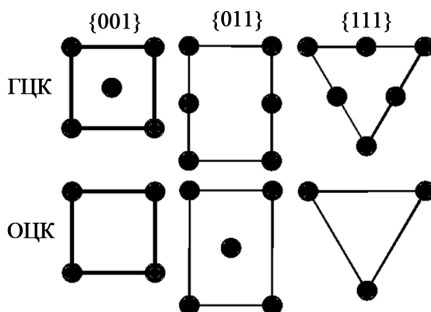


Рис. 4.11. Кристаллографические плоскости $\{001\}$, $\{011\}$ и $\{111\}$ в ГЦК и ОЦК решетке

$$P_{hkl} = N/s_{hkl}, \quad (4.32)$$

где N – общее число атомов, приходящихся на рассматриваемое сечение элементарной ячейки, и s_{hkl} – площадь этого сечения.

В плоскостях $\{001\}$ атомы образуют квадраты с единичной стороной; причем, в ГЦК-решетке атом располагается также в центре каждого такого квадрата, а в ОЦК-решетке – атомы располагаются только по углам. Каждый из угловых атомов принадлежит четырем соседним квадратам, а центральный атом – только данному квадрату. Тогда:

$$P_{001}^{\text{ГЦК}} = (\frac{1}{4} \times 4 + 1)/1 = 2;$$

$$P_{001}^{\text{ОЦК}} = (\frac{1}{4} \times 4)/1 = 1.$$

Аналогичным образом для плоскостей $\{011\}$ имеем:

$$P_{011}^{\text{ГЦК}} = (\frac{1}{4} \times 4 + \frac{1}{2} \times 2)/(1 \times \sqrt{2}) = 1,4;$$

$$P_{011}^{\text{ОЦК}} = (\frac{1}{4} \times 4 + 1)/(1 \times \sqrt{2}) = 1,4.$$

В плоскостях $\{111\}$ атомы образуют равносторонние треугольники со стороной $\sqrt{2}$ и площадью $s_{111} = (\sqrt{3}/4)(\sqrt{2})^2 = 0,86$. Тогда:

$$P_{111}^{\text{ГЦК}} = (1/6 \times 3 + 1/2 \times 3)/0,86 = 2,33;$$

$$P_{011}^{\text{ОЦК}} = (1/6 \times 3)/0,86 = 0,58.$$

Таким образом, в ГЦК решетке плотность упаковки плоскостей уменьшается в следующем порядке: $\{111\} \rightarrow \{001\} \rightarrow \{011\}$, а в ОЦК решетке – $\{011\} \rightarrow \{001\} \rightarrow \{111\}$.

Направлением скольжения является направление наиболее плотной упаковки атомов в плоскости скольжения, чего следует ожидать, если исходить из того, что при дискретном характере скольжения трансляция на минимальное расстояние является наиболее вероятной. В ГЦК решетке направлением плотнейшей упаковки атомов является $\langle 011 \rangle$, а в ОЦК решетке – $\langle 111 \rangle$; причем, оба направления лежат в плоскостях наиболее плотной упаковки, то есть $\{111\}$ и $\{011\}$, соответственно.

Плоскость и лежащее в ней направление скольжения образуют *систему скольжения*. В ГЦК решетке действуют системы скольжения $\{111\}\langle 011 \rangle$, что соответствует прогнозу на основе сравнительной оценки плотности упаковки плоскостей и направлений. Однако, в ОЦК решетке, наряду с прогнозируемыми системами скольжения $\{011\}\langle 111 \rangle$, действуют также системы $\{112\}\langle 111 \rangle$ и $\{123\}\langle 111 \rangle$, принадлежащие к одной и той же кристаллографической зоне с осью $\langle 111 \rangle$. Отмечается, что в ОЦК металлах некоторые из указанных систем скольжения оказываются преимущественными при разных температурах. Очевидно, плотность упаковки атомов является определяющим фактором при выборе действующих систем скольжения лишь в том случае, когда образующие решетку металлические ионы можно рассматривать как шары, то есть, когда их внешняя электронная оболочка является сферической. Между тем, у ОЦК металлов внешние электронные оболочки содержат вытянутые p- или d-орбитали, частично перекрывающиеся и способствующие возникновению у межатомных связей ковалентной составляющей, направленной вдоль ребер куба.

Большое число металлов обладает гексагональной кристаллической структурой, различаясь отношением длин осей c/a . Это отношение может существенно отличаться от значения 1,633, свойственного идеальной плотноупакованной структуре из твердых ша-

ров (ГПУ). Предельные величины c/a : Cd – 1,886, Be – 1,567. Такие изменения геометрии решетки вызывают изменения относительной плотности упаковки различных кристаллографических плоскостей, что, в свою очередь, влияет на характеристики скольжения при пластической деформации.

Важнейшие кристаллографические плоскости в гексагональной структуре показаны на рис. 4.12. В табл. 4.3 приведены значения относительных плотностей упаковки в базисной, призматической и пирамидальных плоскостях для некоторых гексагональных металлов с различным отношением c/a ; при этом, плотность упаковки в базисной плоскости принята за 1. В идеальной ГПУ структуре базисная плоскость является наиболее плотно упакованной, и решетка строится путем наложения друг на друга базисных плоскостей в порядке $ABABAB\dots$, где третий слой находится прямо над первым.

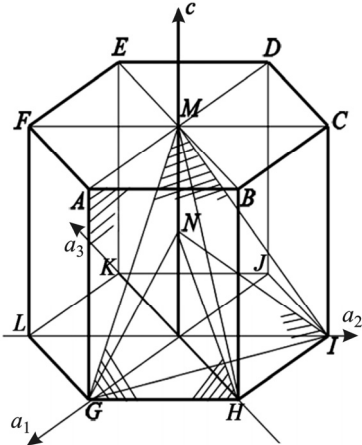


Рис. 4.12. Кристаллографические плоскости в гексагональной плотноупакованной структуре:

- $ABHG$ – плоскости призмы $\{10\bar{1}0\}$
- GHM – плоскости пирамиды $\{10\bar{1}1\}$
- GHN – плоскости пирамиды $\{10\bar{1}2\}$
- GIM – плоскости пирамиды $\{11\bar{2}1\}$
- GIN – плоскости пирамиды $\{11\bar{2}2\}$

Таблица 4.3

Плотность упаковки по плоскостям для гексагональных металлов

Металл	c/a	Плотность упаковки по			Наблюдаемые плоскости скольжения в порядке легкости активации
		(0001)	$\{10\bar{1}0\}$	$\{10\bar{1}1\}$	
Кадмий	1,886	1,000	0,918	0,816	(0001) $\{1\bar{1}00\}$ $\{10\bar{1}1\}$
Цинк	1,856	1,000	0,933	0,846	(0001) $\{1\bar{1}00\}$ $\{\bar{1}\bar{1}22\}$
Магний	1,624	1,000	1,066	0,940	(0001) $\{10\bar{1}1\}$ $\{1\bar{1}00\}$
Титан	1,587	1,000	1,092	0,959	$\{1\bar{1}00\}$ (0001) $\{10\bar{1}1\}$

Параметр c представляет собой расстояние между первым и третьим слоями, а параметр a – межатомное расстояние в базисной плоскости в любом из трех плотно упакованных направлений $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Ясно, что с отклонением отношения c/a от идеального значения относительная плотность упаковки плоскостей изменяется. Рассмотрение процесса деформации гексагональных металлов показывает, что, хотя скольжение по базисной плоскости является наиболее общим, в ряде металлов часто наблюдается скольжение как по *призматическим* плоскостям $\{10\bar{1}0\}$, так и по *пирамидальным* плоскостям типа $\{10\bar{1}1\}$. На рис. 4.12 видно, что уменьшение отношения c/a приводит к возрастанию относительной атомной плотности в призматической и пирамидальной плоскостях, облегчая процесс скольжения по ним.

4.3.2. Фактор Шмидта

Если деформировать растяжением монокристаллы какого-нибудь металла, сильно различающиеся по ориентациям, то получаются существенно разные кривые напряжение–деформация. Напряжение течения, предел прочности на растяжение и максимальное удлинение характеризуются заметной анизотропией даже в случае кубических кристаллов, для которых некоторые физические свойства, например электросопротивление, изотропны. При растяжении кристаллов цинка напряжение течения в зависимости от ориентации оси растяжения может изменяться в 6 и более раз, а максимальное удлинение изменяется от нескольких процентов до нескольких сотен процентов. Хотя результаты испытаний на растяжение отражают присущие металлическим кристаллам изменения пластических свойств в зависимости от кристаллографического направления (см. П. 1.6.1.), при всех испытаниях имеет место сдвиговая деформация, и поэтому регистрируемое напряжение течения целесообразно пересчитывать на напряжения, действующие вдоль направления сдвига в плоскости скольжения.

На рис. 4.13 показан кристалл с площадью поперечного сечения A , к которому приложена растягивающая нагрузка F , создающая растягивающее напряжение $\sigma = F/A$; n – нормаль к плоскости скольжения, m – направление скольжения в плоскости скольжения,

а λ – угол между осью растяжения и направлением скольжения. Ось растяжения составляет угол χ с нормалью к плоскости скольжения, поэтому площадь скольжения равна $S = A/\cos \chi$. Отсюда напряжение растяжения в плоскости скольжения σ_n равно:

$$\sigma_n = \sigma \cos \chi, \quad (4.33)$$

а напряжение сдвига τ по плоскости скольжения, приведенное к направлению скольжения, составляет:

$$\tau = \sigma \cos \chi \cos \lambda, \quad (4.34)$$

где произведение $\cos \chi \cos \lambda$ называется *фактором Шмида*. Это выражение показывает, что при некоторых условиях сдвиговое напряжение τ равно нулю, а именно в тех случаях, когда ось растяжения перпендикулярна к плоскости скольжения, то есть $\lambda = 90^\circ$, или когда ось растяжения параллельна плоскости скольжения, то есть $\chi = 90^\circ$. Для этих двух предельных ориентировок деформация скольжением не должна иметь места. Максимальное сдвиговое напряжение получаем, когда фактор Шмида $\cos \chi \cos \lambda = 0,5$, что соответствует углам $\chi = \lambda = 45^\circ$. Отсюда $\tau_{\text{макс}} = 0,5 \sigma$.

Кристаллы данного металла начинают пластически деформироваться, когда сдвиговое напряжение в плоскости скольжения по направлению скольжения достигает определенной критической величины τ_0 . Это положение называют *законом критических сдвиговых напряжений* (КСН) или *законом Шмида*. КСН τ_0 очень чувствительно по отношению к структурным особенностям материала и прежде всего – к степени его чистоты. Так, при повышении чистоты монокристаллов серебра от 99,93 до 99,99 % КСН уменьшается от $\sim 1,5$ до 0,5 МПа, а при повышении чистоты монокристаллов кадмия от 99,99 до 99,999 % КСН уменьшается от $\sim 0,6$ до 0,15 МПа. КСН также очень сильно зависит от температуры измерения, особенно, если эта температура значительно ниже точки

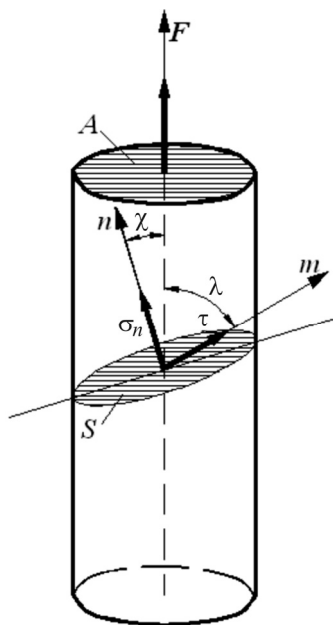


Рис. 4.13. Определение приведенного напряжения сдвига по системе скольжения

плавления. Так, у кристаллов магния при снижении температуры от 300 до 100 К τ_0 возрастает вдвое – от 0,8 до 1,6 МПа. С увеличением скорости деформации КСН также растет.

4.3.3. Необходимость введения дислокационных представлений

Рассмотрение механизма пластической деформации скольжением на атомном уровне приводит к необходимости введения дислокационных представлений. При этом оказывается, что элементарный акт скольжения развивается последовательно, а не одновременно по всей плоскости скольжения.

Если предположить, что два атомных ряда в плоскости скольжения смещаются относительно друг друга как жесткие системы, то это означает, что все атомы в каком-нибудь ряду двигаются одновременно и смещаются на одну и ту же величину x (рис. 4.14).

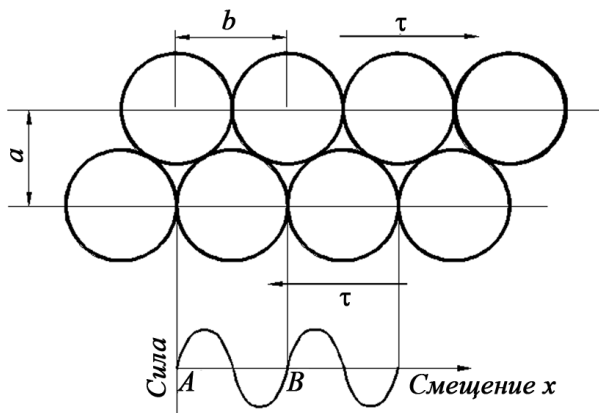


Рис. 4.14. Модель идеального кристалла

По такой схеме подсчитывают теоретическое сопротивление пластической деформации, принимая в первом приближении синусоидальный закон изменения силы (энергии). Тогда напряжение τ , вызывающее пластический сдвиг, будет периодической функцией от смещения x . В связи с закономерным расположением атомов в кристаллической решетке идентичная ситуация будет повторяться в процессе сдвига на расстояние b :

$$\tau = K \sin (2\pi x / b). \quad (4.35)$$

Для определения коэффициента K рассматривают начальную стадию пластического течения. Началу пластической деформации предшествует максимальная упругая деформация x^*/a ; для этого случая напряжение сдвига соответствует критическому значению τ^* :

$$\tau^* = G x^*/a, \quad (4.36)$$

где G – модуль сдвига, a – расстояние между смещаемыми атомными рядами, x^*/a – деформация сдвига.

В то же время для начального участка периодической кривой, отвечающего малым перемещениям $x \ll b$, напряжение равно:

$$\tau \approx K (2\pi x / b). \quad (4.37)$$

Тогда $K \approx Gb/2\pi a$, а напряжение

$$\tau = (Gb/2\pi a) \sin (2\pi x / b). \quad (4.38)$$

Максимальное значение τ , отвечающее напряжению, при котором решетка переводится в неустойчивое состояние, достигается при смещении $b/4$, откуда:

$$\tau_{\text{макс}} = Gb/2\pi a = \tau^*. \quad (4.39)$$

Можно принять, что $a \approx b$, так что теоретическое критическое напряжение сдвига τ^* приближенно равно $G/2\pi$. Для кристаллов меди $G = 45\,000$ МПа; таким образом, теоретическое значение τ^* составляет 7200 МПа по сравнению со значением 1 МПа для реальных кристаллов. Отсюда ясно, что теоретическое значение прочности на несколько порядков величины больше наблюдаемого значения.

Следовательно, использованная при оценке τ^* простая модель не соответствует поведению реальных кристаллов, которые в действительности должны содержать дефекты, уменьшающие механическую прочность. В 1934 г. Поляни, Орован и Тейлор независимо друг от друга ввели представление о дислокациях в кристаллическом твердом теле. Дислокация является линейным дефектом, нарушающим непрерывность смещения между двумя частями кристалла, из которых одна претерпела сдвиг, а другая нет (см. п. 2.2.1.). Таким образом, деформация осуществляется после-

довательным прохождением дислокаций по плоскости скольжения, а не путем одновременного однородного сдвига по всему кристаллу.

4.3.4. Начало пластической деформации

Физический смысл предела пропорциональности любого материала очевиден. $\sigma_{\text{пл}}$ для моно- и поликристалла, гомогенного металла и гетерофазного сплава – это всегда максимальное напряжение, до которого при растяжении соблюдается закон Гука и макропластическая деформация не наблюдается. В отдельных зернах поликристаллического образца при их благоприятной ориентации и наличии концентраторов напряжений пластическая деформация может начаться до достижения $\sigma_{\text{пл}}$, однако, она не приводит к заметному удлинению всего образца, пока деформацией не окажется охваченным большинство зерен.

Предел упругости $\sigma_{0,05}$ соответствует начальным стадиям макроудлинения образца. Для благоприятно ориентированного монокристалла он должен быть близок к критическому скалывающему напряжению. При разных кристаллографических ориентациях монокристалла предел упругости различен. У достаточно мелкозернистого поликристалла в отсутствие текстуры предел упругости изотропен, то есть не зависит от направления растяжения.

Природа условного предела текучести поликристалла в принципе аналогична природе предела упругости. Но именно предел текучести является наиболее распространенной и важной характеристикой сопротивления материалов малым пластическим деформациям. Плавный переход от упругой к пластической деформации без зуба и площадки текучести наблюдается при растяжении таких металлов, в которых перед началом испытания имеется достаточно большое количество подвижных, незакрепленных дислокаций. Напряжение, необходимое для начала пластической деформации этих материалов, оцениваемое через условный предел текучести, определяется силами сопротивления движению дислокаций внутри зерен, легкостью передачи деформации через их границы и размером зерен.

4.3.5. Повороты кристаллической решетки в результате пластической деформации скольжением

Одно из основных положений теории пластической деформации состоит в том, что кристаллографическое скольжение с необходимостью сопряжено с поворотом кристаллической решетки зерна, в пределах которого это скольжение происходит. Согласно простейшей общепринятой модели (рис. 4.15), сжатие вызывает такой поворот решетки монокристалла, при котором нормаль к плоскости скольжения приближается к направлению сжатия, а растяжение – такой поворот, при котором направление скольжения приближается к направлению растяжения.

Удобнее всего рассматривать эту схему на стереографической проекции (рис. 4.15,б,з), где, в отличие от реальной ситуации, неподвижными остаются кристаллографические плоскости и оси кристалла, а ось сжатия или растяжения перемещается относительно них. В показанном на рис. 4.15,а случае в ГЦК кристалле активизирована одна из систем скольжения $\{111\} \langle 011 \rangle$, для которой при данном исходном положении оси сжатия фактор Шмида максимален, и тогда ось сжатия поворачивается в сторону нормали к действующей плоскости скольжения $\{111\}$, что показывает соответствующая направленная стрелка, параллельная меридиану стереографической проекции. Аналогичным образом на рис. 4.15,б стрелка изоб-

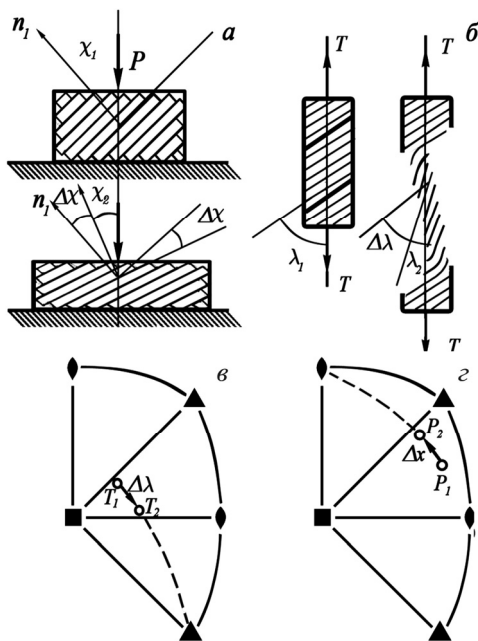


Рис. 4.15. Принцип переориентации кристаллической решетки монокристалла при одноосном сжатии (а, в) и одноосном растяжении (б, з)

ражает поворот оси растяжения в сторону направления скольжения $\langle 011 \rangle$ действующей системы.

Однако, тот факт, что оси сжатия и растяжения на начальном этапе пластической деформации поворачиваются в сторону нормали к плоскости скольжения и направления скольжения, соответственно, отнюдь не означает, что при достаточно длительной деформации они их достигнут. Обычно при рассмотрении поворотов решетки в деформируемом монокристалле считают, что действует система скольжения с максимальным фактором Шмида или, по крайней мере, что именно эта система оказывает определяющее влияние на переориентацию монокристалла. Если первоначально скольжение активизируется в системе с максимальным сдвиговым напряжением, то затем, по мере поворота решетки и сопутствующего увеличения сдвиговых напряжений в других системах того же типа, происходит также и их активизация. Причем, в случае действия двух и более систем направление результирующего поворота решетки зерна находится геометрическим суммированием поворотов, обусловленных каждой из систем. В конечном итоге зерно достигает ориентации, при которой повороты решетки, вызываемые действием каждой из систем скольжения, взаимно компенсируются, что и обуславливает устойчивость этой окончательной ориентации.

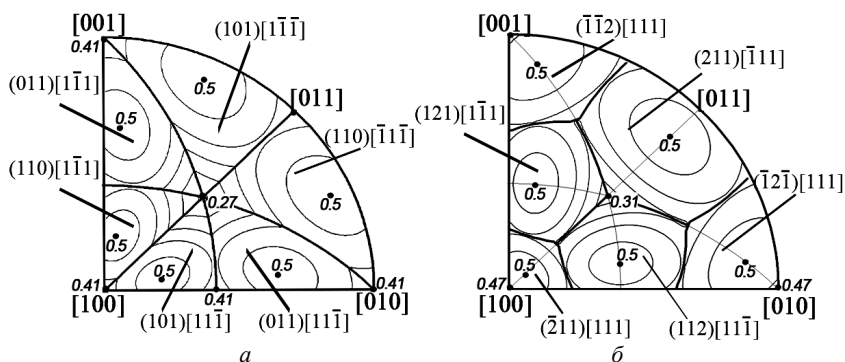


Рис. 4.16. Распределение фактора Шмида на стереографической проекции при действии систем скольжения $\{011\}\langle 111 \rangle$ (а) и $\{112\}\langle 111 \rangle$ (б)

Чтобы иметь возможность определять конкретные системы скольжения того или иного типа, активизируемые в рассматриваем-

мом монокристалле при данной ориентации оси нагружения, необходимо знать, как изменяется фактор Шмида в системе с максимальным фактором Шмида в зависимости от ориентации оси нагружения. Для этого рассчитываются диаграммы фактора Шмида для систем скольжения разных типов (рис. 4.16). На такой диаграмме каждой точке стереографической проекции приписывается число, равное величине фактора Шмида в системе с максимальным фактором Шмида в том случае, когда ориентация оси нагружения совпадает с этой точкой. Если ось нагружения находится в точке, отстоящей на равные угловые расстояния $\chi = \lambda = 45^\circ$ от нормали к плоскости скольжения и от направления скольжения какой-то системы, то в этой точке величина фактора Шмида максимальна и равна 0,5. Во всех соседних точках стереографической проекции фактор Шмида для той же системы скольжения оказывается ниже.

По мере удаления от этой точки фактор Шмида понижается до тех пор, пока не сравнивается с фактором Шмида для другой системы скольжения того же типа. Тогда вся стереографическая проекция кристалла оказывается поделенной на такие области, что ориентация оси нагружения в пределах каждой из них сопряжена с возникновением максимальных сдвиговых напряжений в одной и той же системе скольжения.

В случаях действия систем скольжения $\{111\}\langle 011 \rangle$ в ГЦК металлах и $\{011\}\langle 111 \rangle$ в ОЦК металлах областями преимущественной активизации отдельных систем скольжения указанных типов оказываются элементарные стереографические треугольники, из которых составлена вся стереографическая проекция (рис. 4.17,а). Угловые точки этих треугольников $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 011 \rangle$ отвечают минимумам фактора Шмида со значениями 0,408, 0,272 и 0,408, соответственно. При действии в ОЦК металлах систем скольжения $\{112\}\langle 111 \rangle$ границы между областями преимущественной активизации различных систем лишь частично совпадают с границами элементарных стереографических треугольников (рис. 4.17,б). В пределах каждого треугольника существуют по две области, которым отвечает активизация разных систем $\{112\}\langle 111 \rangle$, причем, этим же системам отвечают точно такие же области в соседних треугольниках. В этом случае максимумы фактора Шмида располагаются на границах каждого треугольника, а угловым точкам

треугольника отвечают минимумы фактора Шмида со значениями 0,471, 0,314 и 0,471.

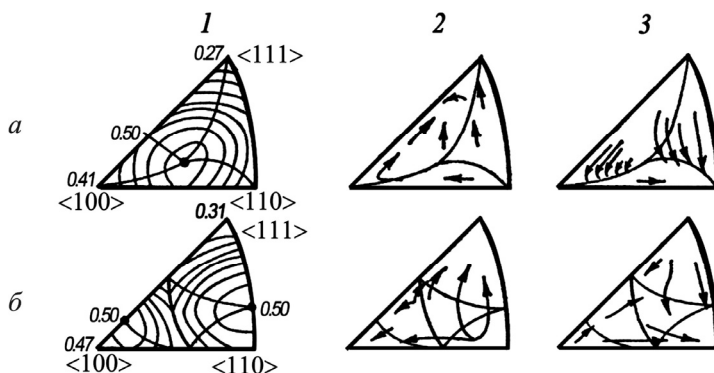


Рис. 4.17. Распределение фактора Шмида в пределах стереографического треугольника (1) и переориентация осей сжатия (2) и растяжения (3) при действии систем скольжения $\{011\}\langle 111 \rangle$ (а), $\{112\}\langle 111 \rangle$ (б)

На рис. 4.17, б, в для случаев действия систем скольжения $\{111\}\langle 011 \rangle$ и $\{011\}\langle 111 \rangle$ показаны траектории осей сжатия и растяжения при разных исходных ориентациях этих осей. При этом, ось сжатия в ГЦК кристаллах ведет себя так же, как ось растяжения в ОЦК кристаллах, и наоборот – ось растяжения в ГЦК кристаллах ведет себя так же, как ось сжатия в ОЦК кристаллах. Пока ось нагружения находится в пределах элементарного стереографического треугольника, имеет место моноскольжение, т.е. скольжение происходит по единственной системе. По мере того, как ось нагружения приближается к границе треугольника, фактор Шмида в ней постепенно снижается при одновременном увеличении фактора Шмида для системы, являющейся преимущественной в соседнем треугольнике. Когда ось нагружения выходит на границу треугольника, эта вторая система скольжения также включается в процесс деформации, в результате чего траектория оси нагружения изменяет свое направление, и в результате геометрического сложения двух поворотов ось нагружения движется теперь вдоль границы треугольника.

При растяжении ГЦК кристалла и при сжатии ОЦК кристалла конечное устойчивое положение осей нагружения совпадает с осью $\langle 112 \rangle$, располагающейся на угловом расстоянии 35° от оси $\langle 001 \rangle$ и

на угловом расстоянии 20° от оси $\langle 111 \rangle$ (рис. 4.18,а). Именно через проекцию оси $\langle 112 \rangle$ проходит меридиан, соединяющий проекции направлений скольжения $\langle 011 \rangle$ двух одновременно действующих систем, так что повороты оси нагружения, обусловленные каждой из этих систем, направлены в противоположные стороны и взаимно компенсируются. При растяжении ОЦК кристалла конечное устойчивое положение оси растяжения оказывается в углу

треугольника и совпадает с осью $\langle 011 \rangle$ (рис. 4.18,б). Устойчивость такой ориентации оси растяжения обусловлена одновременным, взаимно сбалансированным действием четырех систем скольжения, каждая из которых является преимущественной в пределах одного из треугольников, имеющих общую ось $\langle 011 \rangle$. То же касается и конечной устойчивой ориентации оси сжатия в ГЦК кристаллах.

Траектории осей сжатия и растяжения в ОЦК кристаллах для случая действия систем скольжения $\{112\}\langle 111 \rangle$ показаны на рис. 4.16. Конечная ориентация оси растяжения, как и в случае действия систем $\{011\}\langle 111 \rangle$, совпадает с осью $\langle 011 \rangle$ с той разницей, что устойчивость этой ориентации обеспечивается одновременным действием двух взаимно симметричных систем скольжения, а не четырех. Что касается конечной ориентации оси сжатия, то ситуация существенно сложнее, чем в случае действия систем $\{011\}\langle 111 \rangle$: в зависимости от исходной ориентации оси сжатия, ее траектория направлена или к оси $\langle 001 \rangle$, или к оси $\langle 111 \rangle$. При этом, устойчивость оси сжатия $\langle 001 \rangle$ обеспечивается одновременным действием четырех систем сколь-

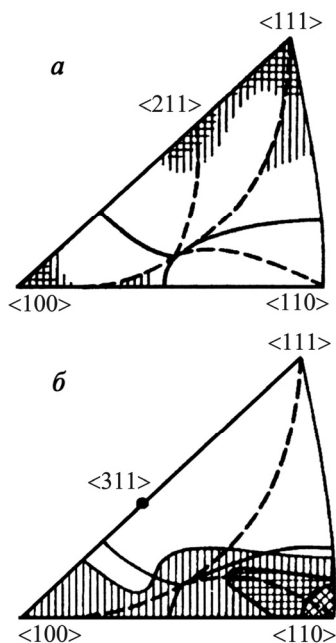


Рис. 4.18. Теоретическое распределение осей сжатия (а) и растяжения (б) в пространстве кристаллографических нормалей, прогнозируемое для случая одноосной пластической деформации металла с ОЦК решеткой посредством действия систем скольжения $\{011\}\langle 111 \rangle$

жения, а устойчивость оси сжатия $\langle 111 \rangle$ – действием трех систем скольжения $\{112\}\langle 111 \rangle$.

4.3.6. Взаимосвязь величин сдвиговой деформации и поворота решетки

Между величиной сдвиговой деформации и поворотом решетки существует взаимосвязь, которая рассматривается на примере растягиваемого монокристалла. *Сдвиговая деформация* определяется как относительное смещение двух ближайших соседних плоскостей скольжения. В процессе скольжения происходит изменение геометрии образца, в результате которого кристалл, первоначально круглый в поперечном сечении, становится по мере удлинения овальным. Это приводит к повороту направления скольжения в сторону оси растяжения, как схематически показано на рис. 4.19, где положение решетки сохраняется постоянным, а ось кристалла смещается, тогда как в действительности дело обстоит наоборот.

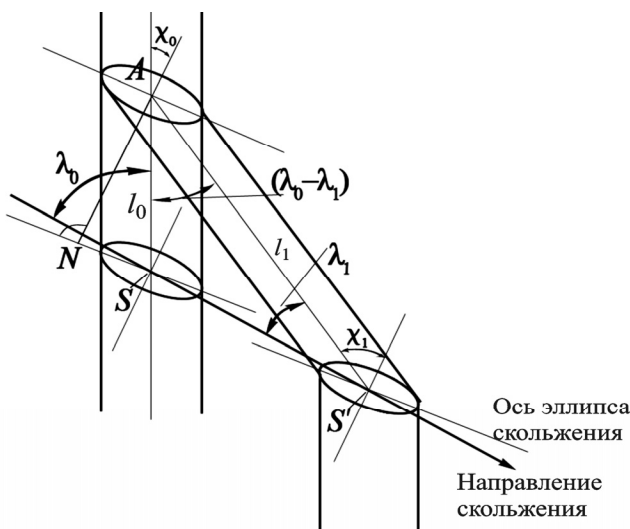


Рис. 4.19. Определение сдвиговой деформации

Здесь используются следующие обозначения: l_0 и l_1 – длина кристалла до и после деформации; λ_0 и λ_1 – углы между направлением

скольжения и осью растяжения до и после деформации; χ_0 и χ_1 – углы между нормалью к плоскости скольжения и осью растяжения до и после деформации; AN – перпендикуляр, опущенный из точки A на плоскость скольжения; γ – сдвиговая деформация, равная отношению смещения SS' к расстоянию AN между соседними плоскостями скольжения.

Из треугольника ASS' имеем:

$$l_0 \sin \lambda_0 = l_1 \sin \lambda_1, \quad (4.40)$$

$$SS'/l_1 = \sin(\lambda_0 - \lambda_1)/\sin \lambda_0. \quad (4.41)$$

Из треугольников ASN и $AS'N$ имеем:

$$AN = l_0 \cos \chi_0 = l_1 \cos \chi_1. \quad (4.42)$$

Тогда для сдвиговой деформации γ можно получить следующие конечные выражения:

$$\gamma = SS'/AN = (\cos \lambda_1 / \cos \chi_1) - (\cos \lambda_0 / \cos \chi_0). \quad (4.43)$$

Таким образом, величина сдвиговой деформации может быть определена, если известны начальная и конечная ориентации элементов скольжения. И обратно – конечную ориентацию кристалла (точнее – ориентацию плоскости скольжения) можно определить, зная его начальную ориентацию и величину сдвиговой деформации.

Иногда кривые напряжение-деформация для монокристаллов строят в координатах «приведенное напряжение сдвига τ » – «приведенная сдвиговая деформация γ », поскольку при этом заметно уменьшаются различия кривых для кристаллов разных исходных ориентаций вследствие изменения их начального участка. Однако, зависимость вида кривой от траектории переориентации кристалла на последующих стадиях деформации все равно сохраняется.

4.3.7. Стадии деформационного упрочнения и этапы переориентации

В качестве примера на рис. 4.20 представлена усредненная кривая напряжение-деформация для монокристалла чистого металла с ГЦК решеткой, обнаруживающая существование трех четко выраженных стадий *деформационного упрочнения*, где под упрочнением

подразумевается увеличение напряжения сдвига τ с ростом деформации γ . Первая стадия, или стадия легкого скольжения, представляет собой участок с малой скоростью линейного упрочнения. Вторая стадия также характеризуется линейным упрочнением, но с большей скоростью, чем на первой стадии. Третья стадия отвечает уменьшению скорости упрочнения и в ряде случаев приближается к параболической кривой упрочнения.



Рис. 4.20. Типичная кривая напряжение – деформация кристалла чистого металла с ГЦК решеткой

Показано, что на основе дислокационных моделей поведение деформируемых металлических кристаллов невозможно описать единой кривой напряжение-деформация и что варьирование относительных долей трех стадий упрочнения может быть объяснено только при учете особенностей траектории переориентации деформируемого монокристалла, зависящей от его исходной ориентации. В частности, в случае растяжения ГЦК монокристалла рассмотренные ранее траектории его переориентации (рис. 4.16) можно разбить на три участка:

- 1) расположенный внутри элементарного стереографического треугольника и характеризующийся действием моноскольжения;

2) расположенный вдоль границы треугольника и характеризующийся одновременным действием двух систем скольжения $111\}\langle 011\rangle$;

3) локализованный вблизи угла треугольника $\langle 011\rangle$ и характеризующийся взаимно сбалансированным действием четырех систем скольжения $\{111\}\langle 011\rangle$.

Каждому из этих участков соответствуют свои преобладающие дислокационные механизмы деформации, определяемые особенностями взаимодействия дислокаций, движущихся в одной, двух или четырех системах скольжения. Следовательно, закономерности деформационного упрочнения на каждом последовательном участке кривой напряжение-деформация предопределяются условиями деформации, контролируемые текущей ориентацией монокристалла.

4.3.8. Теории дислокационного упрочнения

Малые величины напряжения начала пластического течения металлических кристаллов определяются, очевидно, начальной легкостью перемещения дислокаций. Тогда последующее упрочнение происходит вследствие затруднения движения дислокаций через кристалл, и для продолжения деформации требуется увеличение приложенного напряжения. Основными факторами, препятствующими движению дислокаций, помимо сил Пайерлса-Набарро являются следующие: (1) другие дислокации; (2) границы зерен и субзерен; (3) атомы растворенных веществ; (4) частицы второй фазы; (5) поверхностные пленки. Однако, в монокристаллах чистых металлов наиболее важными препятствиями для движущихся дислокаций являются другие дислокации, и этот фактор рассматривается в первую очередь.

Первые модели дислокационного упрочнения исходили из того, что многие движущиеся дислокации не достигают поверхности деформируемого монокристалла, а, упруго взаимодействуя с другими дислокациями, закрепляются внутри монокристалла, образуя сетку. Такой процесс непрерывно развивается по мере продолжения деформации, и концентрация дислокаций постепенно увеличивается, а напряжение, необходимое для продвижения последующих дислокаций, возрастает.

Что касается напряжения начала течения, то оно определяется не только взаимодействием друг с другом первых дислокаций, возникших на выбранной системе скольжения, но и их взаимодействием с дислокациями, существовавшими первоначально в отожденном металле. Эти случайно распределенные дислокации называют дислокациями «леса» и многие из них пересекают первичные плоскости скольжения. Сдвиговая деформация γ выражается через количество дислокаций N в единице объема, имеющих вектор Бюргера b и охватывающих площадь A в плоскости скольжения:

$$\gamma = bAN. \quad (4.44)$$

Препятствия на пути дислокаций преодолеваются повышением либо приложенных напряжений, либо тепловой энергии. Поэтому энергия активации процесса U зависит от приложенного напряжения сдвига τ . Тогда скорость деформации выражается в виде:

$$\dot{\gamma} = bANv_0 \exp[-U(\tau)/kT], \quad (4.45)$$

где v_0 – частотный множитель, определяемый природой препятствий, а k – постоянная Больцмана. Решив это уравнение относительно τ , получим выражение, связывающее τ с T и $\dot{\gamma}$. Величина τ состоит из двух компонент τ_G и τ_S , где τ_G обусловлена взаимодействием параллельных дислокаций на первичной плоскости скольжения, а τ_S – взаимодействием скользящих дислокаций с дислокациями «леса», пересекающими плоскость скольжения. В отожденном металле расстояние между параллельными дислокациями в первичной плоскости скольжения близко к 10^{-4} см, что на несколько порядков величины превышает амплитуду тепловых флуктуаций атомов, вследствие чего эти флуктуации не могут существенно облегчить действие приложенных напряжений и компонента τ_G не зависит от температуры. Компонента τ_S , напротив, весьма температурночувствительна, так как термическая активация помогает перемещению ступенек, образующихся на скользящих дислокациях при их пересечении с дислокациями «леса».

Окончательно имеем:

$$\tau(T) = \tau_G + \tau_S = \tau_G + [U_0 - kT \ln(NAbv_0/\dot{\gamma})]/\Omega, \quad (4.46)$$

где U_0 определяется выражением $U = U_0 - v\tau_S$ в предположении, что между энергией активации U и температурно-зависимой компонентой сдвигового напряжения τ_S существует линейная зависи-

мость, а Ω – активационный объем. При высоких температурах член τ_S исчезает, поскольку термическая активация вызывает движение первичных скользящих дислокаций через «лес», не требуя приложения напряжений в качестве дополнительного фактора. Однако, член τ_G с изменением температуры остается неизменным. Поэтому напряжение течения чистого монокристалла быстро уменьшается с повышением температуры при ее низких значениях, но остается постоянным при высоких температурах (рис. 4.21).

Первую стадию упрочнения связывают с дальнедействующим взаимодействием достаточно далеко отстоящих друг от друга дислокационных петель в первичной системе скольжения. Предполагается, что на единицу объема имеется $N_{\text{ист}}$ источников дислокаций, каждый из которых выпускает n дислокационных петель при достижении напряжения τ . Каждая петля перемещается на большое расстояние L через кристалл, тогда как расстояние d между этими петлями в плоскостях, пересекающих первичные плоскости скольжения, значительно меньше, чем L . Возрастание напряжения $\delta\tau$ происходит в результате увеличения числа петель на δn , что приводит к увеличению деформации на величину $\delta\gamma$, которая выражается в виде:

$$\delta\gamma = bN_{\text{ист}}L^2\delta n. \quad (4.47)$$

Поскольку на каждый дислокационный источник приходится объем dL^2 , число источников в единице объема $N_{\text{ист}} = 1/dL^2$. Тогда

$$\delta\gamma = b\delta n/d. \quad (4.48)$$

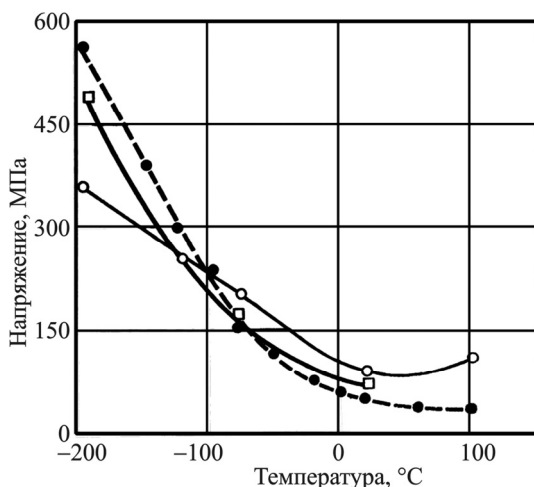


Рис. 4.21. Температурная зависимость напряжений течения кристаллов чистого железа трёх групп

Образование δn новых дислокационных петель вызывает также увеличение обратного напряжения τ_B , действующего на дислокационные источники, на величину:

$$\delta\tau_B = Gb \delta n / 2\pi L. \quad (4.49)$$

Когда обратное напряжение $\delta\tau_B$ становится равным возрастанию напряжения $\delta\tau$, дальнейшая генерация петель прекращается. Для первой стадии упрочнения получаем:

$$\theta_I = \delta\tau / \delta\gamma = (G / 2\pi)(d/L), \quad (4.50)$$

откуда при подстановке типичных значений для d и L (например, $d = 50$ нм, $L = 50$ мкм) получаем коэффициент упрочнения θ_I порядка $10^{-4} G$, что близко к измеряемым значениям.

Наиболее значительная доля упрочнения в ГЦК металлах приходится на вторую стадию, для которой коэффициент упрочнения θ_{II} приближается к величине $3 \cdot 10^{-3} G$. Существует несколько дислокационных теорий деформационного упрочнения монокристаллов на второй стадии, которые различаются точкой зрения относительно главного фактора, препятствующего скольжению дислокаций в первичной плоскости и ответственного за укорочение линий скольжения. В качестве такого фактора фигурируют сидячие дислокации Ломер-Коттрелла, плоские дислокационные скопления у барьеров, ступеньки на дислокациях. Успешно объясняет характерные черты второй стадии упрочнения ГЦК металлов *модель Мотта*, согласно которой на дислокационных источниках в первичных системах скольжения под влиянием дислокаций, находящихся во вторичных системах, возникают ступеньки, блокирующие эти источники. Для разблокировки дислокационного источника со ступеньками необходимо напряжение τ , определяемое выражением:

$$\tau = \alpha G b m_v, \quad (4.51)$$

где α – постоянная, величина которой определяется тем, что $\alpha G b^3$ – энергия образования вакансии (для большинства металлов $\alpha \approx 0,2$), m_v – число вакансионных ступенек на единицу длины дислокации.

Если при приросте деформации $d\gamma$ появляется dn дислокационных петель, выпускаемых из источников со средним радиусом кривизны каждого R , то

$$d\gamma = b \pi R^2 dn. \quad (4.52)$$

Скольжение по вторичным плоскостям происходит в g раз чаще, чем по первичной плоскости; тогда, если m – число ступенек на единицу длины, то имеем:

$$dm = g \pi R^2 dn. \quad (4.53)$$

Но из числа ступенек dm лишь малая часть dm_v представляет собой вакансионные ступеньки, то есть

$$dm_v = f dm. \quad (4.54)$$

Тогда из приведенных выше соотношений получаем:

$$d\tau = \alpha G b (fg) \pi R^2 dn. \quad (4.55)$$

$$\theta_{II} = d\tau/d\gamma = \alpha G (fg). \quad (4.56)$$

Приняв $\theta_{II} = 3 \cdot 10^{-3} G$, $\alpha = 0,2$, $f = 0,05$, получим $g = 0,3$, что согласуется с имеющимися оценками, свидетельствуя о приемлемости модели Мотта.

Главными особенностями третьей стадии упрочнения являются уменьшение скорости упрочнения и тенденция к снижению напряжения наступления этой стадии с повышением температуры. Барьеры, возникшие на второй стадии упрочнения, на третьей стадии разрушаются. Если принята общая картина образования барьеров Ломера-Коттрелла на второй стадии, то третья стадия наступает тогда, когда влияние барьеров преодолевается одним из двух следующих способов:

1) разрушение барьеров путем рекомбинации частичных дислокаций, составляющих сидячую дислокацию Ломер–Коттрелла, по одному из нескольких возможных механизмов;

2) обход барьеров путем поперечного скольжения по плоскостям, имеющим общее направление сдвига с первичной плоскостью скольжения.

Согласно модели Зегера, вторая возможность является более предпочтительной. Поскольку наступление третьей стадии характеризуется появлением грубых полос скольжения с частым поперечным скольжением, степень развития этого явления зависит от величины энергии дефекта упаковки данного металла. Металлы с относительно малой энергией дефекта упаковки для поперечного скольжения требуют высокой энергии активации, так как прежде, чем может произойти локальный акт поперечного скольжения, широкий дефект упаковки между частичными дислокациями должен

сжаться, образуя отрезок нерастянутой дислокации. С другой стороны, в металле с большой энергией дефекта упаковки при комнатной температуре деформации третья стадия упрочнения появляется очень рано, поскольку дислокации не растянуты, вследствие чего поперечное скольжение может происходить при значительно меньшем приложенном напряжении.

По Зегеру, напряжение сдвига τ , необходимого для слияния частичных дислокаций в лидирующей дислокации скопления:

$$\tau \approx [G/3\pi - 2\gamma/b]/n, \quad (4.57)$$

где γ – энергия дефекта упаковки, n – число дислокаций в скоплении. Напряжение τ соответствует напряжению начала третьей стадии τ_{III} при температуре, достаточно низкой для исключения термической активации. При подстановке в это выражение значений τ_{III} , измеренных для Pb и Al при 4 К, а также приближенных значений G и ξ , получают число дислокаций в скоплении $n \approx 25$, близкое к предсказываемому теоретической моделью Зегера для предшествующей стадии упрочнения. Подобные совпадения являются обычно основанием для признания успешности той или иной теоретической модели.

Большинство существующих дислокационных теорий деформационного упрочнения относятся к ГЦК металлам. При рассмотрении упрочнения металлов с ГПУ структурой обычно рассуждают по аналогии, отмечая определенные моменты, общие для металлов этих двух типов. Однако, учитывая многообразие возможных систем скольжения, действующих в гексагональных металлах, следует признать, что реальные условия функционирования дислокационных механизмов в ГПУ металлов намного сложнее, чем в ГЦК металлах.

4.3.9. Текстуры деформации и текстурное упрочнение

Наряду с дислокационным упрочнением, значительное влияние на деформационное поведение металлических монокристаллов оказывает так называемое *текстурное упрочнение*, под которым понимается эффект, являющийся следствием закономерной переориентации монокристаллов, а также зерен поликристалла в процессе деформации и развития в деформируемом образце *кристаллографической текстуры*. О существовании в образце текстуры говорят,

если ориентации его составных частей (в случае поликристалла – его зерен) образуют непрерывное распределение, характеризующееся наличием максимумов и минимумов, т.е. наличием одной или нескольких преимущественных ориентаций. При рассмотрении процессов пластической деформации и текстурообразования возникают существенные терминологические трудности, преодолеть которые можно лишь при учете особенностей эволюции структуры деформируемых моно- и поликристаллов.

Монокристаллом называют фрагмент кристаллического тела, характеризующийся определенной ориентацией кристаллической решетки, или точнее – незначительной взаимной разориентацией составных частей. Обычно эта разориентация не превышает нескольких градусов. На стереографической проекции совершенному монокристаллу должна отвечать точка, а любому реальному монокристаллу – пятно с угловой шириной до нескольких градусов. То же относится и к отдельным зернам отожженного поликристалла, которые, характеризуясь плотностью дислокаций не менее 10^{11} м^{-2} , организованным в некоторую субструктуру, также имеют внутреннюю разориентацию. Называя *зерном* область поликристалла, отделенную от соседних областей высокоугловыми границами, мы тем самым признаем, что в пределах зерна присутствуют только малоугловые границы и что внутренняя разориентация зерна относительно мала.

Пластическая деформация, осуществляющаяся при участии кристаллографического скольжения, сопряжена с закономерными поворотами кристаллической решетки деформируемых монокристаллов (или зерен поликристалла), и в пределах любого монокристалла (или зерна) в силу естественных физических причин эти повороты обычно не являются однородными. Такой однородности препятствует наличие внешних поверхностей, границ зерен и субзерен, статистически распределенных элементов субструктуры. Поэтому при пластической деформации углы поворота решетки в пределах отдельных участков монокристалла (или зерна) будут неизбежно различаться, пусть даже незначительно. В результате внутренняя разориентация монокристаллов (зерен) в процессе деформации будет усиливаться.

В общем случае деформированному монокристаллу (или зерну) на стереографической проекции может отвечать область с угловой

протяженностью в десятки градусов. Такая разориентация может возникнуть в результате формирования самых разных дислокационных структур – от «леса» дислокаций, ответственного за непрерывный изгиб кристаллической решетки, до последовательности малоугловых границ, ответственных за ступенчатое изменение ориентации при переходе от одного участка исходного монокристалла к соседнему.

Таким образом, достаточно сильно деформированный монокристалл уже не может считаться монокристаллом, как и зерно в достаточно сильно деформированном поликристалле перестает соответствовать определению зерна из-за возрастающей внутренней разориентации. В то же время правомерно говорить о текстуре деформированного монокристалла, как о совокупности ориентаций его отдельных частей. Определенный размер зерен может быть указан применительно к отождествленному поликристаллу, но, если этот поликристалл претерпел более или менее значительную деформацию (например, прокаткой) и первоначально равноосные зерна приобрели форму пластин, указать размер этих пластин в качестве размера зерен, как областей с определенной кристаллографической ориентацией, было бы уже неверно.

Рассмотренные выше принципы поворотов кристаллической решетки, сопряженных с действием систем скольжения, позволяют успешно прогнозировать кристаллографические текстуры, формирующиеся во всех реальных металлических материалах в результате той или иной деформационной обработки, а также изменение текстуры образца в результате механических испытаний. В контексте данной главы нам необходимо обратить основное внимание на то обстоятельство, что указанные простейшие закономерности поворота нормали к плоскости скольжения и направления скольжения по отношению к осям сжатия и растяжения с однозначностью влекут за собой образование в материале вполне определенных текстур деформации.

Представленные на рис. 4.17 траектории переориентации осей сжатия и растяжения соответствуют различным начальным ориентациям этих осей, но сходятся к одной или двум конечным ориентациям. Если мы рассматриваем деформацию поликристалла, то его разным, взаимно разориентированным исходным зернам отвечают разные исходные ориентации осей сжатия или растяжения.

Поэтому в поликристалле, содержащем первоначально зерна всех возможных ориентаций, при деформации будет реализован весь спектр возможных траекторий переориентации. Следует отметить, что это справедливо лишь в первом приближении, то есть только в той мере, в которой допустимо рассматривать деформацию поликристалла, как деформацию взаимно независимых зерен (более детально возможные подходы к этому вопросу рассматриваются в следующем разделе). Чем менее оправдан такой подход при данных условиях деформации, тем более размытой окажется конечная текстура, но ее главные компоненты во всех случаях будут одними и теми же.

Каждая деформационная схема имеет свою конечную устойчивую текстуру, неизменность которой при дальнейшей деформации обусловлена взаимно сбалансированным действием нескольких систем скольжения, так что повороты решетки, связанные с действием каждой из систем, компенсируют друг друга в результате геометрического суммирования. Подразумевается, что устойчивая текстура, являющаяся совокупностью устойчивых ориентаций, не изменяется в ходе последующей деформации, если неизменной остается деформационная схема, то есть при сохранении одной и той же ориентации внешних усилий по отношению к деформируемому материалу.

Однако, понятие *устойчивой ориентации* включает также следующий важный момент: если в процессе деформации из-за нарушения равновесия в действии взаимно симметричных систем скольжения зерно отклонилось от достигнутой устойчивой ориентации, то рано или поздно это равновесие восстанавливается и зерно возвращается к устойчивой ориентации. Механизм восстановления устойчивой ориентации основан на том, что все устойчивые ориентации соответствуют минимумам распределения фактора Шмида и любое отклонение оси сжатия или растяжения от устойчивой ориентации сопряжено с повышением фактора Шмида в одной из первоначально взаимно уравновешенных систем скольжения и с его понижением в других системах.

Это хорошо видно на примере отклонения оси растяжения ОЦК монокристалла от ее устойчивого положения в вершине $\langle 011 \rangle$ элементарного стереографического треугольника в случае действия систем скольжения $\{011\}\langle 111 \rangle$ (рис. 4.17). Если в пределах неко-

торого микрообъема действие одной из четырех взаимно симметричных систем скольжения затормозилось вследствие возникновения какого-то локального препятствия на пути движущихся дислокаций, то действующие по-прежнему три другие системы скольжения приведут к отклонению оси растяжения внутрь одного из соседних стереографических треугольников. При таком отклонении фактор Шмида в заторможенной системе будет увеличиваться в силу особенностей его распределения до тех пор, пока пропорциональное фактору Шмида сдвиговое напряжение не окажется достаточным для преодоления возникшего препятствия, после чего ось растяжения начнет возвращаться к ориентации $\langle 011 \rangle$. Очевидно, что в каждом зерне деформируемого образца такой цикл повторяется многократно, и сохранение осью растяжения устойчивой ориентации оказывается результатом усреднения ситуации по времени, тогда как в действительности ось растяжения непрерывно колеблется вокруг устойчивой ориентации.

В свете изложенного выше *текстурное упрочнение* проявляется двояко: 1) как результат уменьшения фактора Шмида в действующих системах скольжения по мере формирования конечной текстуры деформации; 2) как результат постепенного дробления зерен, деформируемых в устойчивых ориентациях. Рассмотрим эти аспекты более детально.

1. По мере переориентации оси нагружения сдвиговое напряжение в действующей системе (или системах) скольжения непрерывно изменяется в соответствии с изменением фактора Шмида, распределение которого рассчитывается для случаев действия разных систем скольжения (рис. 4.16). На стадии моноскольжения в зависимости от начальной ориентации оси нагружения, начальному отрезку траектории этой оси может отвечать как снижение, так и повышение фактора Шмида, сменяющееся затем его снижением. Повышение фактора Шмида приводит к повышению сдвиговых напряжений в соответствующих зернах, воспринимаемому как деформационное разупрочнение, тогда как понижение фактора Шмида из-за поворота систем скольжения может быть скомпенсировано только повышением нагрузки и воспринимается как деформационное упрочнение.

Между тем, этот эффект не связан с происходящим параллельно изменением субструктуры деформируемого образца, а обусловлен

только поворотом решетки зерен на их пути к устойчивой ориентации. Величину текстурного упрочнения, связанного с уменьшением фактора Шмида в действующих системах скольжения, можно оценить по разнице между значениями фактора Шмида для исходной и конечной ориентаций оси нагружения.

2. Второй аспект текстурного упрочнения связан с тем, что при развитии деформационной текстуры каждое зерно с той или иной ориентацией трансформируется в конгломерат новых взаимно разориентированных (суб)структурных элементов, совокупная ориентация которых изображается на стереографической проекции распределением с существенной угловой протяженностью. Таким образом, в пределах каждого зерна возникают новые дополнительные (суб)границы, тормозящие движение дислокаций и увеличивающие напряжение течения в соответствии с правилом Холла-Петча (см. следующий раздел).

Дробление структуры и возникновение новых границ являются следствием естественной неизбежной неоднородности протекания процессов пластической деформации. Стоит в пределах какой-то микрообласти зерна затормозиться скольжению в одной из систем из-за необходимости преодолеть то или иное локальное препятствие, как сразу же возникает разориентация между областью с заторможенным и незаторможенным скольжением. После преодоления препятствия эта разориентация полностью не устраняется, поскольку границы области торможения скольжения и области его повторной активизации не могут совпадать просто по чисто физическим причинам. Переход скольжения из одной области зерна в соседнюю, несколько отличающуюся по ориентации, сопряжен с соответствующим поворотом систем скольжения, что требует дополнительных энергетических затрат, порождая дополнительное деформационное упрочнение.

Рассмотренный выше цикл колебания оси нагружения вокруг уже достигнутой устойчивой ориентации, повторяясь многократно, также дробит субструктуру зерна. Из-за несовпадения областей торможения и повторной активизации скольжения каждый цикл локального колебания ориентации оставляет в «теле» зерна своего рода «шрам», затрудняющий протекание следующих циклов и уменьшающий ресурс пластичности зерна. По мере повышения степени деформации увеличивается число циклов колебания оси

нагрузки относительно ее устойчивой ориентации, субструктура зерна все более дробится и для активизации заторможенной системы скольжения требуется все большее повышение сдвигового напряжения, достигаемое при все большем удалении оси нагружения от устойчивой ориентации.

Если бы был возможен «моментальный снимок» деформируемого образца, на котором была бы зафиксирована ориентация каждого из пронумерованных субзерен в данный момент времени, то аналогичный снимок, сделанный в следующий момент времени, показал бы, что ориентации всех субзерен изменились, хотя их общее распределение в пространстве ориентаций остается неизменным, по крайней мере, в первом приближении. Очевидно при этом, что чем на большее угловое расстояние удалено субзерно от устойчивой ориентации, тем труднее активизировать в нем заторможенное скольжение и тем большим деформационным упрочнением оно характеризуется. С этой точки зрения при достаточно высоких степенях деформации угловая ширина максимумов в сформировавшейся текстуре может служить критерием деформационного упрочнения материала.

4.3.10. Двойникование как механизм деформации

Распространенным механизмом деформации, особенно на ее начальных этапах, является *двойникование* – внезапный локализованный сдвиговый процесс, охватывающий небольшие, но четко ограниченные объемы внутри кристалла. Тогда как обычное скольжение ограничивается одной кристаллической плоскостью и является двумерным сдвиговым процессом, при двойниковании осуществляется объемный сдвиг с образованием двойниковой прослойки, резко отличающейся по ориентации от исходной матрицы. Двойникование является высокоскоростным процессом, часто сопровождающимся выделением энергии в форме звука. Так, потрескивание прутка из олова или пластины из циркония при изгибе связано с обильным образованием двойников. Двойниковые прослойки ограничены параллельными плоскостями, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям с низкими индексами и являются *габитусными плоскостями двойника*, или *плоскостями двойникования* (см. П. 1.6.1).

Процесс двойникования представляет собой кооперативный сдвиг атомов, при котором отдельные атомы перемещаются друг относительно друга лишь на часть межатомного расстояния, но полный результирующий сдвиг является макроскопическим. Перестройка кристаллической решетки при двойниковании показана на рис. 4.22, где светлыми кружками обозначены первоначальные положения атомов, а темными – новые положения атомов после двойникового смещения. Решетка двойника является зеркальным отражением исходной решетки относительно *плоскости двойникования* K_1 при сдвиге в *направлении двойникования* η_1 .

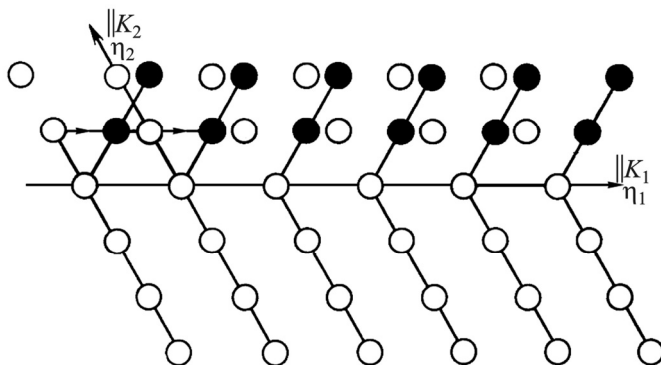


Рис. 4.22. Перестройка решетки при двойниковании

При рассмотрении геометрии двойникования пользуются моделью сферического монокристалла (рис. 4.23), в котором плоскость двойникования K_1 показана как экваториальная плоскость, а направление η_1 есть направление сдвига. Необходимо знать также величину сдвига S , определяемую как расстояние, на которое смещается точка, находящаяся на единичном расстоянии от плоскости двойникования. Если верхнюю полусферу превратить в двойник, то она деформируется в эллипсоид, в котором только две плоскости остаются неискаженными, являясь также полукруглыми по форме: плоскость двойникования K_1 и плоскость K_2 , которая на схеме заштрихована. *Плоскостью сдвига* является такая плоскость, которая содержит направление η_1 и нормаль к плоскости двойникования K_1 . Линия пересечения плоскости сдвига со второй неискаженной плоскостью K_2 обозначена η_2 .

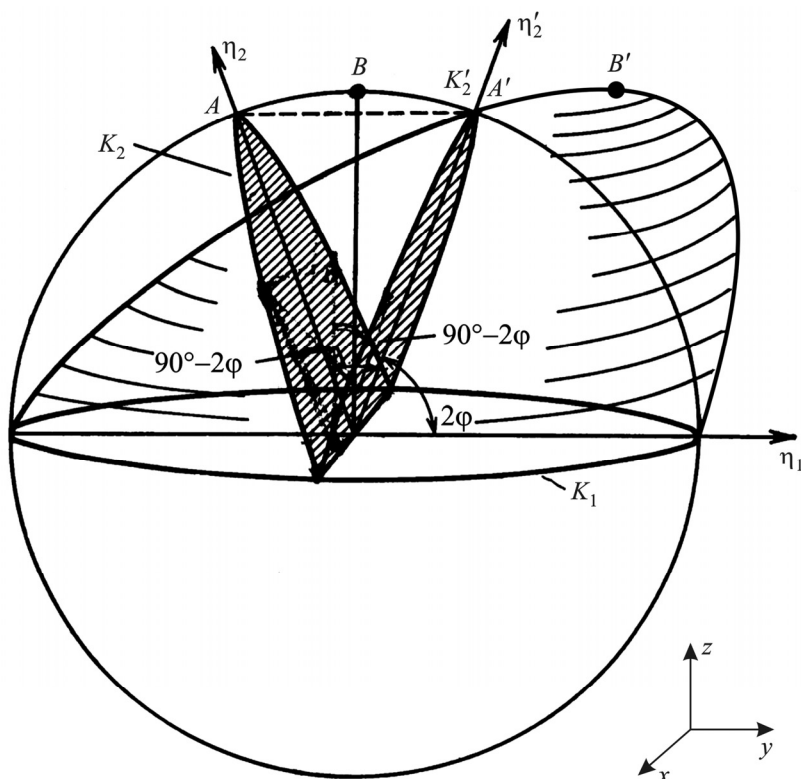


Рис. 4.23. Геометрия двойникования

Критерием двойникования является то, что неискаженная плоскость K_2 образует с плоскостью K_1 одинаковый угол до и после двойникования. Если радиус сферы принять за единицу, то величину сдвига γ отвечающую расстоянию BB' , можно выразить через угол 2φ между двумя неискаженными плоскостями:

$$\gamma = 2 \operatorname{ctg} 2\varphi. \quad (4.58)$$

Следовательно, если найти две неискаженные плоскости, то легко определить сдвиговую деформацию в двойнике путем измерения угла между этими плоскостями. Типичные характеристики двойникования для некоторых металлов приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Некоторые кристаллографические характеристики процесса двойникового

Металл	Кристаллическая структура	Индексы двойникового				Сдвиг γ
		K_1	η_1	K_2	η_2	
Медь и другие ГЦК металлы	ГЦК	(111)	$[11\bar{2}]$	$(11\bar{1})$	[112]	0,707
α -железо	ОЦК	(112)	$[11\bar{1}]$	$(11\bar{2})$	[111]	0,707
Магний	ГПУ, $c/a = 1,624$	$(10\bar{1}2)$	$[10\bar{1}\bar{1}]$	$(10\bar{1}1)$	$[10\bar{1}1]$	0,129
Цинк	ГПУ, $c/a = 1,858$	$(10\bar{1}2)$	$[10\bar{1}\bar{1}]$	$(10\bar{1}1)$	$[10\bar{1}1]$	0,139
Кадмий	ГПУ, $c/a = 1,866$	$(10\bar{1}2)$	$[10\bar{1}\bar{1}]$	$(10\bar{1}1)$	$[10\bar{1}1]$	0,171
β -олово	тетрагональная, $c/a = 0,541$	(301)	$[\bar{1}03]$	$(10\bar{1}1)$	[101]	0,119
Висмут	ромбоэдрическая	(110)	$[00\bar{1}]$	(001)	[110]	0,118

В металлах, обладающих большим числом возможных систем скольжения, например, в металлах с ОЦК структурой, двойникование не является преобладающим механизмом деформации. Однако, оно очень развито в металлах, где возможности для скольжения ограничены. Так, в металлах с ГПУ структурой скольжение часто идет по единственной базисной плоскости, и при ее неблагоприятной ориентации – например, параллельно оси растяжения – кристаллы будут деформироваться преимущественно двойникованием. В поликристаллах изменение формы зерна, происходящее при деформации, требует действия нескольких систем скольжения, и в тех металлах, где нужное количество систем скольжения отсутствует, двойникование оказывается важным механизмом деформации.

Двойникование, как и скольжение, сопряжено с направленными поворотами кристаллической решетки и также приводит к формированию кристаллографической текстуры. В качестве примера рассмотрим, как происходит изменение ориентации кристаллической решетки при двойниковании в ГЦК металлах (рис. 4.24). В рассматриваемом случае основная система скольжения $(111)[\bar{1}01]$, а плоскость двойникового (111) . Для того, чтобы изображения осей кристаллов после двойниковой переориентации попали в центральную часть стереографической проекции, исходный элемен-

тарный стереографический треугольник $\bar{1}\bar{1}1$, $\bar{1}\bar{1}0$, $\bar{1}00$ берется по другую сторону от плоскости двойникования.

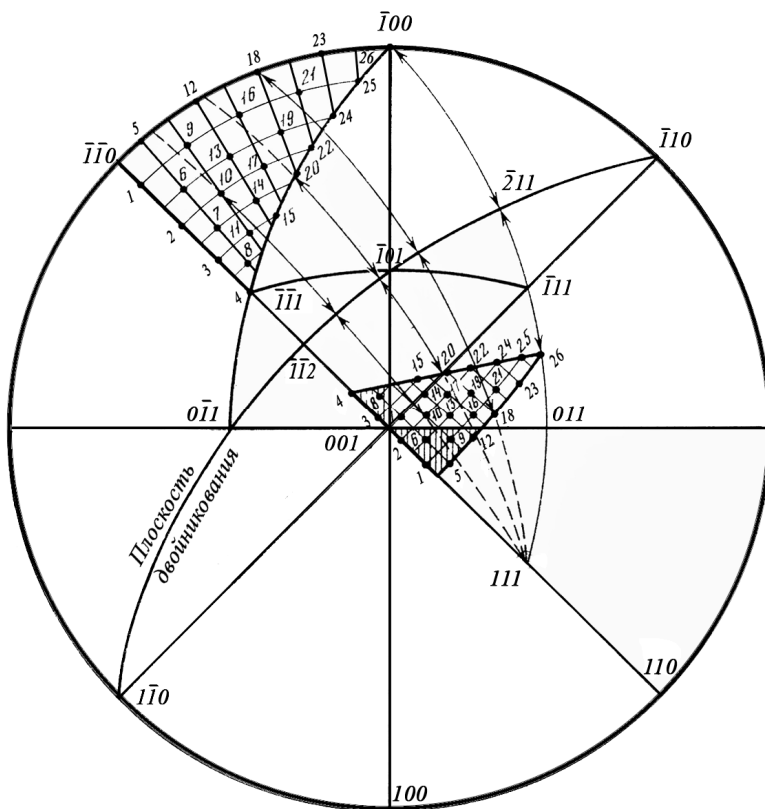


Рис. 4.24. Метод построения двойниковых проекций поликристалла, не имеющего текстуры, для плоскости двойникования (111)

Наносим на исходный треугольник равномерную сетку через определенное количество градусов по параллелям и меридианам сетки Вульфа с нумерацией отдельных точек (П. 1.2.1.). Последовательно помещая каждую точку и полюс плоскости (111) на один большой круг, измеряя расстояние в градусах от нее до большого круга (111) и перенося его по другую сторону плоскости двойникования, получаем новую ориентацию всех точек треугольника, двойниковую по отношению к исходной. Заштрихованные области

переориентированного треугольника переносим в пределы элементарного стереографического треугольника. Перенос осуществляется относительно сторон треугольника $001-011$ и $001-\bar{1}11$ по большим кругам. Окончательно двойниковая проекция исходного треугольника выглядит, как показано на рис. 4.25. Таким образом, получается, что если в исходном бестекстурном поликристалле какое-то внешнее направление – например, нормаль к поверхности с равной вероятностью соответствует всем пронумерованным точкам стереографического треугольника, то после двойниковогоания по плоскости (111) с этим внешним направлением совпадают преимущественно кристаллографические оси, прилегающие к нижней части стороны треугольника $001-011$. Вторичное двойникование, то есть передвойникование в процессе деформации двойниковых прослоек, образовавшихся при первичном двойниковании, при рассмотрении аналогичным образом приводит к дополнительному изменению области преимущественной локализации внешнего направления в ориентационном пространстве.

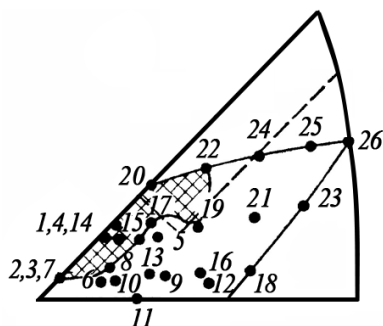


Рис. 4.25. Двойниковые проекции поликристалла, изображенные в пределах одного стандартного стереографического треугольника, при двойниковании относительно плоскости (111)

4.3.11. Анизотропное поведение листовых образцов при растяжении

Если мы испытываем на растяжение образец, вырезанный из прокатанного листа, то надо иметь в виду следующее:

- 1) в первом приближении прокатку описывают как комбинацию растяжения вдоль *направления прокатки* (НП) и сжатия по нормали к *плоскости прокатки* (НН);
- 2) в результате прокатки до достаточно высокой степени деформации в листе формируется текстура прокатки, при которой вдоль НП устанавливается кристаллографическая ось, устойчивая по от-

ношению к растяжению, а вдоль НН – устойчивая по отношению к сжатию;

3) вдоль *поперечного направления* (ПН) при прокатке материал обычно претерпевает растяжение, недостаточное для достижения устойчивой ориентации;

4) при испытании листового образца на растяжение вдоль НП деформация материала растяжением происходит вдоль того же направления, что и при прокатке, в результате которой вдоль НП установилась кристаллографическая ось, устойчивая по отношению к растяжению, – поэтому растяжение листового образца вдоль НП не вызывает переориентации его зерен и изменения текстуры;

5) испытание листового образца на растяжение вдоль ПН вызывает существенное изменение его текстуры, при котором ось растяжения приближается к устойчивому положению в ориентационном пространстве.

Если испытание листа на растяжение вдоль НП не сопряжено с переориентацией зерен, а вдоль ПН – вызывает переориентацию, значит при испытаниях вдоль НП и ПН на начальной стадии действует разное число систем скольжения и кривые напряжение-деформация имеют разный характер, обнаруживая разное деформационное упрочнение. В этом, в частности, проявляется анизотропия механических свойств металлических материалов с развитой кристаллографической текстурой.

4.3.12. Влияние границ зерен на деформацию поликристаллов

При переходе от деформации монокристалла к деформации поликристалла ситуация резко изменяется. Отдельные зерна уже не находятся под действием одноосной системы напряжений, даже если образец подвергают простому растяжению. Поскольку каждое зерно имеет ориентацию, отличную от ориентации соседей, в поведении зерен возникают различия и соседние зерна налагают ограничения на деформацию друг друга.

Уже на ранних стадиях деформации границы зерен препятствуют движению дислокаций, в результате чего вместо легкого скольжения, характерного для монокристаллов, имеет место параболическое упрочнение. В большинстве зерен поликристалла уже при малых деформациях имеет место множественное скольжение, необ-

ходимое для взаимной адаптации формоизменения соседних зерен, когда становится возможным произвольное изменение формы зерен при сохранении сплошности материала на межзеренных границах. Кроме того, напряженное состояние даже в пределах одного зерна далеко не однородно и зависит от поведения ряда соседних зерен. По-видимому, эти эффекты более важны для мелких зерен, тогда как более крупные зерна ближе по своему поведению к монокристаллам.

Поликристаллический материал в общем случае можно представить состоящим из достаточно большого числа статистически беспорядочно ориентированных зерен, отделенных друг от друга более или менее сильно искаженными приграничными объемами – границами зерен. Механические свойства поликристаллов тесно связаны со свойствами их зерен и кристаллографией самих границ (см. п. 1.7). Однако, механическое поведение отдельных свободных зерен, изучаемое при деформации монокристаллов, не определяет механических свойств поликристаллов, во всяком случае тех свойств, которые обусловлены взаимодействием зерен с соседями. Различия в поведении связанных в едином агрегате зерен и отдельных монокристаллов таковы:

- 1) в главных системах скольжения отдельных зерен поликристалла действуют различные приведенные сдвиговые напряжения, и это неравенство определяется различной ориентацией зерен, тогда как в пределах монокристалла сдвиговое напряжение одно и то же;

- 2) границы зерен препятствуют развитию скольжения и передаче деформации из зерна в зерно; в поликристалле заметная макроскопическая деформация наблюдается при более высоких напряжениях, чем в монокристалле;

- 3) при воздействии на поликристалл внешних сил на границах между взаимно разориентированными зернами должны выполняться условия совместимости их деформации в приграничных объемах;

- 4) определенные участки границ зерен при нагружении могут действовать как источники дислокаций, приводя к увеличению плотности дислокаций внутри зерна. Поэтому при равной величине деформации монокристалла и отдельного зерна в поликристалле в этом последнем плотность дислокаций всегда выше.

Влияние границ на механические свойства поликристалла состоит в том, что в приграничных областях зерен, имеющих общую границу, развитие деформации должно быть согласованным, обеспечивающим отсутствие нарушений сплошности, для чего требуется активирование приграничных источников дислокаций. Согласно *принципу Р. Мизеса* для обеспечения произвольного формоизменения зерна в нем должно действовать не менее пяти независимых друг от друга систем скольжения. Именно таково в общем случае условие сохранения сплошности деформируемого поликристалла на границах зерен – в приграничных объемах зерен должно действовать не менее пяти систем скольжения.

Процессы скольжения, начавшиеся в наиболее благоприятно ориентированных зернах, развиваются по определенным системам скольжения внутри этих зерен, но не могут продолжаться через границу в соседнее зерно, так как не встречаются там продолжения той плоскости и того направления, по которым двигались дислокации до границы. В субмикроскопических областях вблизи границ зерен должны протекать локализованные, но объемно связанные друг с другом процессы скольжения, обеспечивающие согласование деформаций приграничных объемов. Тогда среднее значение напряжения $\sigma(d)$, возникшего при механическом нагружении поликристалла, состоит из двух составляющих: $\sigma_{гр}$, которая определяет согласованную деформацию приграничных объемов, и $\sigma_{вн}$, которая действует в центральной области зерна. Если d – средний поперечник зерна, то формально можно записать:

$$\sigma(d) = \sigma_{гр} + \sigma_{вн}. \quad (4.59)$$

Основные положения теории, связывающей величину зерна с напряжением течения, таковы:

- 1) границы зерен являются непроницаемыми барьерами для распространения дислокационного скольжения и двойникования;
- 2) внутризеренная концентрация напряжений, требующаяся для начала и развития пластического течения, не зависит от размера зерна.

Исходя из этих положений, зависимость напряжения сдвига от протяженности полосы скольжения, или среднего диаметра зерна d , можно записать:

$$\tau = \tau_0 + k_S d^{-1/2}, \quad (4.60)$$

где τ_0 – напряжение сдвига, необходимое для того, чтобы вызвать скольжение в отсутствие сопротивления со стороны границ зерен; k_S – коэффициент, характеризующий концентрацию напряжений у вершины полосы скольжения.

В случае объемного макроскопического пластического течения в поликристалле напряжение течения должно быть достигнуто во всех зернах и на достаточном количестве систем внутри каждого зерна для поддержания локальной непрерывности деформации. При введении среднего ориентационного фактора M , обратного величине фактора Шмида:

$$M = \sigma/\tau = (\cos \varphi \cos \lambda)^{-1}, \quad (4.61)$$

получаем предшествующее уравнение в более общем виде:

$$\sigma = M \tau_0 + M k_S d^{-1/2}. \quad (4.62)$$

Рассматривая влияние границы зерна как барьера для распространения деформации в соседнее зерно, следует учитывать поле напряжений на конце заблокированной полосы скольжения. При достаточной величине этих напряжений можно ожидать инициирования скольжения в соседнем зерне и распространении в нем деформации. Для описания зависимости нижнего предела текучести σ_τ^H от величины зерна было предложено уравнение Холла–Петча:

$$\sigma_\tau^H = \sigma_i + k_y d^{-1/2}. \quad (4.63)$$

Очевидно, что $\sigma_i = M \tau_0$ и $k_y = M k_S$.

Во фронтальной части развивающейся полосы скольжения действуют высокие напряжения, достигающие максимума при торможении полосы, например, у границы зерна. Релаксация поля напряжений вблизи задержанной полосы может происходить или путем передачи деформации в соседний объем, или путем образования трещины. Коэффициент концентрации напряжений на малом расстоянии r перед заблокированной полосой скольжения длиной d составляет $(d/r)^{1/2}$. Если в материале возможно свободное распространение полос скольжения в пределах зерна, длина полосы скольжения равна диаметру зерна d . Величина r отвечает расстоянию от заблокированной в зерне A полосы до того участка в зерне B , где-либо возникает зародышевая трещина, либо начнет действо-

вать источник, испускающий дислокации и начнется деформация зерна B . Для реализации второго случая необходимо достижение на расстоянии r определенного минимального напряжения τ_d , приводящего в действие источник. Напряжение τ_d будет достигнуто только после преодоления разнообразных препятствий для распространения деформации в зерне A , среди которых включения, неоднородности, примеси, дефекты решетки и др., суммарно определяемые напряжением σ_i . Это происходит при приложении внешнего напряжения:

$$\frac{1}{2}(\sigma^H - \sigma_i)(d/r)^{1/2} = \tau_d. \quad (4.64)$$

Множитель $1/2$ связан с усреднением величины внешнего напряжения, которое в процессе деформации возрастает от нуля до величины, необходимой для развития течения.

Сопоставляя выражения (4.63) и (4.64), получаем:

$$k_y = 2 r^{1/2} \tau_d. \quad (4.65)$$

Передача деформации от зерна к зерну происходит тем легче, чем ниже величина k_y , которая регулируется соотношением между структурно чувствительными параметрами r и τ_d . Чем выше τ_d , тем сильнее проявляется зависимость от величины зерна.

В случае наличия в металле большого числа потенциальных систем скольжения, в поликристалле чаще встречаются зерна с высоким фактором Шмида и, соответственно, с низким ориентационным фактором M . Поэтому средняя величина фактора M для такого поликристалла окажется также пониженной, вследствие чего уменьшается зависящий от ориентационного фактора коэффициент k_y в уравнении Холла-Петча (4.63) и зависимость нижнего предела текучести от размера зерна ослабляется.

У поликристаллов ГЦК металлов вследствие большого числа систем скольжения и слабого торможения полос деформации зависимость параметров деформирования от величины зерна слаба. Для ОЦК металлов из-за сильного взаимодействия дислокаций с примесями внедрения τ_d велико. Поэтому коэффициент k_y также велик, несмотря на низкое значение M , так что зависимость параметров течения от величины зерна в случае ОЦК металлов оказывается сильной. У ГПУ металлов высокое значение k_y определяется главным образом высоким значением M .

4.3.13. Особенности расчета кривых течения для поликристаллов

Напряжение сдвига τ , действующее в данной плоскости и в данном направлении скольжения, связано с приложенным растягивающим напряжением σ уравнением:

$$\sigma = M\tau = \tau (\cos \varphi \cos \lambda)^{-1}. \quad (4.66)$$

В случае поликристалла ориентационный фактор изменяется от зерна к зерну, и, чтобы перейти к обобщенной кривой напряжение – деформация, необходима некоторая усредняющая обработка кривых, полученных для монокристаллов разных ориентаций. Первая попытка определить усредненный ориентационный фактор M была предпринята для ГЦК поликристалла: средневзвешенное значение M для всех 12 систем скольжения $\{111\}\langle 011\rangle$ равно 2,24. Это значение можно использовать как величину ориентационного фактора M_p для ГЦК поликристалла в предположении, что каждое зерно деформируется независимо от соседей.

Энергия W , затраченная в процессе небольшой деформации единицы объема зерна по обе стороны от границы, эквивалентна работе, проделанной внешним растягивающим напряжением σ при растяжении на $d\varepsilon$:

$$W = \sigma d\varepsilon = \sum_{i=1}^n \tau_i d\gamma_i, \quad (4.67)$$

где τ_i – приведенное напряжение сдвига, $d\gamma_i$ – приращение сдвиговой деформации по i -ой системе, n – число сдвигов.

Если τ_i имеет одинаковое значение в любой системе скольжения, получаем:

$$\sigma d\varepsilon = \tau \sum_{i=1}^n |d\gamma_i|, \quad (4.68)$$

откуда

$$\sigma/\tau = \left[\sum_{i=1}^n |d\gamma_i| \right] / d\varepsilon = M_{\text{поликр}} = M_p. \quad (4.69)$$

Тейлор подсчитал M_p из условия подбора такой комбинации систем скольжения, которая определяет минимальное значение

$\Sigma |d\gamma_i|$ при том, что достигается требуемая внешняя деформация. Все другие комбинации сдвигов, которые удовлетворяют условию непрерывности среды на границах зерен и дают ту же внешнюю деформацию, будут требовать более высокого значения совершаемой работы.

Тейлор предположил также, что во всех зернах деформация однородна и поэтому, согласно критерию Мизеса, в каждом зерне действуют пять систем скольжения. Было подсчитано значение M для 44 различных ориентаций ГЦК кристаллов, их усреднение дало величину $M_p = 3,1$. При расчете кривых для поликристалла используют соотношения:

$$\sigma = M_p \tau \text{ и } \varepsilon = \gamma / M_p, \quad (4.70)$$

на основе чего получают:

$$d\sigma/d\varepsilon = M_p^2 d\tau/d\gamma. \quad (4.71)$$

Отсюда следует, что интенсивность деформационного упрочнения ГЦК поликристалла должна быть примерно в 9,5 раза больше, чем монокристалла. На рис. 4.26 показано характерное относительное расположение кривых напряжение-деформация для моно- и поликристаллических образцов из одного и того же металла.

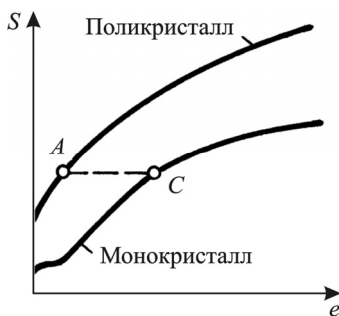


Рис. 4.26. Кривые деформационного упрочнения моно- и поликристаллического образцов из одного металла

4.3.14. Возможные подходы к моделированию деформации поликристалла

При рассмотрении деформации поликристалла, помимо отмеченного выше подхода *Тейлора*, основывающегося на допущении однородной деформации, возможны также подходы, использующие другие исходные предположения (рис. 4.27). Модель деформации *по Заксу* основана на допущении однородности напряжений в деформируемом материале. Эта модель предполагает независимость деформации скольжением каждого зерна в поликристаллическом агрегате, отвечающую действию системы с максимальным

приведенным напряжением сдвига и с максимальным фактором Шмида по отношению к внешнему приложенному напряжению, как в изолированном монокристалле. При таком способе пластического течения для сохранения непрерывности деформации поликристалла на границах необходимы или корреляция между формоизменением соседних зерен, или приспособление деформации в приграничных зонах.

Уже в монокристаллах имеет место стесненность деформации вследствие трения на поверхностях, соприкасающихся с инструментом, при помощи которого осуществляется деформирование. В условиях осевого нагружения стесненность приводит к развитию плоского течения монокристаллов всех ориентаций, за исключением тех, для которых осевая симметрия формоизменения обусловлена активностью симметрично расположенных систем с равными приведенными напряжениями сдвига. В поликристалле в случае отсутствия корреляции в ориентировке соседних зерен трение на их границах будет приводить к изменению механизма деформации приграничных зон от моноскольжения к множественному скольжению или дополнительному двойникованию для сохранения непрерывности деформации. В этом случае деформация по Заксу будет характерной не для всего объема материала, а только для внутренней части зерен. Такой вариант развития деформации отражает *схема Кохендорфера*, показанная на рис. 4.27. Эта схема представляется наиболее физической и в наибольшей мере отвечает действительности, хотя расчет кривой деформации поликристалла на ее основе наименее однозначен.

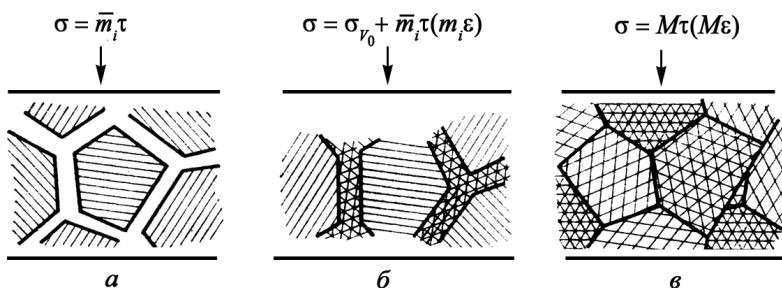


Рис. 4.27. Схема деформации поликристалла по Заксу (*а*), Кохендорферу (*б*) и Тейлору (*в*)

4.3.15. Возникновение зуба текучести

В ряде случаев на кривых напряжение – деформация наблюдается так называемый *зуб текучести*, состоящий в увеличении напряжения выше предела текучести (называемого в таких случаях *нижним пределом текучести* σ_T^H) и в последующем его резком падении до σ_T^H (рис. 4.28). При этом наибольшую достигнутую величину напряжения называют *верхним пределом текучести* σ_T^B .

Образование зуба текучести связывают с резким увеличением числа подвижных дислокаций в начале пластического течения. Зуб текучести появляется всякий раз, когда исходная плотность свободных дислокаций мала, но в процессе пластической деформации происходит резкое увеличение этой плотности. Скорость пластической деформации $\dot{\epsilon}_n$ определяется общим числом N подвижных дислокаций с вектором Бюргерса b в единице объема кристалла и скоростью движения дислокаций v , то есть

$$\dot{\epsilon}_n = M N b v, \quad (4.72)$$

где M – ориентационный фактор. Исходное число подвижных дислокаций, или их длина в единице объема, могут быть недостаточны для обеспечения заданной скорости деформации в следующих случаях:

- 1) плотность дислокаций ρ в первоначально совершенном кристалле мала;
- 2) хотя общая плотность дислокаций ρ велика, число подвижных дислокаций недостаточно, тогда как большинство их заблокировано атмосферами примесных атомов;
- 3) скорость движения дислокаций v , зависящая от величины сдвигового напряжения, при данной величине напряжения слишком мала.

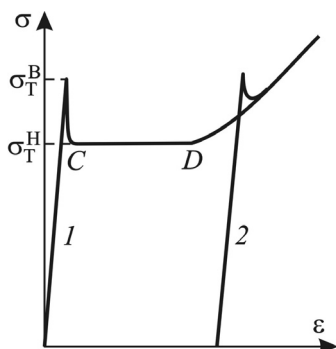


Рис. 4.28. Явление течения на кривой напряжение – деформация (схема):

- 1 – первичное нагружение;
2 – повторное нагружение после разгрузки и деформационного старения

В случае (1) пластическая деформация интенсифицируется, когда сдвиговое напряжение станет достаточным для активизации дислокационных источников Франка-Рида; подобное поведение наблюдается у нитевидных металлических кристаллов. В случае (2) зуб текучести появляется в результате или разблокирования дислокаций, когда напряжение оказывается достаточным для отрыва их от примесных атомов, или в результате образования новых дислокаций, если первоначальное закрепление дислокаций оказывается слишком сильным. По имеющимся данным, количество подвижных дислокаций N из числа возникающих в процессе пластической деформации равно $N \approx 0,1 \rho$. В случае (3) зуб текучести появляется в результате размножения дислокаций, позволяющего уменьшить скорость их движения и, соответственно, величину напряжения, необходимого для осуществления деформации с заданной скоростью. Чтобы поддерживать данную скорость деформации, N дислокаций должны двигаться со скоростью v , но если количество дислокаций возрастает до $2N$, то требуемая скорость их движения будет равна только $v/2$. Если теперь принять во внимание, что меньшей скорости движения дислокаций соответствует более низкое напряжение, то на кривой напряжение – деформация при увеличении числа подвижных дислокаций должно наблюдаться падение напряжения.

Обозначив плотности подвижных дислокаций на верхнем и нижнем пределах текучести как ρ_v и ρ_n , а скорости их движения v_v и v_n , получаем:

$$v_v / v_n = \rho_n / \rho_v. \quad (4.73)$$

Зависимость скорости движения дислокаций v от сдвигового напряжения τ подчиняется соотношению:

$$v = k \tau^m, \quad (4.74)$$

где m может изменяться от 1 до 100. Следовательно:

$$\tau_v / \tau_n = (\rho_n / \rho_v)^{1/m}. \quad (4.75)$$

Отсюда следует, что как m , так и ρ_v являются критериями величины зуба текучести. При малых значениях m отношение τ_v / τ_n будет большим, соответствуя сильно выраженному зубу текучести, тогда как при значениях m , близких к 50, зуб текучести едва различим (рис. 4.29).

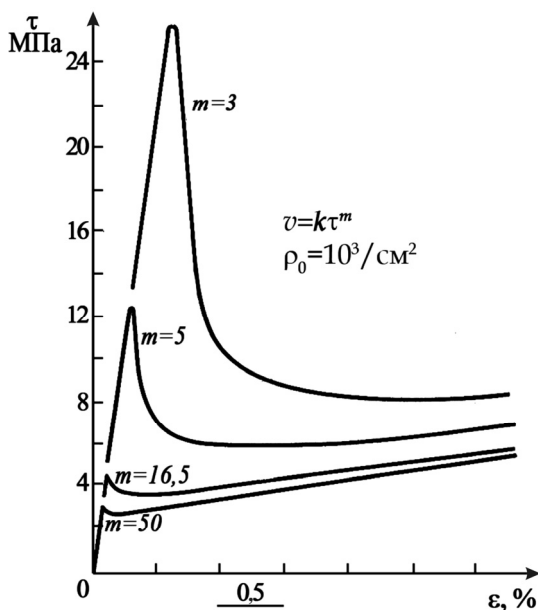


Рис. 4.29. Кривые напряжение – деформация, рассчитанные в предположении различной зависимости скорости дислокаций от напряжения

В ряде случаев обнаруживаются повторяющиеся зубцы текучести, или так называемая пилообразная деформация, рассматриваемые как проявление *эффекта Портевена–Ле Шателье* (рис. 4.30). Этот эффект – следствие динамической неустойчивости, поскольку он наблюдается тогда, когда коэффициент упрочнения $d\sigma/d\varepsilon$ уменьшается при увеличении скорости деформирования. Серия ступенек на кривой свидетельствует о том, что напряжение или/и скорость деформации непрерывно колеблются между двумя крайними значениями. По-видимому, перемещение дислокаций также изменяется от медленного до быстрого и



Рис. 4.30. Эффект Портевена–Ле Шателье, обнаруживаемый, например, при растяжении поликристаллических алюминиевых сплавов

обратно. Во время медленной фазы скорость пластической деформации мала и напряжение растет. В конце концов оно становится достаточным для того, чтобы высвободить дислокации, и тогда наступает фаза быстрого пластического течения, распространяющегося по образцу в виде пластической волны. Во время этой фазы напряжение падает, движение дислокаций замедляется и цикл вновь повторяется. Ввиду повторяющегося ступенчатого характера поднимающейся кривой напряжение – деформация очевидно, что цикл определяется не абсолютным значением напряжения, а значением, относящимся к мгновенному напряжению течения, которое непрерывно изменяется.

4.3.16. Влияние температуры на деформацию поликристаллов

Температура оказывает чрезвычайно сильное влияние на форму кривых напряжение – деформация поликристаллов. С понижением температуры деформации верхний предел текучести заметно возрастает, перепад между вершиной зуба текучести и площадкой текучести, а также протяженность этой площадки постепенно увеличиваются. Уменьшение критического скалывающего напряжения $\tau_{кр}$ и уровня напряжений течения на стадии I кривой напряжение-деформация – общее явление для металлов с разными решетками. Снижение $\tau_{кр}$ наиболее существенно в области низких температур. Например, повышение температуры испытания Mg от 100 до 300 K приводит к двукратному снижению $\tau_{кр}$, в то время как дальнейшее повышение температуры до 600 K уже почти не сказывается на величине $\tau_{кр}$. При низких температурах дислокации, имеющиеся в образце, прочно блокированы конденсированными на них атмосферами примесных атомов внедрения, тогда как с повышением температуры подвижность примесных атомов существенно возрастает и блокировка дислокаций ослабляется.

Увеличение доли стадии III в пластической деформации и снижении коэффициента упрочнения на этой стадии с повышением температуры обусловлены облегчением поперечного скольжения дислокаций. Чем выше температура деформации, тем больше вероятность термической активации заторможенных у барьеров дислокаций и преодоления ими этих барьеров. Чем легче идет попереч-

ное скольжение при самых низких температурах, тем меньше влияние нагрева на $d\sigma/de$.

В общем случае расхождение кривых напряжение-деформация при разных температурах (рис. 4.31) обусловлено двумя причинами:

- 1) различием субструктур, возникающих при разных температурах испытания;
- 2) зависимостью напряжения течения от температуры (при одинаковой субструктуре).

Предположим, что действует лишь причина (2). Тогда, если после прекращения деформации при T_2 в точке B мгновенно снизить температуру до T_1 , то напряжение течения скачком повысится до значения D и при дальнейшей деформации кривая пойдет так же, как если бы с самого начала образец растягивали при T_1 . Если расхождение кривых связано только с разницей в субструктурах, то после снижения температуры от T_2 до T_1 в точке B изменится лишь

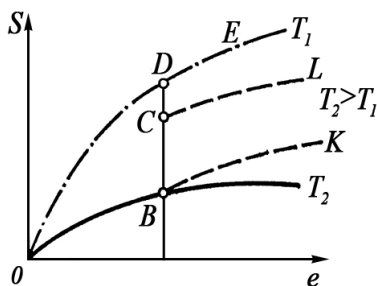


Рис. 4.31. Влияние снижения температуры испытания на кривые деформационного упрочнения

наклон кривой: дальнейшему растяжению при T_1 соответствует пункт BK , причем кривая BK не параллельна кривой ODE , так как исходные субструктуры в точках B и D разные. Очевидно, что при действии обеих рассматриваемых причин имеет место какой-то промежуточный вариант – например, CL . Относительный вклад каждой из причин количественно оценивается соотношением $(\sigma_C/\sigma_B)/(\sigma_D/\sigma_B)$, которое можно

определить экспериментально. Чем ближе это отношение к единице, тем более значительно влияние температурной зависимости напряжения течения.

Экспериментально показано, что для чистых металлов температурная зависимость сопротивления деформации незначительна, а главной причиной влияния температуры на напряжение течения и коэффициент упрочнения является разница в субструктурах, формирующихся при разных температурах испытания. Например, у Al и Cu отношение σ_C/σ_B близко к единице (1,1–1,4), а $(\sigma_C/\sigma_B)/(\sigma_D/\sigma_B) =$

$= 0,5 \div 0,67$. При этом для ГЦК металлов действует *правило Коттрелла-Стокса*:

$$\Delta\sigma/\sigma = \text{const}, \quad (4.76)$$

где $\Delta\sigma$ – изменение напряжения течения, вызванное мгновенным изменением температуры деформации, равное $(\sigma_c - \sigma_b)$, а σ – начальное (σ_b) или конечное (σ_c) напряжение.

Подъем температуры испытания выше $(0,2-0,25) T_{пл}$ приводит к тому, что в ходе деформации более или менее полно успевают проходить процессы динамического возврата. При этом картина пластической деформации значительно изменяется. Динамический возврат, как и статический возврат, проходящий при отжиге после деформации, состоит в устранении избытка точечных дефектов и в перестройке дислокационной структуры, формирующейся при деформации. Такая перестройка возможна лишь в условиях активного протекания термически активируемых процессов – поперечного скольжения и, особенно, переползания дислокаций. Чем выше температура, тем полнее протекание возврата.

При высокотемпературной деформации перемещение дислокаций происходит под одновременным действием внешних напряжений и температурного воздействия (в отличие от возврата при отжиге после деформации). Здесь дислокации уже не привязаны так жестко к своей плоскости скольжения, как при низкотемпературной деформации, и могут легко переходить из одной плоскости в другую, выбирая себе самый легкий путь. При таком движении дислокаций увеличивается вероятность их встреч и поэтому, с одной стороны, растет число случаев их аннигиляции, вызывающих уменьшение плотности дислокаций, а с другой стороны – усиливается склонность к образованию регулярных дислокационных структур, для которых характерно объединение большинства дислокаций в малоугловые границы. Таким образом, в процессе деформации при повышенных температурах деформационное упрочнение из-за повышения плотности дислокаций и увеличения эффективности их торможения будет конкурировать с разупрочнением из-за снижения плотности дислокаций и совершенствования дислокационной структуры в результате возврата.

Диапазон температур по гомологической шкале от $0,2-0,25$ до 1 делится на два интервала, граница между которыми соответствует $(0,5-0,6) T_{пл}$. Между $(0,2-0,25)$ и $(0,5-0,6) T_{пл}$ идет так называемая

теплая деформация, а выше (0,5–0,6) $T_{пл}$ – *горячая деформация*. В процессе теплой деформации возврат всегда неполный, то есть число вновь образующихся дислокаций больше, чем число аннигилирующих. Поэтому при теплой деформации, как и при холодной, деформационное упрочнение развивается от начала нагружения и вплоть до разрушения. Максимальная плотность дислокаций, достигаемая в результате теплой деформации, на один-два порядка ниже, чем после холодной, и не превышает 10^{12} – 10^{13} м⁻².

Горячая деформация имеет много общего с теплой, но принципиально отличается от нее полнотой термического возврата в определенном диапазоне степеней деформации. Плотность дислокаций после горячей деформации составляет 10^{11} – 10^{12} м⁻². Еще одной особенностью горячей деформации поликристаллов является развитие межзеренной деформации, то есть взаимного смещения зерен по поверхности границ. При холодной и теплой деформации вкладом этого механизма в общую деформацию можно пренебречь, тогда как при горячей деформации этот вклад может стать очень значительным, но только при малых скоростях деформации и в мелкозернистых материалах.

4.4. Ползучесть

Ползучестью называют деформацию металлических материалов под воздействием постоянного напряжения, развивающуюся, как правило, при высоких температурах. Такая деформация чаще всего мала; в зависимости от величины нагрузки и температуры она может постепенно прекращаться или, наоборот, продолжаться до разрушения.

Результаты испытания на ползучесть, проводимого обычно по схеме одноосного растяжения, характеризуют *жаропрочность*, как способность металлов длительное время работать под напряжением в условиях повышенных температур без заметной остаточной деформации и разрушения. Определение жаропрочности в значительной степени тождественно определению прочности с той разницей, что оговаривается проведение длительных испытаний в условиях повышенных температур.

При рассмотрении пластической деформации и деформационного упрочнения подразумевалось, что каждому значению напряже-

ния соответствует определенная деформация, как если бы реакция материала на приложение напряжения была моментальной, не зависящей от времени. Однако, совершенно очевидно, что в общем случае такое предположение является нефизичным, упрощающим реальную ситуацию. На самом деле под действием постоянного напряжения имеет место явление непрерывной деформации, или ползучести, которая в зависимости от температуры и уровня приложенных напряжений протекает по разным законам. Наиболее известны четыре вида ползучести, области реализации которых в функции температуры и напряжения показаны на рис. 4.32. Чтобы сделать эту диаграмму применимой для разных металлов и сплавов, по оси абсцисс отложена гомологическая температура $T/T_{пл}$, а по оси ординат – отношение приложенного напряжения к модулю сдвига t/G .

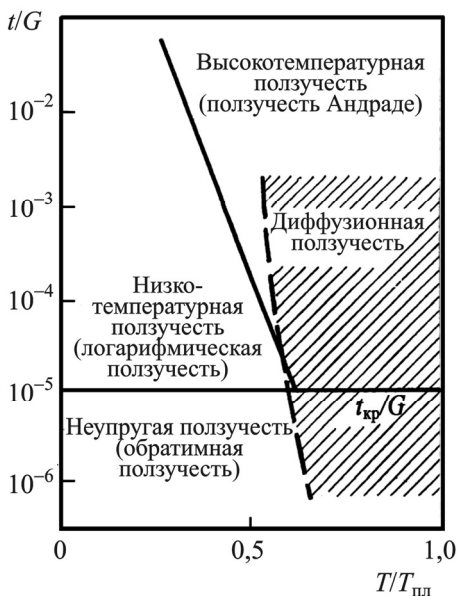


Рис. 4.32. Диаграмма основных видов ползучести

4.4.1. Неупругая обратимая ползучесть

При напряжениях ниже критического напряжения сдвига $t_{кр}$ протекает *неупругая обратимая ползучесть*. Поскольку ползучесть этого типа обратима, она обычно не представляет опасности для конструкций, и поэтому испытания на ползучесть при напряжениях ниже $t_{кр}$ не проводятся. Формальное описание этого явления разработано в рамках *теории неупругости*, рассматривающей модификацию закона Гука при учете изменения напряжения и деформации во времени:

$$\sigma(t) = M \varepsilon(t), \quad (4.77)$$

где M – статический модуль упругости.

Реальное твердое тело при мгновенном нагружении до постоянного напряжения σ_0 также мгновенно, – а точнее, со скоростью, близкой к скорости звука, – увеличивает свою длину до определенного значения, отвечающего деформации ε_0 , после чего деформация постепенно растет до величины $\varepsilon_\infty = \sigma_0/M$ (рис. 4.33). Деформация на участке $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$

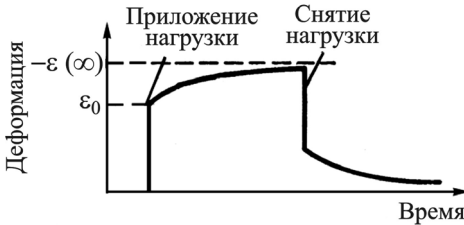


Рис. 4.33. Релаксация при постоянном напряжении

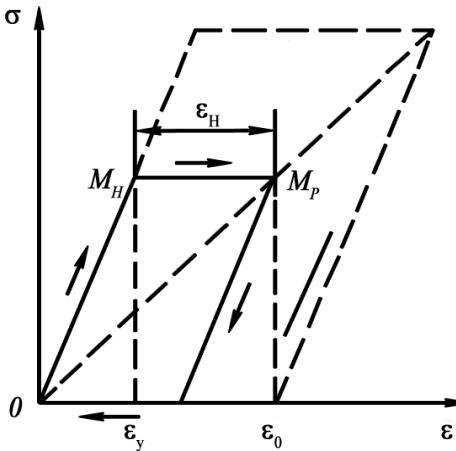


Рис. 4.34. Зависимость $\sigma - \varepsilon$ при постоянном σ

обусловлена так называемым *прямым упругим последствием* и является по существу деформацией ползучести. Если напряжение мгновенно снимается, то деформация ε_∞ мгновенно уменьшается на величину ε_0 , а затем постепенно падает до нуля вследствие *обратного упругого последствия*. На рис. 4.34 тот же цикл представлен в пространстве координат $\sigma - \varepsilon$. Здесь завершению прямого упругого последствия соответствует модуль упругости M_p , который меньше статического модуля упругости M и называется *релаксированным модулем*. В развитой Зинером формальной теории неупругости предполагается, что соотношение между напряжением и де-

формацией для реального твердого тела приближенно выражается уравнением, устанавливающим линейную связь между напряжением, деформацией и их первыми производными по времени:

$$a_1 \sigma + a_2 \dot{\sigma} = b_1 \varepsilon + b_2 \dot{\varepsilon}. \quad (4.78)$$

Решение этого уравнения показывает, что деформация ε_0 , возникшая в первоначальный момент, следует к своему конечному значению ε_∞ по экспоненциальному закону.

Эффекты прямого и обратного упругого последствия могут иметь место при нагружении в пределах упругой области, то есть ниже микроскопического предела упругости. В этом случае за появление «квазиупругой» деформации являются процессы, не связанные с движением дислокаций. Чаще всего рассматриваются два типа таких процессов.

1. Согласно термодинамическим принципам, при резком приложении растягивающего напряжения, вызывающем увеличение объема, температура тела понизится. Разделив величину напряжения на величину деформации в этот момент, получим значение нерелаксированного модуля упругости. С течением времени тело будет постепенно нагреваться до прежней температуры в результате притока тепла извне, и это вызовет дополнительную деформацию в том же направлении, обусловленную термическим расширением. Релаксированный модуль упругости, измеренный после окончания этого процесса, будет иметь меньшую величину.

2. Дополнительная «квазиупругая» деформация возникает вследствие направленного перемещения в кристаллической решетке примесных атомов, вызывающих ее искажение. Так, атомы примесей внедрения (углерод, азот, кислород) в металлах с ОЦК решеткой занимают позиции с координатами $(1/2; 0; 0)$ или $(1/2; 1/2; 0)$ в центрах ребер или граней куба (рис. 4.35). При этом примесные атомы создают тетрагональное искажение решетки матрицы, вызывая ее растяжение вдоль той оси, на которой они расположены, и сжатие вдоль

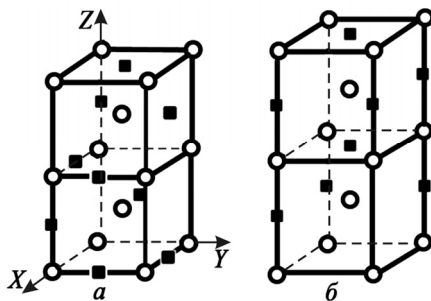


Рис. 4.35. Изменение формы ОЦК решетки в присутствии внедренных атомов (х):
 a – без внешнего напряжения;
 b – при приложении растягивающего напряжения вдоль оси Z

двух других осей. В интересах наглядности на рис. 4.35 в пределах одной ячейки условно показано несколько атомов примеси, тогда как в реальных растворах внедрения концентрация примесей на много порядков меньше.

В отсутствии приложенного напряжения все возможные позиции внедрения равноправны, и примесные атомы статистически распределены по трем кубическим осям, так что решетка в целом остается кубической. Приложив растягивающее напряжение вдоль оси Z и измерив деформацию в этот момент, мы получим значение нерелаксированного модуля упругости; при этом ось Z окажется осью тетрагонального искажения решетки. В результате такого нагружения позиции внедрения вдоль осей X , Y и Z перестают быть равноправными, так как атомам примеси удобнее располагаться на растянутых ребрах вдоль оси Z (рис. 4.35). Постепенно переходя в эти позиции из исходных положений на осях X и Y со скоростью, контролируемой диффузионной подвижностью примеси при данной температуре, атомы примеси вызовут дополнительное растяжение решетки вдоль оси Z , увеличивая степень тетрагональности. Вторично измерив деформацию в направлении растяжения, мы получим большую величину, чем ранее, и этому будет соответствовать релаксированный модуль упругости.

Если упорядочение примесных атомов в поле напряжения ответственно за прямое упругое последствие, то обратное упругое последствие обусловлено разупорядочением примесных атомов при снятии поля напряжений в результате разгрузки образца. Обычно разница между ε_0 и ε_∞ не превышает нескольких процентов от ε_0 .

4.4.2. Логарифмическая ползучесть

При напряжениях выше $t_{кр}$ в области относительно низких температур развивается *низкотемпературная* или *логарифмическая ползучесть*, а при высоких температурах ($T > 0,4-0,6 T_{пл}$) – *высокотемпературная ползучесть*. И низко-, и высокотемпературная ползучесть могут протекать при напряжениях, значительно меньших макроскопического предела текучести поликристаллического материала. Для практики наиболее важна высокотемпературная ползучесть. Стандартные испытания проводят именно в этой области.

Основным первичным результатом испытания на ползучесть при заданной температуре и постоянном $t > t_{кр}$ является кривая ползучести в координатах "относительная деформация δ – время τ ", которую строят по данным систематического измерения деформации образца в процессе испытания. Изменение характера кривых ползучести с повышением температуры показано на рис. 4.36. Кривая типа OAB отвечает низкотемпературной (логарифмической) ползучести, а кривые типа $OA'BCD$ и $OA''C$ – высокотемпературной ползучести.

Зависимость относительного удлинения δ от времени τ при низкотемпературной ползучести для многих металлов хорошо аппроксимируется уравнением:

$$\delta = a \ln(1 + \alpha \tau) + b. \quad (4.79)$$

Именно поэтому низкотемпературную ползучесть называют также логарифмической. С течением времени логарифмическая ползучесть быстро затухает.

Логарифмическая ползучесть является неустановившейся, поскольку ее скорость $v_{\pi} = d\delta/d\tau$ непрерывно уменьшается со временем, что объясняют моделью «истощения» дислокаций. Если в образце имеется какое-то число дислокационных отрезков и каждый из них может переместиться один раз до остановки у какого-либо препятствия, то после приложения нагрузки и упругого удлинения образца (отрезок OA на рис. 4.36) наиболее благоприятно ориентированные дислокации переместятся и произойдет пластическая деформация. В условиях постоянства приложенного напряжения оставшиеся дислокации будут удерживаться препятствиями, но с течением времени термические флуктуации вызовут движение большинства этих дислокационных отрезков за счет поперечного скольжения и соответствующий прирост удлинения. Постепенно термически активируемое

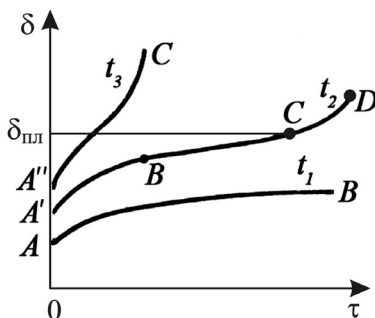


Рис. 4.36. Кривые ползучести при разных температурах ($t_1 < t_2 < t_3$)

скольжение будет затухать (истощаться) из-за уменьшения числа дислокационных отрезков, способных перемещаться и вызывать деформацию. В результате скорость прироста относительного удлинения снижается. Считается, что в условиях логарифмической ползучести термический возврат протекает лишь частично.

Практическое значение логарифмической ползучести мало, поскольку величина удлинения при реальных для конструкций напряжениях обычно мала, быстро стабилизируется во времени и не может существенно вырасти даже при очень длительных выдержках.

4.4.3. Высокотемпературная ползучесть

Высокотемпературная ползучесть также начинается с неуставившейся стадии (отрезок $A'B$ на кривой $OA'BCD$ на рис. 4.36), но затем начинается *стадия установившейся ползучести* BC , характеризующаяся постоянной скоростью ползучести $v_n = \text{const}$. Заканчивается кривая высокотемпературной ползучести участком разрушения CD , до которого при испытаниях на ползучесть дело чаще всего не доходит.

Основное отличие высокотемпературной ползучести от низкотемпературной состоит в более полном протекании возврата, который обеспечивается здесь не столько поперечным скольжением, сколько переползанием дислокаций. При высокотемпературной ползучести возможны также некоторые рекристаллизационные процессы.

Изменение скорости высокотемпературной ползучести на неуставившейся стадии подчиняется уравнению:

$$v_n = A \tau^{-n}, \quad (4.80)$$

где показатель степени n в большинстве случаев близок к $2/3$ вместо 1 при логарифмической ползучести. Если $n = 2/3$, то

$$\delta = \beta \tau^{1/3}. \quad (4.81)$$

Уменьшение n при переходе от логарифмической к неуставившейся высокотемпературной ползучести можно понять с позиций модели истощения. Если процессы возврата успевают проходить более полно, то, по крайней мере, часть дислокационных отрезков

после первой активации может стать способной к повторному перемещению, что вызовет дополнительную деформацию и прирост v_p .

Установившаяся ползучесть рассматривается как некое равновесное состояние, подготовленное неустановившейся ползучестью. Элементарные процессы, идущие на обеих стадиях, одинаковы, различна только полнота их протекания. В металлах скорость установившейся ползучести контролируется наиболее медленным процессом переползания дислокаций. Пластическая деформация при ползучести вызывает увеличение плотности дислокаций и деформационное упрочнение. В то же время возврат приводит к уменьшению плотности дислокаций и разупрочнению металла. В результате при высокотемпературной ползучести в металле формируется полигонизованная субструктура.

Основные процессы, определяющие заключительную стадию возврата, – поперечное скольжение и переползание дислокаций. При относительно малом времени выдержки, когда переползание дислокаций еще не успевает проходить в достаточной степени, возврат идет в основном вследствие поперечного скольжения. В этом случае ползучесть оказывается неустановившейся: ее скорость все время уменьшается из-за прогрессирующего, хотя и замедляющегося деформационного упрочнения – число аннигилирующих дислокаций меньше числа возникающих при деформации. Затем наступает момент, начиная с которого число переползающих краевых дислокаций становится достаточным для полного возврата, когда число образующихся дислокаций равно числу исчезающих дислокаций. С этого момента и наблюдается стадия установившейся ползучести.

Скорость установившейся ползучести с повышением температуры испытания быстро растет из-за ускорения диффузионного процесса переползания. При постоянном напряжении $v_{п.уст} = K_0 \exp(-Q/kT)$, где K_0 – постоянная, определяемая уровнем напряжений, а Q – энергия активации ползучести, также зависящая от уровня напряжений. Для чистых металлов величина Q близка к энергии активации самодиффузии, что служит основным доказательством контроля скорости установившейся ползучести процессом переползания дислокаций. Зависимость скорости установившейся ползучести $v_{п.уст}$ от напряжения S подчиняется уравнению:

$$v_{\text{п.уст}} = A S^n, \quad (4.82)$$

где коэффициент n при разных температурах и напряжениях изменяется от 1 до 4, но чаще всего близок к 3. Именно к этой величине n приводит большинство моделей высокотемпературной ползучести.

Так, если принять, что скорость возврата при нулевой скорости деформации равна:

$$(dS/d\tau)|_{d\delta/d\tau=0} = r, \quad (4.83)$$

а коэффициент деформационного упрочнения при нулевой скорости возврата равен:

$$(dS/d\delta)|_{d\delta/d\tau=0} = h, \quad (4.84)$$

то скорость установившейся ползучести

$$v_{\text{п.уст}} = d\delta/d\tau = r/h = \rho_n b(L/l')v_m, \quad (4.85)$$

где ρ_n – плотность подвижных дислокаций; b – вектор Бюргерса; L – средняя длина скольжения между двумя препятствиями; l' – среднее расстояние, которое проходит дислокация при переползании; v_m – скорость переползания. Интересующая нас зависимость скорости установившейся ползучести $v_{\text{п.уст}}$ от напряжения S определяется зависимостями от S всех сомножителей, стоящих в правой части уравнения (4.85).

При равномерном распределении дислокаций их плотность

$$\rho \sim 1/l^2, \quad (4.86)$$

где l – характерный линейный размер конкретной дислокационной структуры. Поскольку напряжение вокруг дислокации убывает пропорционально расстоянию от нее, зависимость l от напряжения должна быть:

$$l \sim S^{-1}, \quad (4.87)$$

Подставляя (4.87) в (4.86), получаем:

$$\rho \sim S^2. \quad (4.88)$$

Отношение L/l' не зависит от напряжения, так как величины L и l' являются характерными размерами структуры. При низких напряжениях скорость переползания дислокаций

$$v_m \sim S. \quad (4.89)$$

Подставив (4.88) и (4.86) в (4.85), получаем искомый результат:

$$v_{\text{п.уст}} \sim S^3. \quad (4.90)$$

Поскольку в число механизмов низко- и высокотемпературной ползучести входят скольжение, поперечное скольжение и переползание дислокаций, естественно, что исходное состояние испытываемых образцов влияет на развитие ползучести. Причем, это влияние не всегда однозначно и зависит от характера субструктуры образца, контролирующей протекание в нем дислокационных процессов при различных напряжениях и температурах.

В частности, уже почти 100 лет назад Андраде показал, что незначительная пластическая деформация образца, предшествующая его испытанию на ползучесть, приводит к изменению или полному исчезновению стадии установившейся ползучести, свидетельствуя об отсутствии равновесия между процессами деформационного упрочнения и динамического возврата. Для заметного влияния низкотемпературной преддеформации на последующую ползучесть ее величина должна быть больше величины мгновенной деформации, вызываемой приложением нагрузки. Это определяет нижний предел преддеформации, тогда как ее верхний предел связан с величиной критической деформации, после которой при нагреве начинается рекристаллизация. Понижение температуры преддеформации и повышение ее степени, вызывают уменьшение скорости ползучести.

Существует обширная литература, посвященная изысканию режимов предварительной термомеханической обработки различных металлических материалов, позволяющей уменьшить скорость их ползучести в конкретных условиях путем создания тех или иных субструктур. В то же время, при некоторых режимах предварительной обработки скорость последующей ползучести может возрасти, как, например, в тех случаях, когда субструктура образца сформировалась в результате мартенситного превращения и характеризуется заметным фазовым наклепом. Дислокационные перестройки, сопряженные с ползучестью, изменяют исходную субструктуру материала, – поэтому степень устойчивости этой субструктуры в условиях нагружения является косвенным критерием развития ползучести.

4.4.4. Диффузионная ползучесть

При высоких температурах ($T > 0,5 - 0,8 T_{пл}$) и низких напряжениях развивается *диффузионная ползучесть*. В этих условиях деформация может быть не связана с перемещением дислокаций, а являться результатом направленного диффузионного массопереноса. При отсутствии внешних напряжений преимущественного переноса атомов в определенных направлениях не происходит. Но если металлический кристалл находится в поле напряжений, где есть растягивающие и сжимающие компоненты, то концентрация вакансий оказывается неодинаковой на растянутых и сжатых поверхностях, что вызывает направленный поток вакансий и противоположно направленный поток атомов (см. п. 3.4.3), в результате дающий макроскопическое изменение формы кристалла (рис. 4.37).

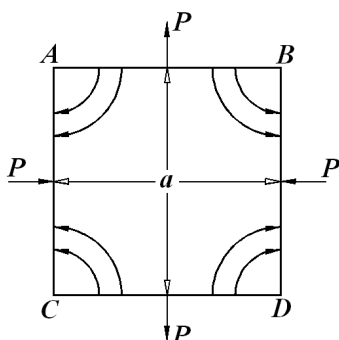


Рис. 4.37. Поток вакансий в зерне (схема)

Такая деформация не связана с кооперативными перемещениями атомов, и следует отличать этот механизм деформации от механизма, связанного с переползанием дислокаций, который, хотя и контролируется скоростью диффузии, все же не связан с направленным перемещением отдельных атомов.

Количественная разработка идеи диффузионной деформации поликристаллических материалов проведена Набарро и Херрингом, учитывавшими перенос вещества через объем кристалла. В модели Набарро–Херринга рассматривается кубическое зерно в поликристалле с ребром d , находящееся в плосконапряженном состоянии. Предполагается, что внутри зерна нет дислокаций, и поэтому стоками вакансий могут служить только границы зерна. Границы зерен являются и поставщиками, и ловушками вакансий. При отсутствии напряжений вероятность найти вакансию в данном месте равна:

$$n_v/n_S = \exp(-E_v^F/kT), \quad (4.91)$$

где n_v – число вакансий; n_s – число узлов в кристаллической решетке, E_v^F – энергия образования вакансии.

Если объем вакансии примерно равен объему атома, который представляем в виде куба с ребром a , то при приложении растягивающего напряжения S перпендикулярно к границе энергия образования вакансии понизится на величину $Sa^2 \times a = Sa^3 = SV$, так как при образовании вакансии на такой границе сила Sa^2 проходит путь b . Поэтому в случае приложения к границе растягивающих напряжений вероятность обнаружить у границы вакансию теперь равна:

$$n'_v/n_s = \exp(-E_v^F/kT) \exp(SV/kT). \quad (4.92)$$

Следовательно, при приложении нормальных напряжений вероятность образования вакансий на межзеренной границе повышается.

Стороны зерна AB и CD растягиваются, а стороны AC и BD сжимаются (рис. 4.37). Вероятность найти вакансию вдоль AB и CD пропорциональна $\exp(SV/kT)$, а вдоль AC и BD пропорциональна $\exp(-SV/kT)$. Из-за возникшего градиента концентрации вакансий между поперечными и продольными границами вакансии будут перемещаться в направлениях, показанных стрелками. Возникший поток вакансий будет равным по величине и обратным по направлению потоку атомов. Эти потоки приведут к удлинению зерна в продольном направлении и сокращению в поперечном. При этом объем зерна остается неизменным.

Поскольку рассматриваемая деформация является следствием перемещения отдельных атомов, она не сопровождается появлением каких-либо следов, аналогичных следам скольжения или двойникования. Так как поликристалл состоит из множества зерен, при его пластической деформации изменение формы отдельных зерен должно быть согласованным. В противном случае на межзеренных границах возможно зарождение несплошностей, которое приведет к разрушению материала.

Постулируется, что образовавшиеся на границах вакансии будут перемещаться вглубь зерна, обеспечивая тем самым объемную диффузию. При этом игнорируется тот факт, что не только энергия образования вакансий, но и энергия их движения в границах зерен ниже, чем в объеме зерен. Скорость ползучести будет зависеть от суммы вкладов процессов объемной и граничной диффузии. При

высоких температурах, близких к предплавильным, должен преобладать механизм объемной диффузии вакансий.

Таким образом, модель Набарро–Херринга связана со следующими процессами: образование вакансий вблизи границ, находящихся под действием растягивающих напряжений; их диффузия к границам, находящихся под действием сжимающих напряжений; их аннигиляция на этих границах. Предполагается, что зарождение и аннигиляция вакансий происходят намного быстрее, чем их диффузия. Поэтому скорость ползучести определяется скоростью диффузии вакансий.

В установившемся режиме число вакансий, перенесенных за 1 с через поверхность d^2 , будет:

$$\Phi = -J d^2, \quad (4.93)$$

где по закону Фика диффузионный поток

$$J = -D \text{grad } C_v = \alpha D (C_v^+ - C_v^-)/d. \quad (4.94)$$

Здесь D – коэффициент объемной диффузии, $\text{grad } C_v$ – градиент концентрации вакансий, α – коэффициент пропорциональности, C_v^+ и C_v^- – концентрации вакансий у растянутых и сжатых границ. Тогда:

$$\begin{aligned} \Phi &= D d^2 \text{grad } C_v = \alpha D C_0 l \{ \exp(Sb^3/kT) - \exp(-Sb^3/kT) \} = \\ &= 2\alpha D C_0 l \text{sh}(Sb^3/kT), \end{aligned} \quad (4.95)$$

где l – диффузионный путь, C_0 – содержание вакансий в единице объема, связанное с равновесной концентрацией вакансий $n_0 = C_0 b^3$.

Уравнение (4.92) можно записать с использованием коэффициента самодиффузии $D' = D n_0 = D C_0 b^3$:

$$\Phi = (2\alpha D' d / b^3) \text{sh}(Sb^3/kT), \quad (4.96)$$

где путь диффузии l принимаем равным d .

Удлинение кристалла в результате выхода на его растянутую поверхность d^2 одного атома объемом b^3 составит:

$$\Delta\delta = (b^3/d^2) (1/d) = b^3/d^3. \quad (4.97)$$

Для Φ атомов (вакансий), перенесенных за 1 с, получим скорость диффузионной ползучести:

$$v_{\pi} = d\delta/d\tau = \Phi b^3/d^3 = (2\alpha D'/d^2) \text{sh}(Sb^3/kT). \quad (4.98)$$

При низких напряжениях гиперболический синус можно принять равным его аргументу, и тогда:

$$v_{\text{п}} \sim D'Sb^3/d^2kT. \quad (4.99)$$

Помимо ползучести Набарро–Херринга, рассматривающей перенос вещества через объем кристаллов, большое значение придается разновидности диффузионной ползучести, при которой диффузионные потоки идут по границам зерен, – соответствующая модель была предложена Коблом.

Скорость *ползучести по Коблу*:

$$v_{\text{п}} = B'(Sb^3/kT)(\omega D_{\text{гп}}/d^3), \quad (4.100)$$

где $D_{\text{гп}}$ – коэффициент зернограницной диффузии; ω – ширина границы зерна, по которой проходит диффузионный поток; B' – коэффициент, зависящий от формы зерна.

Направленный массоперенос по объему и границам зерен происходит одновременно, а их вклад в деформацию различен в зависимости от температуры, напряжения и размера зерна. Зернограницная диффузия идет значительно быстрее, чем объемная, а ее энергия активации составляет всего 0,35–0,7 от энергии активации объемной диффузии. Поэтому $D_{\text{гп}}$ не так сильно уменьшается при понижении температуры, как коэффициент объемной диффузии, и ползучесть Кобла должна вносить тем больший относительный вклад в общую диффузионную ползучесть, чем ниже температура. Установлено, что во всем температурном интервале высокотемпературной ползучести, то есть выше 0,4–0,6 $T_{\text{пл}}$, диффузионная ползучесть и, в первую очередь, ползучесть Кобла имеет большое практическое значение. Из диаграммы на рис. 4.32 видно, что температурно-силовые области проявления диффузионной и высокотемпературной ползучести сильно перекрываются. В этих условиях вклад диффузионной ползучести в общее удлинение тем значительнее, чем выше температура, ниже напряжение и меньше размер зерна.

Хотя из выражений (4.96) и (4.97) для скорости диффузионной ползучести следует, что направленный массоперенос может, казалось бы, идти при сколь угодно малом напряжении, экспериментально было установлено наличие у каждого материала порогового

напряжения S_0 , ниже которого диффузионная ползучесть не развивается:

$$S_0 = (A/d) \exp(U/kT), \quad (4.101)$$

где A и U – константы, а d – размер зерна. Из этого уравнения следует, что пороговое напряжение уменьшается с повышением температуры и укрупнением зерна. В области высоких гомологических температур S_0 становится настолько малым, что его трудно экспериментально зафиксировать.

4.4.5. Характеристики ползучести

Основной целью испытаний на ползучесть при растяжении является определение *предела ползучести* материала. Предел ползучести – это наибольшее условное растягивающее напряжение, при котором скорость или деформация ползучести за определенное время достигают заданной величины.

Если допуск дается по скорости ползучести, то предел ползучести обозначается буквой σ с двумя индексами – нижний соответствует заданной v_p , %/ч, а верхний – температуре испытания, °C. Например, $\sigma_{1 \cdot 10^{-4}}^{1100}$ – это предел ползучести при 1100°C и $v_p = 1 \cdot 10^{-4}$ %/ч. Если задается относительное удлинение и время его достижения, то в обозначение предела ползучести вводят три индекса: верхний соответствует температуре испытания, а два нижних – деформации и времени. Например, $\sigma_{\delta/1000}^{800}$ – предел ползучести при 800 °C, когда $\delta = 1$ % достигается за 1000 часов.

Предел ползучести характеризует напряжение, под действием которого материал может длительное время работать не подвергаясь значительной деформации. Однако он ничего не говорит о сопротивлении материала разрушению при длительном воздействии температуры и напряжения. Для оценки такого сопротивления определяют *предел длительной прочности* – наибольшее напряжение, под действием которого материал при данной температуре разрушается через заданный промежуток времени. Время до разрушения называют *долговечностью*.

Методика проведения испытаний на длительную прочность близка к методике испытаний на ползучесть. Используется обычно

та же схема нагружения – растяжение. Для определения предела длительной прочности необходимо провести испытание, по крайней мере, пяти-шести образцов при разных напряжениях. Основным результатом испытания каждого образца является время до разрушения τ_p при заданном напряжении σ . Связь между τ_p и σ хорошо аппроксимируется уравнением:

$$\tau_p = B \sigma^{-m}, \quad (4.102)$$

где B и m – коэффициенты.

В логарифмических координатах эта зависимость прямолинейна и, следовательно, дает возможность экстраполировать результаты на более длительное время. Определив время до разрушения образцов, для сокращения времени испытания находившихся под напряжением, заведомо большим предела длительной прочности, строят по экспериментальным точкам прямую $\lg \sigma - \lg \tau_p$ и после ее экстраполяции до заданного времени оценивают величину этого предела (рис. 4.38, кривая 1). Обычно рекомендуемый допуск по времени составляет от 50 до 10 000 часов и определяется требованиями к испытываемому материалу. Иногда зависимость $\lg \sigma - \lg \tau_p$ характеризуется точкой перелома (рис. 11.38, кривая 2). Она соответствует переходу от внутрикристаллитного или смешанного разрушения к полностью межкристаллитному разрушению при низких напряжениях.

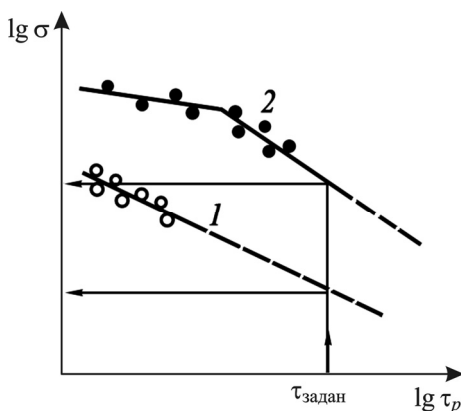


Рис. 4.38. Схема определения предела длительной прочности

Обозначение предела длительной прочности σ включает два индекса: сверху – температура испытания, °С, внизу – заданная долговечность, ч. Например, σ_{1000}^{900} – предел 1000-часовой прочности при 900 °С.

Применительно к конструкционным материалам ядерных реакторов и, в частности, к сплавам на основе циркония большую важ-

ность имеют вопросы, касающиеся *радиационной ползучести*. Радиационной ползучестью называют ползучесть в условиях нейтронного облучения, порождающего большое количество точечных дефектов. Наряду с радиационным ростом, радиационная ползучесть является одной из причин вызываемых облучением размерных изменений. Радиационная ползучесть циркониевых сплавов изучена весьма подробно, включая такие аспекты, как эффект *динамического преференса* и влияние текстуры изделий, которые, как правило, не рассматриваются при изучении обычной ползучести. Воздействию облучения на материалы посвящены следующие главы данного тома.

4.5. Разрушение

Разрушение является заключительным этапом в «жизни» материала или детали. Оно может произойти как при технологической обработке материала, так и в процессе эксплуатации готового изделия. Разрушение состоит в нарушении целостности заготовки или детали и в разделении их на отдельные части. Такое разделение обычно происходит в результате прохождения трещины через то или иное сечение заготовки, детали или образца, на примере которого мы будем рассматривать процесс разрушения. Процесс макроскопического разрушения образца начинается с образования в нем микроскопических трещин, которые при определенных условиях могут расти и развиваться¹.

Первоначально процессы разрушения анализировались в рамках макромеханики, и лишь в последние десятилетия, с развитием современных экспериментальных методов локального структурного исследования материалов, наука о разрушении обогатилась физическими моделями, описывающими его на мезо- и микроуровнях. В частности, стало возможным экспериментальное изучение локальной пластической деформации вблизи вершины движущейся трещины, что обусловило существенное изменение первоначального представления, согласно которому хрупкое разрушение отличается от вязкого отсутствия сопряженной с ним пластической деформации.

¹ См.: Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т. 2. П. 7.5.1.

4.5.1. Основные виды разрушения

В макроскопических теориях прочности, в зависимости от вида напряжений, вызывающих разрушение, различают *разрушение отрывом* и *разрушение срезом*. Орыв происходит в результате действия нормальных растягивающих напряжений, а срез – в результате действия касательных напряжений. Считается, что орыв может происходить без предварительной макропластической деформации, тогда как срезу такая деформация всегда предшествует. По этому же принципу в металловедении различают *хрупкое* и *вязкое* (пластичное) разрушение, зачастую подразумевая, что хрупкое разрушение осуществляется отрывом, а вязкое разрушение – срезом.

Переход от хрупкого отрыва к вязкому срезу в механике связывают со способом нагружения, характеризуемым *коэффициентом мягкости* $\alpha = t_{\max} / S_{\max}$, где $t_{\max}$ и $S_{\max}$ – максимальные касательное и нормальное напряжения, соответственно. При этом, учитывается также отношение *сопротивления отрыву* $S_{\text{от}}$ к *сопротивлению срезу* $t_{\text{ср}}$ и *сопротивление начальной пластической деформации* $t_{\text{т}}$, являющиеся характеристиками материала. Для примера в табл. 4.5 представлены приблизительные величины сопротивления отрыву $S_{\text{от}}$ и срезу $t_{\text{ср}}$ для некоторых металлических материалов.

Таблица 4.5

Типичные значения сопротивления отрыву $S_{\text{от}}$ и срезу $t_{\text{ср}}$

Материал	Термообработка	$S_{\text{от}}$, МПа	$t_{\text{ср}}$, МПа
Карбид вольфрама	–	350	1000
Алюминиевые сплавы	Закалка + старение	260	250
Железо	Отжиг	700	430
Хромистая сталь	Закалка + отпуск	2060	1420

Если $S_{\text{от}} \ll t_{\text{ср}}$, то материал должен быть склонен к хрупкому разрушению путем отрыва, а если $S_{\text{от}} \gg t_{\text{ср}}$, то должно наблюдаться вязкое разрушение путем среза. При $S_{\text{от}} \approx t_{\text{ср}}$ склонность материала к обоим видам разрушения будет близкой. Если при нагружении максимальное касательное напряжение $t_{\max}$ достигнет $t_{\text{т}}$ раньше, чем максимальное нормальное напряжение $S_{\max}$ сравняется с $S_{\text{от}}$, то разрушение будет идти путем среза. Если же при нагружении

прежде, чем начнется пластическая деформация, будет достигнуто условие $S_{\max} \geq S_{\text{от}}$, то разрушение будет идти путем отрыва.

Если материал настолько хрупок, что $t_t = t_{\text{ср}}$, то при любых условиях нагружения он не будет пластически деформироваться. Но среди металлов и сплавов таких материалов нет, – у всех металлических материалов $t_t < t_{\text{ср}}$. Поэтому, изменяя условия испытания, любой из них можно заставить пластически деформироваться.

4.5.2. Зарождение трещины

Прочность большинства материалов на несколько порядков меньше значения теоретической прочности на разрыв, полученного в предположении об одновременном разрыве межатомных связей по всей плоскости разрушения. Это заставляет предположить, что разрыв межатомных связей происходит не одновременно по всей плоскости, а последовательно – аналогично тому, как распространяется сдвиг по плоскости скольжения при движении дислокации. Такая ситуация реализуется при продвижении вдоль плоскости разрушения острой трещины, вызывающей концентрацию напряжений у ее вершины и последовательный разрыв связей между встречающимися на пути трещины парами атомов. В соответствии с этим, рассмотрение процессов разрушения материала состоит, в основном, в анализе поведения содержащихся в материале трещин.

Разрушение включает в себя две стадии: зарождение зародышевой трещины и ее распространение. Вторая стадия разрушения является наиболее важной. Именно она в основном определяет сопротивление материала разрушению.

По механизму зарождения трещин они принципиально не различаются. Считается, что в момент зарождения микротрещины имеют длину $\sim 10^{-4}$ мм. Зарождение трещины является следствием сильной локальной концентрации напряжений вблизи дислокационных конфигураций, формирующихся при предшествующей пластической деформации. Наиболее часто трещины возникают в голове скоплений дислокаций вблизи каких-либо барьеров: включений вторичных фаз, границ зерен, двойников и т.д. В непосредственной близости от барьера (рис. 4.39) краевые дислокации в плоском скоплении могут под действием напряжений оказаться настолько тесно прижатыми друг к другу, что полости под их экс-

трапловкостями сливаются, образуя зародышевую микротрещину. Эта трещина располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения дислокаций, под действием растяжения в результате концентрации касательных напряжений в головной части скопления. При действии такой модели трещина возникает при величине локаль-

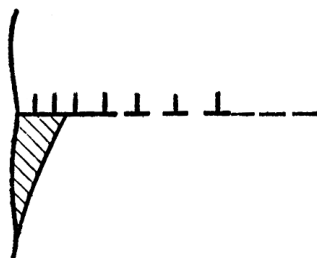


Рис. 4.39. Схема зарождения трещин у дислокационных скоплений

ных касательных напряжений у вершины скопления $10^{-1} G$, чему соответствует образование скопления из $10^2 - 10^3$ дислокаций.

Предложен еще целый ряд механизмов трещинообразования, базирующихся на рассмотрении различных вариантов протекания дислокационных процессов, а также распространения двойников деформации и межзеренных смещений. Для большинства таких механизмов общим является раскрытие трещины в результате возникновения препятствий на пути движущихся дислокаций и двойников или взаимное несоответствие атомных смещений, связанных с одновременным протеканием этих процессов по разным плоскостям и направлениям.

4.5.3. Критерий Гриффитса для роста хрупкой трещины

Качественное различие между трещинами связано с энергоемкостью и скоростью распространения. При *вязком разрушении* трещина распространяется с относительно малой скоростью, соизмеримой со скоростью деформации образца. В случае же *хрупкого разрушения* скорость распространения трещины очень велика, достигая 0,4–0,5 скорости распространения звука в материале образца.

Условие роста трещины в идеально хрупком теле впервые было найдено Гриффитсом на основании энергетических соображений. При рассмотрении энергетического баланса Гриффитс учитывал три компоненты энергии: энергию приложенных сил; поверхностную энергию трещины; упругую энергию деформируемого тела. Первая из них способствует развитию трещины, вторая препятствует ему, третья

может действовать и в том, и в другом направлении в зависимости от условий нагружения. В *теории Гриффитса* рассматривается пластина единичной толщины, подвергнутая действию равномерно распределенной нагрузки. Запасенная упругая энергия A в единице объема пластины без трещины характеризуется площадью треугольника под упругим участком кривой нагружения на диаграмме $\sigma - \varepsilon$:

$$A = \frac{1}{2} \sigma \varepsilon = \frac{1}{2} \sigma^2 / E. \quad (4.103)$$

При возникновении в пластине трещины длиной $2a$ под прямым углом к направлению напряжения σ высвобождается упругая энергия в зоне трещины, имеющей форму эллипса с полуосями a и $2a$, т.е. в области объемом $2\pi a^2$. При этом упругая энергия пластины уменьшается на величину W :

$$W = \frac{1}{2} \sigma^2 / E \cdot 2\pi a^2 = \pi \sigma^2 a^2 / E. \quad (4.104)$$

Образование трещины требует затраты энергии, так как возникают две новые поверхности с удельной поверхностной энергией σ_s . Полный расход энергии U составит

$$U = 4 \sigma_s a. \quad (4.105)$$

Общее изменение энергии пластины U' , связанное с образованием трещины, равно

$$U' = U - W = 4 \sigma_s a - \pi \sigma^2 a^2 / E. \quad (4.106)$$

Если высвобождаемая упругая энергия при увеличении длины трещины на da превзойдет потребность в поверхностной энергии при таком же увеличении ее длины, то трещина станет неустойчивой и ее дальнейшее распространение станет неконтролируемым. В этой связи говорят о докритическом (стабильном) и закритическом (неустойчивом) росте трещины. Условие перехода к неустойчивому росту трещины при данном внешнем напряжении σ_p , называемым *разрушающим напряжением*:

$$dU'/da = 0 \text{ или } 4 \sigma_s - 2 \pi \sigma^2 a / E = 0, \quad (4.107)$$

то есть

$$\sigma_p = (2 E \sigma_s / \pi a)^{1/2}. \quad (4.108)$$

Если растягиваемая пластина имеет достаточно большую толщину, у вершины трещины возникает объемное напряженное состояние трехосного растяжения. Для этого случая критерий Гриффитса записывается в иной форме:

$$\sigma_p = [2 E \sigma_s / (1 - \nu^2) \pi a)]^{1/2}, \quad (4.109)$$

где ν – коэффициент Пуассона.

Согласно уравнениям (4.105) и (4.106), при развитии трещины по мере увеличения ее длины необходимое для этого напряжение должно снижаться. Значит, рассматриваемый процесс развития хрупкой трещины должен быть самоускоряющимся.

Теория Гриффитса предполагает чисто упругое поведение материала в процессе разрушения и наличие существовавших до нагружения дефектов определенного размера. Когда приложенное напряжение превысит критическое значение σ_p (4.108), dU'/da станет меньше нуля и трещина будет распространяться самопроизвольно без подвода энергии извне. Соотношение (4.108) хорошо выполняется для идеально хрупких аморфных материалов. В частности, сам Гриффитс проводил опыты на стеклянных колбах различного диаметра, нагружая их внутренним давлением после нанесения трещин известной длины с помощью алмазного инструмента. Найденные из опытов значения произведения $\sigma_p a^{1/2}$ действительно оказались постоянными с очень незначительным разбросом для трещин разной длины, а определенная по формуле (4.108) величина произведения $E \sigma_s$ хорошо совпадает с рассчитанной по значениям E и σ_s , полученным из независимых экспериментов.

4.5.4. Критерий Гриффитса при учете пластической деформации вблизи вершины трещины

Для металлов, разрушающихся с заметной пластической деформацией, теория хрупких трещин Гриффитса в ее первоначальной форме неприменима. Расчеты по формулам Гриффитса для металлов дают либо нереально заниженные значения разрушающего напряжения для определенных размеров трещин, либо несообразно большие размеры трещин для известного напряжения.

Причина этих расхождений в том, что при росте хрупкой трещины в пластичных материалах затрачивается значительная работа на пластическую деформацию объемов, прилегающих к поверхности излома. Пластическая деформация вблизи вершины трещины осуществляется путем движения дислокаций в сравнительно тонком слое, в котором напряжение превышает предел текучести материала. Причем, протекание этой пластической деформации опре-

деляется особенностями распределения напряжений вблизи вершины трещины.

Согласно проводимому в рамках теории упругости рассмотрению, в вершине трещины длиной $2a$ с радиусом у вершины $r_{тр}$, расположенной перпендикулярно направлению приложенного напряжения, имеет место концентрация напряжений, при которой соотношение между величиной приложенного напряжения σ и локальным растягивающим напряжением σ_{max} таково:

$$\sigma_{max} = \sigma q = \sigma [1 + 2 (a/r_{тр})^{1/2}], \quad (4.110)$$

где q – коэффициент концентрации напряжений.

Формула (4.110) показывает, что для предельно острой трещины при $r_{тр} \rightarrow 0$ σ_{max} неограниченно возрастает, так что при любых конечных a должно произойти разрушение, что не согласуется с реальным положением. Это несоответствие вызвано тем, что формулы теории упругости, оперирующей со сплошной средой, неприменимы при уменьшении размеров рассматриваемых областей до межатомных, так как при этом среда перестает быть однородной и непрерывной. Однако, оказывается, что коэффициент концентрации q даже при $r_{тр} \rightarrow 0$ можно приближенно считать равным $1 + 2 (a/b)^{1/2}$, где b – межатомное расстояние. В результате концентрации напряжений вблизи вершины острой трещины локальные напряжения заведомо превысят предел текучести материала, и поэтому критерий Гриффитса требует изменений, учитывающих энергозатраты в зоне пластической деформации вблизи вершины трещины.

Для этого в первоначальном выражении для критерия Гриффитса (4.108) удельную поверхностную энергию σ_s заменяют на сумму $\sigma = \sigma_s + \sigma_{пл}$, где $\sigma_{пл}$ – работа пластической деформации, которая затрачивается на рост трещины. В большинстве случаев $\sigma_{пл} \approx 10^3 \sigma_s$, так что критерий Гриффитса для металла можно приближенно записать как

$$\sigma_p \approx (2E \sigma_{пл} / \pi a)^{1/2}. \quad (4.111)$$

Таким образом, при распространении хрупкой трещины в металлах должно соблюдаться равенство выделяющейся энергии упругой деформации и работы пластической деформации. Поскольку $\sigma_{пл}$ значительно больше σ_s , критическая длина трещин в металлах имеет величину порядка миллиметров, в то время как в истинно хрупких материалах, например, стекле, – микрометры.

Для характеристики работы, которую надо затратить на образование новой поверхности трещины единичной длины или переместить фронт трещины единичной длины на единичное расстояние, используется *параметр Ирвина* G , называемый также *сопротивлением продвижению трещины*:

$$G = dW/da = \pi\sigma^2 a/E. \quad (4.112)$$

Этот параметр равен первой производной упругой энергии (4.104), выделяющейся при раскрытии трещины, по длине трещины. Переписав критерий Гриффитса (4.111) в виде:

$$\pi\sigma^2 a/E = 2\sigma_{пл}, \quad (4.113)$$

обнаруживаем, что стоящее слева произведение, равное параметру Ирвина G (4.112), определяет ту максимальную величину работы пластической деформации, сопряженной с ростом трещины длиной $2a$, при которой под действием напряжения σ эта трещина движется, как хрупкая. Поэтому параметр G используют в качестве энергетического критерия разрушения.

Переписав критерий Гриффитса (4.111) в виде:

$$\sigma(\pi a)^{1/2} = (2E\sigma_{пл})^{1/2}, \quad (4.114)$$

используем левую часть равенства (4.114) в качестве параметра K , являющимся силовым критерием разрушения и связанным с энергетическим критерием G соотношением:

$$G = K^2/E. \quad (4.115)$$

Параметр K характеризует локальное повышение уровня растягивающих напряжений у вершины трещины и называется *коэффициентом интенсивности напряжений* K . Этот коэффициент интерпретируется как напряжение, действующее впереди вершины трещины вдоль направления ее распространения на расстоянии $\frac{1}{2}\pi$ (мм) от вершины. Если известен коэффициент K в какой-то момент развития трещины, то, разделив его на $(2\pi)^{1/2} \approx 2,5$, получается значение напряжения в точке, удаленной на 1 мм от вершины трещины в направлении ее дальнейшего развития.

В зависимости от характера взаимного смещения поверхностей раскрывающейся трещины, используют разные коэффициенты интенсивности напряжений. В наиболее важном для практики случае раскрытия трещины под действием растягивающих напряжений

рассматривается коэффициент K_1 . При оценке сопротивления разрушению наиболее важен коэффициент интенсивности напряжений, а также сопротивление продвижению трещины в момент начала закритического развития трещины, когда ее длина a в уравнении (4.112) достигает критической величины. Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{1c} и соответствующий параметр G_{1c} называют *вязкостью разрушения*.

4.5.5. Связь характера разрушения со структурой материала

В зависимости от того, распространяется ли трещина по телу зерна или по границам зерен, различают, соответственно, *транскристаллитное* (внутризеренное) и *интеркристаллитное* (межзеренное) разрушение. Вязкое разрушение бывает обычно внутризеренным, тогда как межзеренное разрушение – хрупким (рис. 4.40).

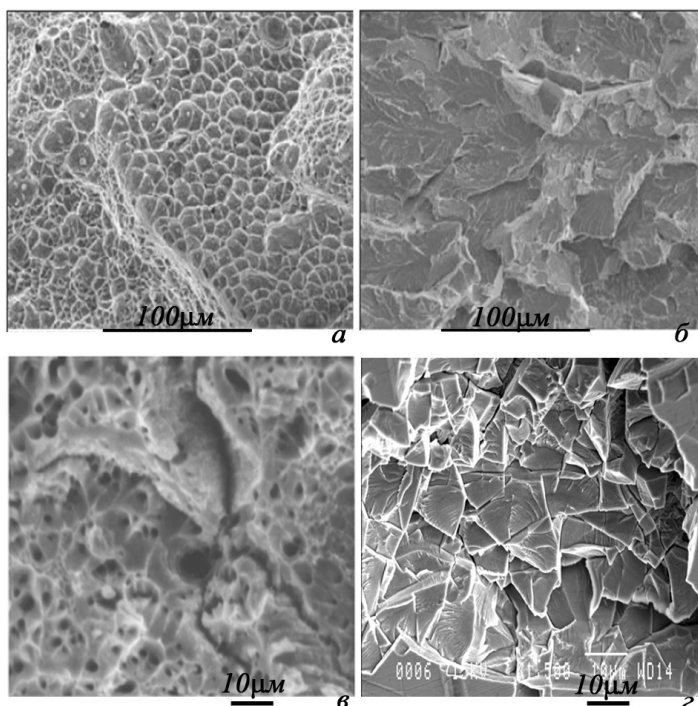


Рис. 4.40. Микроструктура поверхности вязкого (а, в) и хрупкого изломов (б, г)

Вязкое разрушение происходит обычно после значительной пластической деформации материала. Главной особенностью вязкого разрушения являются медленное развитие трещин и высокая энергоемкость, обусловленная необходимостью затраты значительной работы на пластическую работу вблизи вершины трещины. Поэтому вязкое разрушение – наименее опасный и, можно сказать, желательный вид разрушения, так что ему уделяется не так много внимания, как хрупкому. Анализ вязкого разрушения наиболее важен в связи с рассмотрением поведения металла в условиях обработки давлением, где имеют место большие пластические деформации и разрушение, в том числе вязкое, недопустимо.

В зависимости от материала, геометрии образца, способа и условий нагружения вязкое разрушение может развиваться разными способами. Поэтому варьируется также макрогеометрия поверхности разрушения. Особенности вязкого разрушения отражаются на структуре поверхности разрушения. При визуальном осмотре невооруженным глазом она обычно матовая, неровная, часто со следами пластической деформации в виде грубых полос скольжения. Тонкую структуру излома выявляют путем фрактографического анализа, в последние годы проводимого, как правило, с помощью получившей широкое развитие растровой электронной микроскопии. Фрактографический анализ позволяет классифицировать изучаемые изломы и дает важную информацию о механизмах разрушения.

С практической точки зрения хрупкое разрушение гораздо важнее, чем вязкое. Это наиболее опасный вид разрушения, характеризующийся катастрофически большой скоростью и протеканием под действием сравнительно низких напряжений. По современным воззрениям, в металлических материалах идеально хрупкого разрушения не бывает и хрупкая трещина, подобно вязкой, возникает в результате пластической деформации. Ее развитие происходит в основном на закритической стадии в отличие от вязкой трещины, подрастающей стабильно. Вероятность хрупкого разрушения увеличивается с уменьшением мягкости α схемы нагружения и с повышением показателя ее трехосности.

При транскристаллитном разрушении хрупкая трещина (трещина *скола*) распространяется обычно вдоль кристаллографических плоскостей с малыми индексами. Так, в ГПУ металлах плоскостя-

ми скола являются плоскости (0001), в ОЦК металлах – плоскости {001}; однако, в ГЦК металлах трещин скола, как правило, не наблюдается. Среди однофазных материалов к хрупкому интеркристаллитному разрушению особенно склонны металлы и сплавы технической чистоты, в которых развита зернограничная сегрегация примесей, в результате чего поверхностная энергия границ снижается, облегчая тем самым развитие трещины по границам. Когда по границам зерен располагаются прослойки второй фазы, трещина, распространяющаяся по межфазной поверхности, может пойти также вдоль поверхности скола внутри включений.

Существуют два основных способа формирования поверхности излома: (1) путем зарождения, роста и слияния множества микротрещин и (2) путем зарождения трещины скола и ее распространения. При различных комбинациях этих способов наблюдаются структуры изломов, промежуточные между типично хрупкими и типично вязкими.

4.5.6. Температура хрупко-вязкого перехода и пути ее снижения

Склонность металлических материалов к хрупкому разрушению особенно сильно зависит от температуры испытания: чем ниже температура, тем обычно больше вероятность хрупкого разрушения. На температурной зависимости показателя пластичности металлических материалов выделяют интервал перехода ΔT_x от хрупкого разрушения (близкие к нулю значения показателя пластичности) к вязкому (значительные по величине показатели пластичности) (рис. 4.41). Вместо интервала переходных температур часто используют какую-то одну *температуру хрупко-вязкого перехода* T_x – верхнюю или нижнюю границы интервала ΔT_x , либо температуру, соответствующую середине этого интервала. Величина T_x ши-

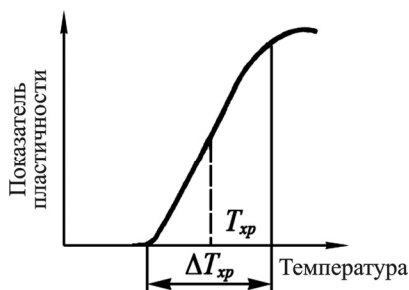


Рис. 4.41. Зависимость показателя пластичности от температуры

роко используется как характеристика склонности материала к хрупкому разрушению: чем выше T_x , тем больше эта склонность¹.

Температура хрупко-вязкого перехода не является константой материала. Она сильно зависит от его структуры, а также от условий испытания. Чем жестче схема испытания и больше скорость деформации, тем выше T_x . Сильно влияют на T_x различного рода надрезы, присутствующие на поверхности любого образца в виде рисок. Чем выше качество обработки поверхности образца, тем ниже T_x при прочих равных условиях. У пластичных по своей природе материалов перехода в хрупкое состояние при мягких схемах испытания трудно добиться вплоть до абсолютного нуля. В таких материалах T_x удастся определить только при использовании жестких динамических испытаний образцов с надрезом. Поэтому сравнение T_x разных материалов имеет смысл только в случае идентичности условий определения этой температуры.

Опасность хрупкого разрушения состоит в том, что оно идет под действием относительно низких напряжений. Основные способы снижения T_x включают: изменение химического состава материала очисткой от примесей или легированием и воздействие на структуру материала путем изменения режимов плавки, кристаллизации, обработки давлением, термообработки и т.д. По Гриффитсу, величина напряжения, при котором трещина распространяется как хрупкая, является функцией модуля упругости E , поверхностной энергии стенок трещины σ_s , работы пластической деформации $\sigma_{пл}$ и длины трещины a . Модуль упругости является константой материала, и его можно существенно изменить только путем сильного легирования. Поверхностная энергия σ_s также трудно поддается регулированию, тем более, что факторы (в основном легирование), увеличивающие σ_s , часто затрудняют пластическую деформацию, уменьшая $\sigma_{пл}$. Остаются два параметра – $\sigma_{пл}$ и a , – через которые обычно и воздействуют на величину разрушающего напряжения.

Температура хрупко-вязкого перехода чувствительна к структуре материала и содержанию в нем примесей, особенно – примесей внедрения в ОЦК металлах. Металлы и сплавы, у которых температура перехода из пластичного состояния в хрупкое лежит выше

¹См.: Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т. 3. П. 7.5.1.

комнатной, называют *хладноломкими*. Проблема хладноломкости особенно остра для многих металлов и сплавов с ОЦК решеткой.

В очень чистых монокристаллах ОЦК металлов хрупкое разрушение не наблюдается до самых низких температур; но при наличии, например, в железе всего 10^{-4} % (ат.) углерода уже можно обнаружить хрупко-вязкий переход. В металлах VI-а группы (Cr, Mo, W) он проявляется при еще меньших концентрациях примесей внедрения¹. С увеличением их концентрации T_x закономерно повышается (рис. 4.42).

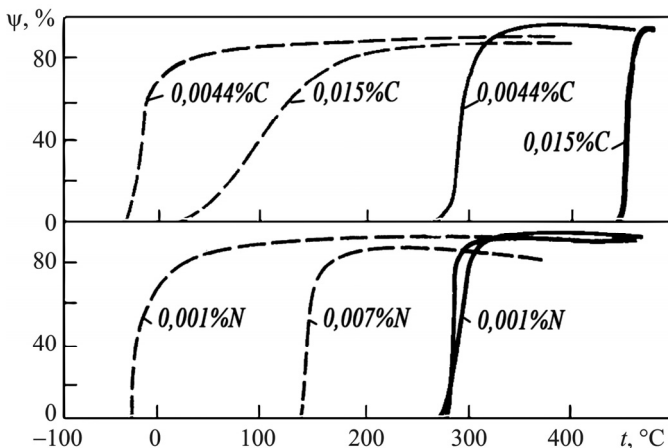


Рис. 4.42. Влияние углерода и азота на хрупко-вязкий переход хрома в рекристаллизованном (—) и деформированном (---) состояниях

Сильное влияние примесей внедрения на величину T_x связано с эффективной блокировкой ими дислокаций в ОЦК решетке и, соответственно, с резкой температурной зависимостью их предела текучести. Кроме того, из-за низкой предельной растворимости примесей внедрения в ОЦК металлах уже при их малых концентрациях образуются частицы вторичных фаз (карбидов, оксидов, нитридов и др.). Это также способствует хрупкому разрушению, особенно межзеренному, при выделении частиц на границах зерен.

В ОЦК металлах межзеренное разрушение часто наблюдается и в отсутствие частиц вторичных фаз. В таких случаях его связывают

¹ См.: Физическое материаловедение. — М.: МИФИ, 2021. Т. 2. П. 7.5.2.

с равновесной сегрегацией примесей на межзеренных границах, отличающихся от внутренних областей зерен повышенной искаженностью кристаллической решетки и потому – повышенной растворимостью примесей внедрения. Когда атом примеси внедрения располагается вблизи дислокационной линии, локальная искаженность решетки оказывается меньше, чем при его расположении в бездефектной решетке. Взаимосвязь дислокаций и примесных атомов снижает подвижность дислокаций, затрудняя тем самым протекание пластической деформации в вершине трещины и способствуя превращению трещины в хрупкую. Таким образом, первое направление борьбы с хладноломкостью ОЦК металлов – их глубокая очистка от примесей внедрения, что в конечном итоге увеличивает $\sigma_{пл}$.

Облегчению пластической деформации у вершины трещины будет способствовать и устранение других барьеров, тормозящих перемещение дислокаций (дислокационных барьеров, дисперсных частиц второй фазы и т.д.).

На склонности ОЦК металлов к хрупкому разрушению сильно сказываются также особенности их структуры, неявно приводящие в критерий Гриффитса через длину трещины a^1 . Измельчение зерна, формирование полигональной структуры, коагуляция внут-

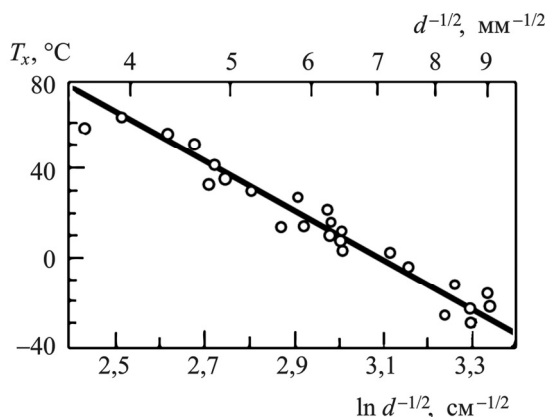


Рис. 4.43. Зависимость температуры хрупко-вязкого перехода мягкой стали от размера зерна

ризеренных выделений и измельчение частиц вторичных фаз, располагающихся на межзеренных границах – все эти факторы препятствуют росту трещин. Длина зародышевой трещины обусловлена степенью концентрации напряжений у места ее возникновения. Если исходить из схемы зарождения

¹ См.: Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т. 2. П. 7.5.2.

трещины у дислокационного скопления, то ее длина a определяется мощностью этого скопления, являющейся функцией числа систем скольжения и длины свободного пробега дислокаций. Чем больше локализовано перемещение дислокаций в отдельных плоскостях и направлениях, тем больше вероятность зарождения длинных трещин. И наоборот – если дислокации на начальных стадиях деформации перемещаются по множеству систем скольжения, но на более короткие расстояния, то зародышевые трещины оказываются короче. В первую очередь этому способствует измельчение зерна. По теории хрупкого разрушения Коттрелла-Петча T_x линейно связана с $\ln d^{-1/2}$, где d – размер зерна, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 4.43).

Измельчение зерна способствует снижению склонности к хрупкому разрушению и по другой причине. Границы зерен затрудняют переход трещины скола из одного зерна в другое, поскольку такой переход связан с изменением направления распространения трещины из-за взаимной разориентации соседних зерен и их плоскостей скола. Чем мельче зерна, тем чаще встречается трещина с их границами и тем труднее развиться хрупкой трещине.

Уменьшить пути сдвигов и укоротить зародышевую трещину можно введением в матричную фазу дозированного количества частиц второй фазы, расстояние между которыми будет достаточным лишь для ограниченного перемещения свободных дислокаций.

11.5.7. Схема Иоффе перехода из хрупкого в пластичное состояние

Переход из хрупкого состояния в пластичное А.Ф. Иоффе объяснил на основе сопоставления температурных зависимостей хрупкой прочности и напряжения начала пластической деформации, то есть сопротивления отрывом $S_{от}$ и предела текучести t_t , соответственно (рис. 4.44). Величина $S_{от}$ слабо зависит от температуры, тогда как предел текучести t_t при нагреве материала резко падает. Температура перехода T_x отвечает точке пересечения кривых $S_{от}$ и t_t . Ниже T_x разрушающее напряжение $S_{от}$ достигается раньше, чем предел текучести t_t , и разрушение происходит хрупко, без предварительной пластической деформации. Выше T_x при нагружении образца в процессе испытания сначала достигается t_t и идет пла-

стическая деформация, а только потом происходит разрушение, которое в этих условиях обычно вязкое.

Схема Иоффе применима при рассмотрении поведения макрообразца и не учитывает локальной концентрации напряжений у вершины движущейся трещины. Если напряжения здесь значительно превзойдут предел текучести, то развитие трещины будет сопряжено с пластической деформацией и работа этой деформации может оказаться настолько большой, что в соответствии с критерием Гриффитса трещина уже не сможет распространяться как хрупкая. Поэтому для того, чтобы ниже T_x действительно происходил переход из пластического состояния в хрупкое, необходима достаточно резкая температурная зависимость t_t (кривая 1 на рис. 4.44). Тогда ниже T_x даже у вершины трещины напряжения не превзойдут t_t . Если же предел текучести в условиях испытания слабо зависит от температуры (кривая 2 на рис. 4.44), то перехода из пластического состояния в хрупкое наблюдаться не будет.

У материалов с резкой температурной зависимостью предела текучести обычно наблюдается и сильная чувствительность t_t к скорости деформации: увеличение скорости вызывает рост предела текучести (кривые 1 и 1' на рис. 4.44). Это также способствует хрупкому разрушению, поскольку повышает T_x . Скорость пластической деформации вблизи вершины трещины близка к скорости ее движения. Известно также, что с увеличением скорости деформации напряжение течения растет. Так как при хрупком разрушении скорость движения трещины велика, предел текучести у вершины хрупкой трещины оказывается выше, чем у вершины вязкой трещины. В результате перед быстро движущейся трещиной пластическая деформация затруднена, работа ее мала, и трещине легче распространяться как хрупкой.

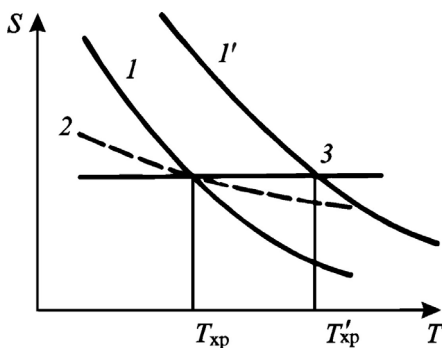


Рис. 4.44. Схема А.Ф. Иоффе, объясняющая хрупко-вязкий переход

В некоторых случаях охрупчивание материала происходит при повышении температуры. Причинами этого могут быть старение, упорядочение, оплавление легкоплавких составляющих по границам зерен (красноломкость) и др. На температурных зависимостях показателей пластичности иногда наблюдается по несколько «провалов» пластичности, каждый из которых имеет свою природу.

4.5.8. Особенности охрупчивания ОЦК металлов

В случае ОЦК металлов, которые, несмотря на их хладноломкость, удается деформировать «теплой» или холодной прокаткой, пластифицировав с помощью металлургических и технологических приемов, охрупчивание нередко происходит в результате отжига, температура которого оказывается достаточно высокой для развития рекристаллизационных процессов. В частности, такая ситуация характерна для листовых малолегированных сплавов на основе молибдена, применявшихся в качестве конструкционных материалов в космической технике.

Растворимость примесей внедрения в кристаллической решетке Мо существенно растет с усилением ее дефектности по мере пластической деформации, поскольку, располагаясь вблизи дислокаций, примесные атомы частично компенсируют искажения, вносимые в решетку этими дислокациями, и тем самым способствуют снижению ее энергии. Поэтому с помощью пластической деформации матрицы удастся постепенно раздробить и растворить частицы фаз внедрения (карбиды, нитриды, оксиды), сохраняющиеся в полуфабрикате после плавки. Однако, при заключительной термообработке полученных листов, проводимой как для снятия деформационного наклепа, так и в порядке имитации условий работы конструкции, кристаллическая решетка Мо совершенствуется, что влечет за собой уменьшение растворимости в ней примесей внедрения. В результате происходит выделение окси-карбо-нитридных фаз, частицы которых располагаются по границам зерен и резко усиливают склонность листа к хрупкому разрушению в условиях нагружения.

Кроме того, вследствие образования мелкодисперсных выделений фаз внедрения на плоскостях скола $\{001\}$ рекристаллизованные листы молибденовых сплавов, в текстуре которых преобладает

компонента $\{001\}\langle 011\rangle$, обнаруживают так называемую *45°-хрупкость*. Она состоит в том, что при попытке согнуть лист под углом 45° к направлению прокатки, по линии его изгиба сразу происходит разрушение, тогда как при других направлениях изгиба разрушение происходит не столь легко.

4.5.9. Некоторые возможности методов физического металловедения при изучении процессов разрушения

Исторически теория разрушения начала развиваться в рамках механики сплошных сред, и только на протяжении последних десятилетий стали появляться многочисленные работы, в которых рассмотрение процессов разрушения проводится преимущественно под углом зрения, характерным для физического материаловедения. Этому в значительной мере способствовало развитие экспериментальных методов растровой электронной микроскопии¹ и микроспектрального анализа². Растровая электронная микроскопия позволяет изучать морфологию поверхностей и, в частности, поверхностей разрушения, а микроспектральный анализ дает информацию о локальном распределении легирующих или примесных атомов.

Вблизи вершины трещины в растягиваемом образце действуют растягивающие напряжения, описываемые эпюрой напряжений, показанной на рис. 4.45, и превышающие приложенное напряжение в q раз, где q — коэффициент концентрации напряжений. Согласно (4.107), напряжение в вершине трещины $\sigma_{\max}$ может многократно превышать приложенное напряжение σ и вызывать локальное развитие разнообразных деформационных процессов, включая дробление зерен и искажение их решетки,

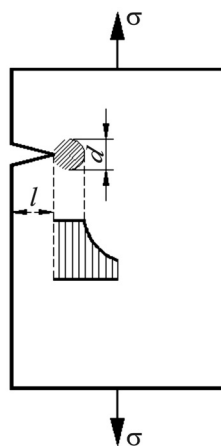


Рис. 4.45. Эпюра напряжений у вершины трещины согласно теории концентрации напряжений

¹ См.: Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т. 3. П. 10.5.3.

² См.: Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т. 3. П. 10.1.1.

а также переориентацию этих зерен и изменение исходной кристаллографической текстуры. Причем, в условиях растяжения при достаточно большой степени локальной пластической деформации вблизи вершины трещины должна формироваться текстура растяжения, отличающаяся от текстуры других участков образца, удаленных от вершины трещины и образующейся поверхности разрушения, а потому – не претерпевающих столь же значительную пластическую деформацию.

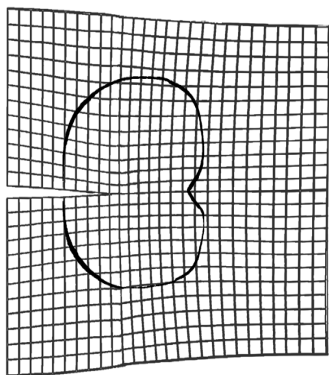


Рис. 4.46. Пластически деформированная область перед вершиной трещины в стальном образце

По мере удаления от вершины трещины действующие там локальные напряжения и связанная с ними локальная деформация постепенно спадают, причем поле деформаций характеризуется весьма сложной конфигурацией, как показывают, например, исследования, выполненные методом делительных сеток (рис. 4.46). Метод включает нанесение тем или иным способом на боковую поверхность образца с надрезом мелкой прямоугольной сетки, приложение растягивающей нагрузки, достаточной для смещения вершины надреза, и последующее измерение деформации каждой из ячеек.

Экспериментальным путем установлено, что в пластичных материалах зона пластической деформации может простираться от плоскости движения трещины вглубь материала на расстояние до 2–3 мм, а в хрупких – всего лишь до 10–20 мкм. Причем, и размеры, и форма этой зоны в одном и том же изделии с развитой кристаллографической текстурой существенно изменяются в зависимости от ориентации трещины, что особенно заметно в металлических материалах с ГПУ структурой, характеризующихся повышенной анизотропией свойств.

Применение рентгеновских методов исследования¹ при послойном анализе поверхностей разрушения позволяет оценить иска-

¹ См.: Физическое материаловедение. – М.: МИФИ, 2021. Т. 3. П. 9.6 – 9.9.

женность кристаллической решетки и выявить другие структурные изменения в пределах зоны пластической деформации, сопряженной с движением трещины и развитием разрушения. Учитывая, что поверхность разрушения формируется при прохождении волны пластической деформации, идущей впереди трещины, структуру слоев, прилегающих к поверхности разрушения, следует рассматривать как результат суперпозиции эффектов, обусловленных последовательным положением вершины трещины на разных расстояниях от данного участка.

4. 6. Усталость материалов

4.6.1. Общие характеристики явления

Под действием *циклических напряжений* в металлических материалах зарождаются и постепенно развиваются трещины, в конечном итоге вызывающие разрушение детали или образца. Такое разрушение особенно опасно потому, что может протекать под действием напряжений, намного меньших пределов прочности и текучести. Более 80 % всех случаев эксплуатационного разрушения материалов происходит в результате их циклического нагружения.

Процесс постепенного накопления повреждений в материале под действием циклических нагрузок, приводящий к изменению его свойств, образованию трещин и разрушению, называют *усталостью*, а способность противостоять усталости – *выносливостью*.

Усталостная трещина зарождается в поверхностных слоях и развивается вглубь материала, образуя острый надрез. Распространение усталостной трещины обычно длительно и продолжается до тех пор, пока сечение детали не окажется столь малым, что действующие в нем напряжения превысят разрушающие. Тогда происходит быстрое разрушение, как правило, хрупкое, из-за наличия острого надреза.

Для количественной оценки способности материала работать без разрушения в условиях циклического нагружения проводят *усталостные испытания*.

Методы испытаний на усталость разнообразны и отличаются характером изменения напряжений во времени, схемой нагружения (изгиб, растяжение – сжатие, кручение), наличием или отсутствием

концентраторов напряжений. Усталостные испытания проводятся при разных температурах и в разных средах.

Во время любого усталостного испытания на образец действуют циклические напряжения, непрерывно изменяющиеся по величине и часто по знаку. Типичные примеры используемых циклов напряжений показаны на рис. 4.47. Цикл напряжений – это совокупность переменных значений напряжений за один период их изменения.

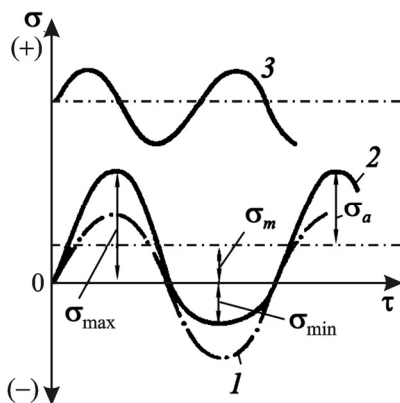


Рис. 4.47. Разновидности циклов напряжений

Для характеристики цикла используют несколько параметров: максимальное напряжение $\sigma_{\max}$, минимальное напряжение $\sigma_{\min}$, среднее напряжение цикла $\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min})/2$, амплитуда напряжений $\sigma_a = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/2$, коэффициент асимметрии $R_\sigma = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$. Если $R_\sigma = -1$ (кривая 1 на рис. 4.47), то цикл называют симметричным; если напряжения изменяются по знаку, цикл называют знакопеременным (кривые 1 и 2), если только по величине –

знакопостоянным (кривая 3). При усталостных испытаниях используют обычно симметричные знакопеременные циклы с $R_\sigma = -1$.

Наиболее распространенная схема нагружения при усталостных испытаниях – изгиб. Для испытаний в условиях циклического растяжения – сжатия используют гидропульсационные и резонансные машины. В первых в качестве гидропульсатора используют однопоршневой насос, ход поршня которого устанавливают в соответствии с заданной амплитудой цикла. Резонансные машины осуществляют циклическое растяжение – сжатие с помощью вибрирующей системы, которая состоит из пружины и массы, возбуждающей ее колебания. Результаты усталостных испытаний очень чувствительны к состоянию поверхностного слоя образца, так что для получения значимых результатов необходимо соблюдение идентичности методики подготовки образцов.

Первичным результатом усталостного испытания одного образца является число циклов до разрушения (долговечность) при заданных характеристиках цикла. По результатам испытаний серии образцов определяют *предел выносливости* σ_R – наибольшее значение максимального напряжения цикла, при действии которого не происходит усталостного разрушения образца после произвольно большого или заданного числа циклов нагружения. Каждый образец серии испытывают при определенном значении максимального напряжения цикла или его амплитуды. При этом циклы для всех образцов одной серии должны быть подобны, то есть иметь одинаковую форму и отношение различных характеристик цикла. По результатам испытания отдельных образцов строят кривую усталости в координатах «максимальное напряжение цикла $\sigma_{\max}$ (или σ_a) – долговечность N » (рис. 4.48,а) Наиболее наглядны кривые усталости в логарифмических координатах, как это видно на рис. 4.48,б.

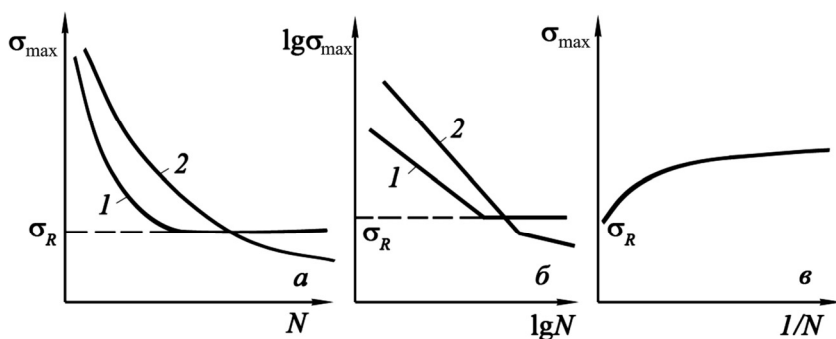


Рис. 4.48. Кривые усталости в различных координатах

По мере уменьшения максимального напряжения цикла долговечность всех материалов возрастает. Ордината, соответствующая постоянному значению $\sigma_{\max}$, и есть предел выносливости материала σ_R . Удобно оценивать σ_R также по кривым в координатах $\sigma_{\max} - 1/N$ (рис. 4.48,в). Здесь предел выносливости определяют, экстраполируя кривую в точку ее пересечения с осью ординат, где $1/N = 0$. Для металлов, у которых отсутствует горизонтальный участок на кривой усталости, определяют *ограниченный предел выносливости* – наибольшее напряжение $\sigma_{\max}$, которое материал выдерживает, не разрушаясь в течение определенного числа циклов нагруже-

ния. Это число циклов называют *базой испытания* и обычно принимают равным 10^8 .

Иногда при наличии на кривой усталости горизонтального участка говорят о *пределе усталости*, а при отсутствии такого участка – о *пределе выносливости*.

Кривые усталости, построенные при использовании циклов с $R_\sigma = -1$, для многих металлических материалов хорошо описываются *уравнением Вейбулла*:

$$\sigma_{\max} = \sigma_R + a(N+B)^{-\alpha}, \quad (4.116)$$

где a , B , α – коэффициенты.

Различают испытания на *многоцикловую усталость*, где используются большие базы испытания и значительная частота нагружения (от 10 до 300 Гц), и испытания на *малоцикловую усталость* с базой испытания, не превышающей $5 \cdot 10^4$ циклов, при частоте не более 3–5 Гц. Граница между мало- и многоцикловой усталостью соответствует зоне перехода от упруго-пластического к упругому деформированию в условиях циклического нагружения.

При наличии концентраторов напряжения характеристики выносливости снижаются.

Важной характеристикой сопротивления усталости является скорость роста трещины при усталости dl/dN .

4.6.2. Особенности протекания пластической деформации при циклическом нагружении

По мере увеличения числа циклов при любых напряжениях выше предела выносливости в образце последовательно идут следующие процессы:

- 1) пластическая деформация;
- 2) зарождение трещин;
- 3) постепенное развитие некоторых трещин при преимущественном распространении главной;
- 4) быстрое окончательное разрушение.

В условиях циклического нагружения развитие пластической деформации начинается аналогично тому, как это происходит при обычном нагружении: движение отдельных дислокаций инициируется при напряжениях, меньших предела упругости материала,

скольжение, прежде всего, начинается в благоприятно ориентированных зернах вблизи концентраторов напряжений в тех же кристаллографических плоскостях, что и при статической деформации. Однако, развитие линий скольжения, начинающееся при напряжениях ниже предела выносливости, с увеличением числа циклов нагружения приостанавливается, что свидетельствует о проявлении деформационного упрочнения даже при весьма низком уровне напряжений. При повышении напряжения линии скольжения формируются с уменьшающейся частотой вплоть до усталостного разрушения, причем, усталостные трещины зарождаются внутри полос скольжения.

Усталостные испытания монокристаллов показывают, что первая стадия упрочнения, связанная с действием моноскольжения, оказывается намного более продолжительной, чем при обычных испытаниях на растяжение. Это объясняется тем, что при циклическом нагружении не происходит направленного изменения ориентации монокристалла, поскольку повороты решетки в пределах одного цикла, включающего растяжение и последующее сжатие, в значительной мере взаимно компенсируются. Поэтому ориентации, отвечающие действию нескольких систем скольжения и повышенной скорости упрочнения, в случае циклического нагружения не достигаются, если они не являлись исходными.

Показано, что каждый цикл нагружения при усталостных испытаниях характеризуется петлей гистерезиса в пространстве координат «напряжение – деформация» (рис. 4.49). Так, при испытании монокристаллов Al было обнаружено, что ширина петли W с увеличением количества циклов N уменьшается в соответствии с зависимостью:

$$W = AN^{-q}, \quad (4.117)$$

где A – постоянная и q – мера скорости деформационного упрочнения. Для кристаллов, деформирующихся вследствие их ориентации в одной системе скольжения, величина q меньше, чем для кристаллов с ориентацией, отвечающей двойному или множественному скольжению.

Типичная для усталостных испытаний петля гистерезиса является несимметричной (рис. 4.49). Если кристалл сначала подвергается сжатию (участок AB), то кривая вскоре отходит от прямой линии,

что свидетельствует о заметной пластической деформации в точке *B*. При разгрузке петля приходит в точку *C* по прямолинейному участку, соответствующему снятию упругой деформации. Однако при наложении растягивающего напряжения пластическая деформация возникает очень быстро, сразу же после перехода напряжения через нуль (участок *CD*). Это явление, характерное как для моно-, так и для поликристаллов, носит название *эффекта Баушингера*. Чем легче активизируется пластическая деформация при растяжении после предшествующего сжатия, тем меньше упрочнение, препятствующее развитию пластической деформации и тем шире петля гистерезиса.

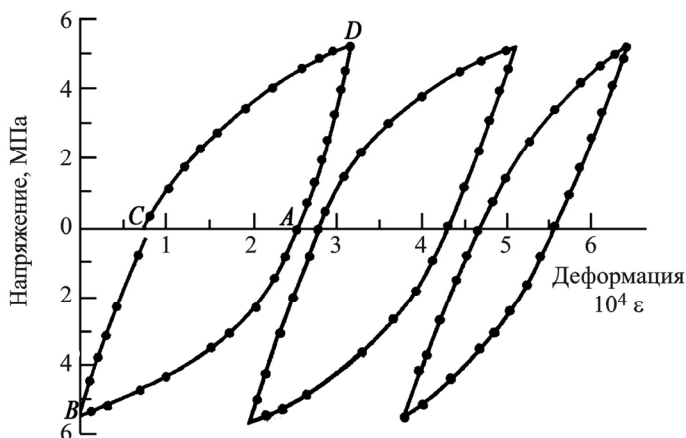


Рис. 4.49. Петли гистерезиса, полученные при циклических нагружениях монокристалла алюминия после 8, 16 и 1280 циклов

Механизм эффекта Баушингера состоит, очевидно, в том, что в исходном состоянии материала присутствующие в нем дислокации и дислокационные источники как бы заблокированы взаимодействием с другими элементами структуры и для их «разблокирования» необходимо приложение определенного напряжения, соответствующего начальному полуциклу нагружения. Однако под действием второго полуцикла, следующего непосредственно за первым, освобожденные дислокации легче приходят в движение, не успев еще подвергнуться закреплению, что и определяет увеличе-

ние вклада необратимой пластической деформации в общую деформацию образца на этом этапе.

Материалы, у которых с увеличением числа циклов ширина петли гистерезиса уменьшается, называют *циклически упрочняющимися*, а те материалы, у которых ширина петли увеличивается, – *циклически разупрочняющимися*. Если с ростом числа циклов ширина петли гистерезиса практически не изменяется, материал называют *циклически стабилизирующимся*.

Циклическое упрочнение или разупрочнение металлических материалов связано с особенностями их пластической деформации, зависящими от исходной структуры. Чистые металлы и однофазные сплавы, характеризующиеся в отожженном состоянии высокой пластичностью и относительно низкой прочностью, являются циклически упрочняющимися. После сильной холодной деформации эти же материалы ведут себя как циклически разупрочняющиеся. Циклическое разупрочнение наблюдается также у высокопрочных сплавов, содержащих в структуре большое количество дисперсных выделений вторичных фаз.

Склонность материала к циклическому упрочнению или разупрочнению хорошо коррелирует с отношением $\sigma_B/\sigma_{0,2}$: если $(\sigma_B/\sigma_{0,2}) < 1,2$, то материал оказывается циклически разупрочняющимся; если $(\sigma_B/\sigma_{0,2}) > 1,4$, то материал циклически упрочняется. При промежуточных значениях $\sigma_B/\sigma_{0,2}$ материал ведет себя как циклически стабилизирующийся.

Знак упрочнения и усталостная повреждаемость металлических материалов обусловлены особенностями дислокационной структуры, формирующейся в условиях циклической деформации. Отличительный признак дислокационной структуры металлов после низкотемпературного циклического нагружения – многочисленные пороги и дислокационные петли, появляющиеся уже на начальных этапах испытания. Это результат частых пересечений дислокаций и повышенной концентрации точечных дефектов, возникающих при движении дислокаций с порогами под действием переменных напряжений. С увеличением числа циклов образуются скопления петель и дислокаций со ступеньками, дислокационных сплетений, а затем формируются плоские малоугловые границы.

По мере роста числа циклов нагружения тонкие линии скольжения на поверхности превращаются в грубые полосы с необычным

для статической деформации рельефом. Анализ профиля этих полос показывает наличие в них выступов и впадин. Если в случае статической деформации, обнаруживающиеся на поверхности образца полосы скольжения могут быть удалены полировкой поверхности, то в случае циклического нагружения, связанный с полосами скольжения рельеф оказывается более развитым, обнаруживая впадины глубиной до 30 мкм. Этим полосам скольжения соответствует специфическая дислокационная структура как в приповерхностных слоях, так и в объеме образца. В частности, для меди, подвергнутой циклическому нагружению, характерно образование дислокационных ячеек, вытянутых вдоль полос скольжения, и регулярное чередование областей с высокой и низкой плотностью дислокаций.

В целом, развитие пластической деформации при знакопеременном циклическом нагружении является много более сложным, чем при статическом нагружении. Все дислокационные механизмы деформации, разработанные применительно к статическому нагружению, модифицируются в условиях «раскачивания» исходной дислокационной структуры посредством попеременного приложения напряжений разных знаков и при создании противоположно направленных потоков дефектов. Повышение подвижности дислокаций при низких напряжениях за счет эффекта Баушингера способствует, в частности, более раннему возникновению условий для зарождения трещин при образовании дислокационных скоплений вблизи границ. Знакопеременное нагружение играет роль инструмента, позволяющего вновь и вновь активизировать движение одних и тех же дислокаций до тех пор, пока они не образуют конструкцию, характеризующуюся повышенной устойчивостью, или же образуют петли, поры и трещины.

4.6.3. Зарождение и распространение усталостных трещин

Прямыми микроскопическими наблюдениями показано, что зародышами усталостных трещин являются поверхностные впадины в полосах скольжения. Для объяснения образования выступов и впадин на поверхности образцов при усталостных испытаниях предложен ряд возможных дислокационных механизмов.

Так, согласно механизму Коттрелла и Халла, впадины и выступы на поверхности образуются в результате последовательного действия источников, генерирующих дислокации в разных системах (рис. 4.50). Находящиеся в разных плоскостях источники M_1 и M_2 под действием прямого полупериода генерируют дислокации, которые, выходя на поверхность, образуют ступеньки A и B . На обратном полупериоде источники генерируют дислокации противоположного знака, образующие ступеньки C и D . Так как при смене знака напряжений смещаются плоскости скольжения, по которым движутся дислокации от каждого источника, уничтожения ступенек A и B не происходит; напротив, за полный цикл на поверхности образуются выступ и впадина, растущие с увеличением числа циклов.

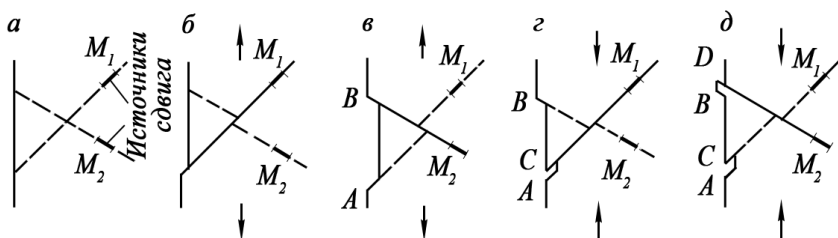


Рис. 4.50. Механизм образования поверхностных выступов и впадин при циклическом нагружении

Согласно механизму Мотта, выступы и впадины на поверхности образуются в результате кругового движения винтовых дислокаций, переходящих из одной плоскости в другую за счет поперечного скольжения под действием циклически изменяющихся напряжений (рис. 4.51). Если один конец дислокации выходит на поверхность, то в результате последовательного перехода дислокации AA' в положения BB' , CC' и DD' , объем, ограниченный контуром $ABCD$, переместится вверх или вниз параллельно линии дислокации на расстояние, равное ее вектору Бюргерса, образуя выступ или впадину.

Усталостные трещины зарождаются уже на начальных стадиях испытания и растут сначала за счет притока вакансий, в большом количестве возникающих при циклическом нагружении. Впадины в полосах скольжения могут достигать такой глубины, при которой

их дальнейшее развитие идет в результате концентрации напряжений у дна впадины, оказывающегося в роли вершины трещины.

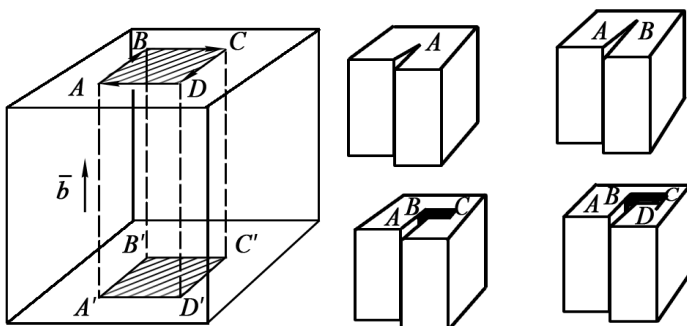


Рис. 4.51. Механизм образования впадины на поверхности при движении

Вначале усталостные трещины распространяются вдоль полос скольжения, а затем растут перпендикулярно к направлению растягивающих напряжений, то есть нормально к поверхности образца. Усталостные трещины развиваются скачками, которым отвечают бороздки на усталостном изломе, отражающие последовательные положения распространяющейся трещины (рис. 4.52). На начальных стадиях испытания в образце возникает множество трещин, но большинство их почти не развивается из-за упрочнения материала в примыкающих к трещинам объемах из-за концентрации здесь на-

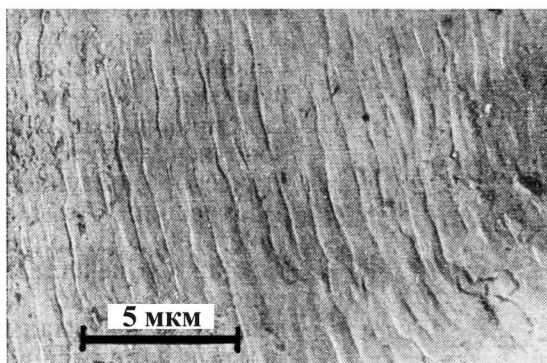


Рис. 4.52. Усталостные бороздки в структуре излома

пряжений. Дальнейшее развитие получают только те трещины, которые достигают достаточно большой длины и имеют острую вершину. Окончательное разрушение происходит в результате ослабления сечения образца какой-то одной, самой острой и глубокой трещиной.

4.6.4. Влияние различных факторов на усталость

Усталостная прочность металлических материалов реагирует на изменение условий испытания или эксплуатации значительно резче, чем многие другие механические свойства. К этим условиям относятся температура и скорость (частота) приложения нагрузки, характер напряженного состояния, свойства окружающей среды, а также характеристики самих объектов испытания – их размеры, форма и состояние поверхности. При прочих равных условиях усталостные свойства, естественно, определяются составом и структурой материала, зависящей от технологии его обработки.

Температура испытания значительно влияет на выносливость металлов. Для большинства металлов при любых температурах может быть получено разрушение, обладающее признаками усталостного. Если изменение температуры не вызывает фазовых или структурных превращений в материале, то выносливость этого материала непрерывно повышается с уменьшением температуры вплоть до абсолютного нуля. Отношение пределов выносливости многих используемых в технике сплавов при температуре жидкого азота ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) и комнатной ($\sigma_R^{-196}/\sigma_R^{+20}$) составляет 1,5–2,5.

С повышением температуры усталостного испытания в пределах низких и средних температур кривая «напряжение – число циклов» сдвигается в сторону меньших напряжений, но форма ее не изменяется (рис. 4.53).

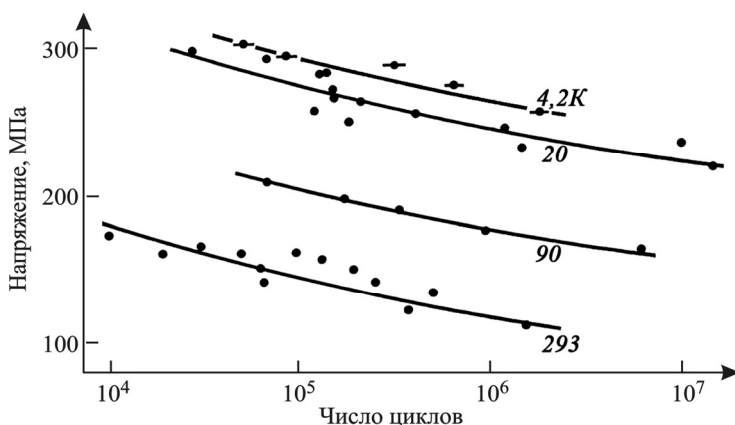


Рис. 4.53. S–N-кривые меди в области температур 4,2–293 К

Монотонная зависимость сопротивления усталости от температуры может нарушаться в результате структурных изменений, вызванных одновременным воздействием циклической деформации и повышенной температуры. Так, углеродистые стали имеют отчетливый максимум предела выносливости при 350 °С – при повышении температуры от комнатной до 350 °С предел выносливости не уменьшается, а вырастает на 50 % вследствие протекания деформационного старения и сопутствующего упрочнения.

При высоких температурах статическая составляющая цикла вызывает ползучесть материала, что приводит к снижению сопротивления усталости. Начиная с определенной температуры, эффекты ползучести проявляются даже при симметричном цикле. В результате изменяется и форма кривых усталости – исчезает горизонтальный участок, соответствующий пределу выносливости, и разрушающее напряжение непрерывно снижается с увеличением базы испытаний.

В условиях высокотемпературной усталости, как и при ползучести, формируется субзеренная структура, характер распространения трещин вместо внутризеренного становится межзеренным. Трещины зарождаются в стыках между зёрнами в результате межкристаллитных смещений или на пограничных порах, возникающих в местах встречи поверхности границы с полосами скольжения.

В реальных условиях высокотемпературной службы материалов усталостные процессы и ползучесть протекают параллельно. Большое значение имеет усталость в условиях циклического изменения температуры, например, в материалах камеры сгорания двигателей, поверхности прокатных валков, тормозных элементов колес и т.д. Если температура изменяется при постоянном напряжении, то имеет место так называемая *термическая усталость*. Способность материала сопротивляться разрушению в условиях проявления термической усталости называют *термостойкостью*. Разрушение здесь происходит как при циклическом нагружении под действием термических напряжений, так и при ползучести, идущей особенно активно вблизи максимальной температуры цикла. Чаще всего условия термоциклирования отвечают малоциклового нагружению, при котором сжатию способствует максимальная температура термического цикла, а растяжению – минимальная. Принципиаль-

ным отличием термической усталости от механической является то, что при термоциклировании уровень возникающих напряжений определяется упруго-пластическими свойствами материала, а не прикладываемой внешней нагрузкой.

Частота циклического нагружения в реальных условиях эксплуатации изделий может изменяться от нескольких циклов в месяц до нескольких тысяч циклов в секунду, то есть на 10 порядков. Однако большинство деталей машин работает в диапазоне частот от 500 до 10 000 циклов в минуту. В этом диапазоне влияние увеличения частоты нагружения на предел выносливости является довольно слабым – с ростом частоты предел выносливости увеличивается на 5–10 %. Но с увеличением максимальных напряжений цикла влияние частоты нагружения усиливается.

Влияние частоты связано в основном с действием временного фактора: при равном числе циклов увеличение частоты означает уменьшение времени и повышение скорости нагружения. Это ограничивает развитие процессов пластической деформации и приводит к уменьшению результирующего усталостного повреждения. Однако при изучении влияния частоты могут действовать сопутствующие факторы, существенно влияющие на результаты испытания. Так, при низких частотах усиливается влияние окружающей среды, поскольку значительно возрастает длительность испытания, а при высоких частотах в результате тепловыделения может существенно повышаться температура образца, особенно для материалов с низкой теплопроводностью. Поэтому при очень низких и очень высоких частотах возможны отклонения от общей закономерности, вызываемые косвенными причинами.

В том случае, когда повреждения усталостного нагружения складываются с повреждениями от ползучести говорят о *сопротивлении усталости в условиях ползучести* (creep fatigue resistance) – это сопротивление совместному действию усталости и ползучести. При действии наличия трения и износа в условиях циклирования напряжений говорят о *сопротивлении фреттинг-усталости* (fretting fatigue resistance), т.е. сопротивлению усталости, вызванной или усиленной небольшим колебательным проскальзыванием (трением) по контактной поверхности твердых тел, прижимаемых друг к другу поперечной (нормальной) нагрузкой.

Окружающая среда чрезвычайно сильно влияет на сопротивление усталости большинства материалов. Даже обычная атмосфера воздуха является важным фактором снижения усталостной прочности. Например, долговечность образцов меди при испытании в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. более чем в 10 раз превышает долговечность при атмосферном давлении. Увлажнение воздуха дополнительно уменьшает сопротивление усталости, а переход к жидким средам вызывает снижение предела выносливости на сотни процентов. Усталостные процессы в условиях одновременного воздействия коррозионной среды настолько своеобразны, что повреждение и разрушение материалов в этих условиях характеризуют специальным термином – *коррозионная усталость*. *Сопротивление коррозионной усталости* (corrosion fatigue resistance) – это сопротивление усталости, которая усилена действием коррозии, т.е. в условиях химического или электрохимического взаимодействия материала со средой.

Сопротивление коррозионной усталости металла обычно тесно связано с его сопротивлением коррозии в данной среде, поэтому повысить коррозионно-усталостную прочность удастся только теми методами, которые повышают коррозионную стойкость. В условиях одновременного воздействия коррозионной среды особое значение приобретают характеристики циклического нагружения: частота (опасны низкие частоты), асимметрия цикла (опасны растягивающие напряжения, способствующие раскрытию поверхностных трещин).

Размер испытываемых образцов оказывает очень большое влияние на усталостную прочность. Предел выносливости значительно снижается при переходе от образцов диаметром 5–10 мм к образцам диаметром 50–200 мм. Этот «масштабный эффект» имеет затухающий характер: снижение выносливости продолжается с ростом размеров образца до определенного предела (30–50 мм) и при дальнейшем увеличении размеров прекращается.

Существует несколько вариантов объяснения этого эффекта:

- 1) при увеличении размеров образца неизбежно возрастает неоднородность состава и структуры, имеющая технологическое происхождение;
- 2) при испытании крупных образцов может повышаться скорость роста трещины из-за большего запаса упругой энергии;

3) вероятность присутствия опасного дефекта в материале возрастает с увеличением его объема.

Состояние поверхности играет особую роль при циклическом нагружении, так как усталостное разрушение начинается обычно на поверхности детали даже при однородном напряженном состоянии. На практике однородное напряженное состояние реализуется очень редко, почти всегда присутствуют изгибающие моменты и роль состояния поверхности дополнительно возрастает, поскольку напряжения здесь выше, чем в глубинных слоях. Кроме того, взаимодействие материала детали с окружающей средой всегда осуществляется через ее поверхность.

Наличие на поверхности дефектов снижает усталостную прочность на десятки процентов. Это обусловлено концентрацией напряжений около дефектов. К числу дефектов, способствующих зарождению трещин на поверхности относятся локальная коррозия (например, питтинг), дефекты микроструктуры, границы зерен, остаточные напряжения, участки концентрации напряжений, пластическая деформация и технологические дефекты (например, царапины), вызванные механической доводкой поверхности материала. Известно, что около 90 % случаев выхода из строя деталей машин и инструмента при эксплуатации вызвано повреждением поверхности материалов в результате изнашивания, коррозии и усталости. В этой связи одной из важных задач является устранение дефектов поверхности, способных облегчать зарождение трещин, т.е. устранение резких нарушений сплошности (например, покрытий), царапин, коррозионных ямок и продуктов коррозии, растягивающих остаточных напряжений и других дефектов.

Контрольные вопросы

1. В чем особенности рассмотрения процессов пластической деформации металлических материалов на макро-, мезо- и микроуровнях?
2. Укажите характерные точки и участки на кривой «напряжение – деформация».
3. В чем состоит тензорное описание напряжений и деформаций и каков его физический смысл?
4. Как вывести закон Гука, исходя из общих представлений о силах межатомного взаимодействия?
5. Каковы различные формы записи закона Гука?
6. Как обосновывается необходимость введения дислокационных представлений при описании процессов пластической деформации?
7. Сопоставьте плотности упаковки атомов в основных кристаллографических плоскостях металлов с ГЦК и ОЦК кристаллическими решетками.
8. Почему плоскостями скольжения в решетке металлических материалов, как правило, являются кристаллографические плоскости с наиболее плотной упаковкой?
9. Что такое фактор Шмида?
10. Каковы принципы поворота кристаллической решетки в результате скольжения, инициируемого одноосным сжатием и одноосным растяжением?
11. Каковы траектории осей сжатия и растяжения на стереографической проекции деформируемого образца на стадиях действия одной, двух и более систем скольжения?
12. В чем состоит механизм поддержания устойчивости конечных ориентаций зерен?
13. Что такое кристаллографическая текстура и как она развивается при пластической деформации?
14. Что подразумевается под дислокационным и текстурным деформационным упрочнением?
15. Какие механизмы пластической деформации отвечают последовательным этапам деформационного упрочнения на кривой «напряжение – деформация» для монокристалла?
16. Что такое двойникование и как оно изменяет кристаллографическую ориентацию деформируемого зерна?
17. Что такое зуб текучести и каковы механизмы его возникновения?
18. В чем заключается эффект Портевена – ЛеШателье?
19. Какое влияние оказывают межзеренные границы на протекание пластической деформации в поликристалле?

20. В чем состоит правило Холла – Петча и какова его интерпретация с точки зрения особенностей пластической деформации поликристалла?
21. Как изменяется описание процессов деформации при учете их протекания во времени? В чем состоит явление неупругости?
22. Какие виды ползучести существуют? В чем состоят их отличительные особенности и механизмы?
23. Какие бывают виды разрушения?
24. В чем состоит критерий разрушения Гриффитса и как он видоизменяется при учете существования зоны пластической деформации вблизи вершины движущейся трещины?
25. Какова роль локализованной пластической деформации в процессе разрушения металлического материала при движении трещины?
26. Как объясняется переход от вязкого к хрупкому разрушению в соответствии со схемой Иоффе?
27. Какие структурные факторы влияют на склонность материалов к хрупкому разрушению?
28. Что такое усталость материалов и какие параметры используются для характеристики их усталостных свойств?
29. В чем состоит эффект Баушингера и каковы особенности его проявления в циклически упрочняющихся и разупрочняющихся материалах?
30. Чем отличается действие механизмов пластической деформации и структурообразования в условиях циклического нагружения от наблюдаемых при статическом нагружении?
31. Каковы особенности трещинообразования при циклическом нагружении?

Список использованной литературы

1. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.
2. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1979. – 496 с.
3. Полухин П.И., Горелик С.С., Воронцов В.К. Физические основы пластической деформации. – М.: Металлургия, 1982. – 584с.
4. Розенберг В.М. Ползучесть металлов. – М.: Металлургия, 1967. – 276 с.
5. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. – М.: Мир, 1972. – 408 с.
6. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. – М.: Металлургия, 1969. – 654 с.

7. Вишняков Я.Д., Бабарэко А.А., Владимиров С.А., Эгиз И.В. Теория образования текстур в металлах и сплавах. – М.: Наука, 1979. – 330 с.
8. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация. – М.: МИСИС, 1997. – 527 с.
9. Баррет Ч.С., Масальский Т.Б., Структура металлов. Части I и II. – М.: Металлургия, 1984. – 352 с., 686 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- А**
Адатом 437
Адванкансия 438
Адсорбированный атом 105
Ангармонизм 570, 605
Ангармонизм колебаний 560, 570
Анионы 347
Аннигиляция 185
Аморфная прослойка 133
Аморфные
 диэлектрики 584
 тела 296
Анизотропия 20
Анионы 347
Антисимметрия 20, 81
Антиферромагнетизм 534
Антиферромагнетики 549
Атмосферы:
 Коттрелла 240
 Снука 243
 Сузуки 243
Атом:
 адсорбированный 105
 межузельный
 – энергия образования 150
 – конфигурации:
 – гантельная 150
 – краудион 150
 – объемно-центрированная 150
 – расщепленная 150
 первично выбитый 188
Атомная масса 316
Аустенит 139, 392

База испытаний 729
Базис: 42
 A -центрированной 42
 гранецентрированной (F) 43
 обратной решетки 47
 объемноцентрированной (I) 43
 прямой решетки 47
 решетки 42
Бете кривая 560
Бикристалл 132
Бипирамида стандартная 288
БКШ теория 508
Блоки 262
Блоха стенка 539
Бозе–конденсация 509
Бозе–Эйнштейна статистика 556
Бора магнетон 516

Вакансии и межузельные атомы 147
Вакансия
 модель дискретная 149
 энергия:
 – миграции 158
 – образования 148
 центр дилатации 149
Вакансионный комплекс 166
 конфигурация 166
 подвижность 169
 энергия связи 166
Вакансионный механизм
 самодиффузии 160, 418, 432
Валентность 328
Вейсса соотношение 52, 526
Вектор:
 аксиальный 85, 116
 базисный 40, 48, 57
 Бюргерса 199
 – зернограничных дислокаций 136
 ковариантный 57
 контравариантный 57
 напряженности 84
 полярный 84
 ротации 265
 обратной решетки 51

- свойства 51
- собственный 54, 65
- трансляций 40, 43, 77
- Франка 265
- Векторы базисные:
 - примитивной в ГЦК 44
 - примитивной в ОЦК 44
- Вершинная дислокация 288
- Взаимодействие:
 - дислокаций с вакансиями и межузельными атомами 244
 - межатомное 318
 - обменное 547
 - точечных дефектов с дислокациями 237
 - химическое 498
- Винтовая дислокация 198
- Вихрь магнитного потока 511
- Внутреннее трение 609
 - крутильный маятник 612
 - метод свободных колебаний 612
 - пик 611
 - резонансный метод 612
 - спектр релаксации 611
- Волновая функция 297
- Волновое число 368
- Восприимчивость магнитная 513
 - удельная 513
 - диамагнетиков 528
 - парамагнетиков 526
- Вращение:
 - чистое или собственное 62
 - несобственное 62
- Время релаксации 489
- Выносливость материалов 726
- Вязкость разрушения 714

- Габитус 19
 - мартенсита 137
- Газ электронный 331, 358
- Гинзбурга–Ландау параметр 512
- Гипотеза де Бройля 296

- Гиромагнитное отношение 516
- Гистерезис 512
 - магнитный 512, 543
 - упругий 610
- ГЛАГ теория 512
- Гониометр 25
- Градиент химического потенциала 416
- Грани соответственные 20
- Граница:
 - антифазная 100
 - высокоугловая 132, 133
 - особая 135
 - регулярная 135
 - специальная 135
 - фасетчатая 135
 - малоугловая 132
 - кручения 132
 - наклона 132
 - – симметричная 132
 - – несимметричная 133
- Границы:
 - доменов 146, 539
 - зерен 131
 - межфазные 131
 - специальные 135
- Гриффитса:
 - критерий 712
 - теория 710
- Группа 67
 - абелева 68
 - беловская 20, 81
 - вращения 85
 - генератор 68
 - диздров 71
 - единичный элемент 68
 - кристаллографическая 83
 - обратный элемент 68
 - октаэдра 72
 - ортогональная 86
 - период 68
 - поворотов 71

- подгруппа 68
- порядок 68
- пространственная 20, 77, 89–100
- сопряженный элемент 69
- симметрии 70, 83
- тетраэдра 72
- точечная 70
 - второго рода 73
 - первого рода 71
- тривиальная 68
- трансляционная 78
- умножение 68
- циклическая 68
- четверная Клейна 70
- четыре-группа 70
- шубниковская 20, 81
- элементы 67
- Группы:
 - беловские 20
 - гомоморфные 69
 - изоморфные 69
 - Кюри 83
 - несимметричные 80
 - аксиального вектора 85
 - полярного вектора 85
 - предельные 83
 - симметричные 80
 - шубниковские 20
- Грюнаизена уравнение 594
- Давление гидростатическое 175, 460
- Движение:
 - винтовой дислокации 213
 - дислокации 202
- Двойникование 123, 670
 - механическое 123
 - направление 127, 671
 - плоскость 127, 671
 - элементы 128
 - в ГЦК структуре 128
 - в ОЦК структуре 128
- в α -Zr 128
- Де Бройль 296
- Дебая:
 - температура 566
- Дефекты:
 - дислокации 146
 - линейные 146
 - объемные 146
 - отжиг 172
 - поверхностные 146
 - точечные 146
 - вакансии 147
 - комплексы 165
 - межузельные атомы 147
 - подвижность 157
- Дефекты упаковки 271
 - энергия 281, 664
- Деформация 114
 - Бейна 139
 - главная 116
 - горячая 691
 - обратимая 619
 - однородная с инвариантной плоскостью 137
 - однородная сдвиговая 128
 - пластическая 544, 619
 - при инвариантной решетке 138
 - растяжения 116
 - решетки 138
 - чистая 138
 - вращение 138
 - сдвиговая 114, 656
 - однородная 137
 - сжатия 116
 - теплая 691
 - упругая 619
 - условная относительная 621
 - формы 138
 - эластичная 619
- Диаграмма растяжения 624
- Диамагнетизм 520, 530
 - Ландау 529

свободных электронов 529
 Диамagnetики 531
 Дилатация 138, 222
 Дисклинации 265
 I типа 266
 II типа 266
 III типа 266
 клиновaя 266
 кручения 266
 Дислокации 194
 вершинные 288
 винтовые 196
 – левовинтовые 198
 – правовинтовые 197
 двукратной мощности 269
 единичные 269
 единичной мощности 269
 зернограничные 135
 – вектор Бюргерса 136
 краевые 196
 – переползание 208
 – скольжение 202
 «леса» 660
 Ломер-Коттрелла 287
 несоответствия 247
 полные 268, 273
 расщепленные 280
 сидячие 295
 смешанные 216
 структурные 247
 упругие свойства 221
 частичные 268, 277
 – сидячая 284
 – Франка 282
 – Шокли 277
 эпитаксиальные 247
 ядро 197
 Дислокационные:
 перегибы 207
 структуры 254
 Дисперсионная кривая 552
 Дифракционное пространство 53

Дифракция 297
 нейтронов 82, 550
 рентгеновских лучей 82
 электронов 82
 Диффузия
 вакансионный механизм 160
 – коэффициент 439
 взаимная 464
 «внешняя» 464
 «внутренняя» 465
 восходящая 469
 дислокационная 433
 зернограничная 435
 межузельный механизм
 – коэффициент 441
 макроскопическое описание 416
 механизм твердофазного
 растекания 439
 поверхностная 437
 – коэффициент 438
 примесная 445
 самодиффузия 160
 – коэффициент 161
 Диффузия и кинетика фазовых
 превращений 460
 Диффузии:
 механизмы 160
 уравнение 429
 Диффузионный поток вещества 161,
 410
 Длина:
 когерентности 512
 трансляции 24
 транспортная свободного пробега
 478
 Долговечность 705
 Домен:
 антифазный 472
 магнитный 537
 Дрейф электрона 474
 Дырки 484

Жаропрочность 692

Жесткость 114

Жидкости 296

Закалка дефектов 181

Закон:

ассоциативный 68

Вегарда 99, 393

Видемана-Франца-Лоренца 598

Гаука 114, 222, 598, 631

– обобщенный 116

Дебая 599

дрейфа частиц 175

Дюлонга-Пти 561

коммутативный 68

критического сдвигового
напряжения 123

критических сдвиговых
напряжений 647

Кюри 526

Кюри-Вейсса 526

парности касательных
напряжений 621

постоянства углов 20

рациональных параметров 20

роста фазы параболический 466

Фика 409

– второй 172, 441

– первый 417

Шмида 123

Заметание 209

Зарождение трещины 708

Зерно 665

Зона:

Бриллюэна 376, 482

– для ГЦК, ОЦК решеток 379

– заполнение 382

Гинье-Престона 469

кристаллографическая 25

плоскостей 25,

– ось 25

сдвига 215

Зонная теория металлов 367

зоны энергетические 373

построение зон Бриллюэна 376

Зуб текучести 684

Изоморфизм 353

Икосаэдр 82

Инварная аномалия 597

Инвары 596

Инверсионные оси 65

Индекс четвертый 46, 47

Индексы:

Миллера 45

важнейших направлений 43, 48

узла 42

плоскости 45

Индукция поля 514

Интерметаллические соединения
402

Интеграл

Гаусса 421

обменный 534

Иоффе схема 738

Испытания:

механические 619

усталостные 726

Источник Франка–Рида 249

Каскады смещений 189

Катионы 347

Квадратичная форма 59

Квант магнитного потока 512

Квантовые числа:

главное 298

орбитальное 299

магнитное 299

спиновое 303

Квазикристаллы 81. 102

Класс сопряженных элементов 69

Классификация фаз в сплавах 401

Классы:

- кристаллические 71, 74
- лауэвские 75
- симметрии 74
- энантиоморфные 75
- Колебания нормальные 552
 - акустические 554
 - оптические 554
- Коллективизация электронов 331
- Компактность:
 - степень 333
 - структур 333
- Комплекс кристаллографический
 - 25
 - обратный 25
 - полярный 25
 - прямой 25
 - центр 25
- Комплексы точечных дефектов 165, 430
- Конденсированные системы 295
- Константа:
 - упругой жесткости 114
 - упругой податливости 114
- Контур Бюргерса 200
- Конфигурационная энтропия 153
- Конфигурация и энергия связи комплексов 166
- Конфигурация краудина 150
- Конформное отображение 29
- Координатные сетки:
 - Вульфа 29
 - Болдырева 30
- Координаты сферические 300
- Координационное:
 - число 86, 340
- Координационный многогранник 86
- Коэрцитивная сила 544
- Коэффициент:
 - активности 453
 - взаимной диффузии 421, 452
- Грюнайзена 594

- диффузии 162, 419
 - зернограничной 435
- интенсивности напряжений 714
- концентрации напряжений 724
- линейного расширения 590
- мягкости 707
- объемного расширения 590
- парциальный диффузии 452
- Пуассона 117, 598, 635
- самодиффузии 161, 162, 456
- сжимаемости 594
- теплопроводности 578
- теплоемкости электронной 572
- термического расширения 594
- упругой жесткости 636
- упругой податливости 637
- Холла 495
- Коэффициенты упругой:
 - жесткости 116, 636
 - гексагональных кристаллов 117
 - кубических кристаллов 117
 - моноклинных кристаллов 117
 - ромбических кристаллов 117
- податливости 116
- самодиффузии 418
- Кривая Бете-Слейтера 535
- Кривые отжига 175
- Кристалл 19, 296
 - валентный 320
 - жидкий 296
 - ионный 320
 - молекулярный 332
 - несоизмерный 81
 - слоистый 330
 - упругие свойства 114
- Кристаллическая форма 45
- Кристаллические классы 71
- Кристаллическое:
 - пространство 22
 - состояние 19
 - вещество 21
- Кристаллография 19

двухмерная 81
мартенситных превращений 139
пластической деформации 122
Кристаллофизика 106
Критерий
Гриффитса 712
Линдемана 595
Франка 271, 281
энергетический 270
Критическая:
температура в сверхпроводниках 505
плотность тока 506
Критическое магнитное поле 506
Кронберга-Вильсона соотношение 134
Круг малый 36
Круг проекции основной 27
Куперовская пара 509
Кюри температура (точка) 503
Кюри–Вейсса закон 526

Ландау диамагнетизм 529
Лантаноидное сжатие 317
Лауэ метод 82
Лоренца:
число 588
сила 495

Магнетон Бора 516
Магнитная
восприимчивость 513
– атомная 514
– объемная 513
– удельная 513
проницаемость 542
– относительная 514
Магнитно-неупорядоченные
вещества:
диамагнетики 514
парамагнетики 514

Магнитно-неупорядоченные
вещества:
антиферромагнетики 514
ферромагнетики 514
ферромагнетики 514
Магнитный гистерезис 513, 543
Магнитострикция 546
Магнон 507
Мартенсит 136, 137
решетка 139
Материал циклически:
разупрочняющийся 731
упрочняющийся 731
стабилизирующийся 731
Материалы
композиционные 590
магнитомягкие 545
магнитотвердые 546
Матиссена правило 486
Матрица:
вращения 62
метрическая 40
– обратной решетки 49
– сингоний 41
ортогонального преобразования 53
– интерпретация
– – активная 56
– – пассивная 56
поворота 54
поворотных элементов симметрии 64
подобия 57
след 54, 63
Матричное представление 119
Межатомные связи:
силы Ван-дер-Ваальса 321
ионная 321
ковалентная 321
металлическая 321
Межплоскостное расстояние 52
Металлы 319

- актиноиды 337
- истинные 314
- лантаноиды 336
- непереходные 334
- переходные 313, 335
- хладноломкие 719
- щелочные 315
- Метод:
 - Больцмана-Матана 421
 - Грузина 419
 - Дебая–Шерера 83
 - изохронного отжига 178
 - комбинированного изохронного и изотермического отжига 180
 - Лауэ 82
 - меченых атомов 418
 - отношения угловых коэффициентов 177
 - постоянной скорости нагрева 178
 - сечения 176
- Методы анализа кривых отжига 175
- Метрическая матрица 40
- обратной решетки 49
- прямой решетки 41
- Механизм:
 - Френкеля 171
 - Шоттки 171
- Механизмы диффузии:
 - в металлических кристаллах 427
 - вакансионный 427
 - межузельный 427
 - обменный 427
 - рассеяния электронов
 - на локальных центрах 486
 - на фононах 486
 - релаксационный 430
- Миграция вакансии 157
- Множитель
 - Больцмана 430
 - корреляционный 162, 443
 - Ланде 524
 - повторяемости 46
 - термодинамический 453
- Многогранник координационный 86
- Модель:
 - Дебая 564
 - Зегера 664
 - Мотта 662
 - островковая 134
 - Пайерлса и Набарро 205
 - Фишера 436
 - Эйнштейна 562
- Модель деформации:
 - Закса 684
 - Кобла 703
 - Кохендорфера 684
 - Набарро-Херринга 701
 - Тейлора 684
- Модуль:
 - волновой функции 298
 - всестороннего сжатия 598
 - нормальной упругости 598
 - объемной деформации 631
 - релаксированный 694
 - сдвига 117, 598, 634
 - упругости (Юнга) 114, 598, 634
 - в произвольном направлении 117
- Мозаика Пенроуза 103
- Молекула
 - гетеронуклеарная 324
 - гомонуклеарная 324
- Момент:
 - дипольный 325
 - магнитный 517
 - спиновый 517
 - механический 517
 - полный угловой 518
- Монокристалл 52, 665
- Морфология мартенситных превращений 137
- Морфотропия 353

Намагниченность 513
 остаточная 544
 спонтанная 537
Намагничивание 537, 541
Нанотрубки 102
Направления:
 симметрично-равнозначные 48
 эквивалентные 48
Напряжение 114
 однородное 114
 Пайерлса 205
 сдвига критическое 205
Напряжения 620
 главные 114
 истинные 620
 касательные 114, 620
 нормальные 114, 620
 – растягивающие 620
 – сжимающие 620
 разрушающие 711
 условные 620
 циклические 726
Напряжения Пайерлса 205
Напряженное состояние
 однородное 114
Натяжение линейное 250
Неселя температура (точка) 515,
 536, 596
Нитевидные кристаллы 196

Область:
 Вороного 60
 несовершенства 197
Облако электронное 300
Образование дислокаций 245
Образование и отжиг точечных
 дефектов 170
Обратная решетка
 базисные векторы 48
Обратный комплекс 25
Объем:

 активационный 448
 атома 211, 316
 элементарной ячейки 60
Однородность 20
Онзагера теория 410
Опыт Мандельштама и Папалекси
 331
Ориентационные соотношения:
 Бейна 139
 Бюргерса 141
 Курдюмова–Закса 141
 Нишиямы 141
Ориентационный множитель 124
Ориентация устойчивая 667
Основные типы дислокаций 194
Осциллятор квантовый 556
Ось:
 бесконечного порядка 83
 винтовая 77
 зеркально-поворотная 67
 инверсионная 65
 поворота 39, 54, 62
 – порядок 62
 симметрии 63
 – поворотная 63
Отжиг:
 дефектов 172
 изотермический 176
 изохронный 178
 комбинированный 180
Отношение гиромагнитное 516

Пара куперовская 508
Парамагнетизм 520
 Паули 528
Парамагнетики 525, 531
Парамагнитная восприимчивость
 526
Параметр Ирвина 713
Параметр упругой анизотропии 117
Параметры решетки 40
Паули парамагнетизм 528

Пенроуза мозаика 103
 «Перекасти-поле» 438
 Перемещение коллинеарное 428
 Переползание 255
 Переползание краевой дислокации 208
 Период идентичности 58
 Петля
 гистерезиса 544
 упругого гистерезиса 610
 Пиннинг 513
 центр 513
 Пластическая деформация 122
 Плоскость:
 базисная 46
 биссекторная 39, 140
 сдвига 671
 габитусная 671
 зеркального отражения 66
 инвариантная 137
 индексы Миллера 45
 комплекса 25
 с максимальным напряжением сдвига 126
 символы 45
 симметрии 66
 симметрично-равнозначная 47
 скользящего отражения 77
 – a - типа 79
 – n - типа (клиноплоскость) 79
 – алмазная 79
 эквивалентная 47
 Плотнейшие упаковки 271
 Плотность:
 вероятности 297
 дислокаций 219
 обратная совпадающих узлов 134
 подвижных дислокаций 219
 ретикулярная 643
 тока критическая 506
 электронная радиальная 302

 электронных состояний на уровне Ферми 479
 Площадка текучести 625
 Поверхность Ферми
 ГЦК решетки 386
 смещение 477
 Поворот:
 угол 54
 ось 54
 вокруг оси, лежащей в плоскости проекции 35
 – перпендикулярной к плоскости проекции 36
 – произвольной оси 37
 несобственный 54
 собственный 54
 Податливость 114
 Подвижность: 453
 простых комплексов 169
 скопления дислокаций 256
 точечных дефектов 157
 Поле:
 критическое 506
 смещения 149
 Ползучесть 691
 высокотемпературная 696
 диффузионная 700
 логарифмическая 695
 неупругая 692
 неупругая обратимая 693
 низкотемпературная 695
 обратимая 692
 радиационная 706
 – динамический преференс 706
 Полигонизация 264
 Полиморфизм 341, 354
 Полином Лежандра 304
 Полные дислокации 268
 Полупроводник 483
 валентная зона 483
 зона проводимости 483
 энергетическая щель 483

- Получение высокой концентрации точечных дефектов:
 - закалкой 181
 - облучением 187
 - пластической деформацией 185
- Полюсные фигуры:
 - обратные 129
 - прямые 129
- Полярность 67
 - скольжения 126
- Порог 209
- Пороговая энергия облучения 188
- Пороговая энергия смещения 187
- Последействие:
 - прямое упругое 693
 - обратное упругое 694
- Постоянная
 - Грюнайзена 594
 - Холла 495
- Потенциал:
 - ионизации атомов 307
 - Кронига-Пенни 370
- Поток диффузионный 161
- Правило:
 - Вигнера 136
 - Дюлонга и Пти 560
 - Кирхгофа 266
 - Коттрелла-Стокса 690
 - Клечковского 309
 - Матиссена 486
 - октета 328
 - Паули 311
 - последовательного заполнения 309
 - суммирования по Эйнштейну 111
 - Юм-Розери 395
 - Хунда 311, 519
 - Фриделя 83
- Превращение:
 - мартенситное 136
 - атермическое 137
 - бездиффузионное 137
 - полиморфное 341
 - сдвиговое 137
- Предел:
 - выносливости 728
 - ограниченный 728
 - длительной прочности 705
 - ползучести 704
 - пропорциональности 625
 - прочности 627
 - условный 628
 - текучести 122, 626
 - верхний 685
 - нижний 685
 - условный 626
 - физический 627
 - упругости 122
 - упругости условный 625
 - усталости 729
- Представление:
 - приводимое 119
 - размерность 119
 - характер 121
 - эквивалентное 119
- Преобразование:
 - контраградиентное 57
 - симметрии 22
- Преобразование индексов:
 - направлений 57
 - плоскостей 57
- Преференс динамический 706
- Приближение
 - гармоническое 570
 - континуальное 259
- Принцип:
 - Гейзенберга 300, 360
 - неопределенности 368
 - Мизеса 678
 - микроскопической обратимости 412
 - Неймана 107
 - Паули 306

суперпозиции Кюри 107
– обобщенный 109
Ползучесть 619
Потенциал:
притяжения 318
отталкивания 318
химический 366
– градиент 469
Проводимость
акцепторная 485
донорная 485
Проекция:
гномоническая 26
гномостереографическая 29
гномосферическая 27
кристаллографическая 24
линейная 26
основной круг 27
полюс 27
стереографическая 27
– свойства 28
сферическая 27
Прокатка:
плоскость 129, 675
направление 129, 675
– поперечное 676
Промежуточные фазы 388
Проницаемость магнитная 514
Пространство:
дифракционное 53
импульсов 361
кристаллическое 22
ориентационное 130
фазовое 360
Фурье 53
Пуассона коэффициент 117, 635
Пустоты:
октаэдрические 87, 348
тетраэдрические 87, 348
Равновесная концентрация:
комплексов 165

точечных дефектов 153
Радиус:
ионов 351
ковалентный 338
металлический 339
Разворот:
ось 132
угол 132
– предельный 136
Размер атома 316
Размерность представления 119
Размножение дислокаций 249
Разрушение:
вязкое 707
интеркристаллитное 715
отрывом 707
срезом 707
транскристаллитное 715
хрупкое 707
Распад спинодальный 471
Распределение
Бозе-Эйнштейна 556
Ферми–Дирака 360
Рассеяние сечение эффективное 579
Растворимость ограниченная 394
Расширение термическое 551, 590
Расщепленная дислокация 277
Реконструкция поверхности 105
Релаксация 606
атомная 152
движением границ зерен 608
деформации 606
изменением степени порядка 608
магнитоупругостью 608
напряжения 606
поверхности 106
распределением атомов в поле
напряжений 607
тепловыми потоками 607
Рельеф поверхности мартенсита 137
Рельеф потенциальный 207
Ретикулярная плотность 643

Решетка:

Болмана 136
наложения полная 136
обратная 48
переходная 134
пространственная 24, 40
совпадающих узлов 134

Решетки Бравэ 75, 78

базоцентрированные 76
гранецентрированные 76
объемно-центрированные 76
примитивные 76

Самодиффузия 160, 418

активационный объем 448
аномальная 448
нормальная 448

Сверхпроводимость 505

высокотемпературная 506

Сверхпроводники:

жесткие 513
I и II рода 511

Сверхрешетка 99

Сверхструктура 98, 399

с большим периодом 100
 Cu_3Au 99, 400
 CuAu-I 100, 399
 CuAu-II 100
 CuPt 100
 Fe_3Al , FeAl , Cu_2MnAl 101, 400
 β -латуни 100, 400

Свойства

вектора обратной решетки 51
макроскопические 20
механические 618
пластические 619
прочностные 619
тепловые 551

Свойство:

векторное 110
тензорное 110

Связь:

ионная 320, 343
ковалентная 320
металлическая 320, 331
Рессель-Саундерса 518
 π -связь 324
 σ -связь 324

Сдвиг 138, 623

кристаллографический 128
простой 623
чистый 623

Сетка:

Болдырева 29
Вульфа 29
– меридианы 29
– параллели 29

Сжатие лантаноидное 317

Сила:

коэрцитивная 544
переползания 233
термоэлектродвижущая 409
химическая 234

Силы

Ван-дер-Ваальса 320, 354
взаимодействие между
дислокациями 235
гравитационные 318
действующие на дислокацию 230
магнитные 318
электрические 318

Символ Кронекера 48

Символы:

кристаллографические 42
плоскости 44, 45
узла 42
узловой прямой 43

Симметрия 20

аксиального вектора 85
одноосного растяжения 85
полярного вектора 84
цветная 20

Сингония 40, 74

гексагональная 74

- кубическая 74
- моноклинная 74
- ромбическая 74
- тетрагональная 74
- тригональная 74
- триклинная 74
- Система координат
 - кристаллографическая 40, 41
 - кристаллофизическая 109
- Система скольжения:
 - вторичная 125
 - критическая 125
 - первичная 125
 - поперечная 125
 - сопряженная 125
- Система точек правильная 80
 - кратность 80
 - общая 80
 - частная 80
- Системы субграниц 262
- Системы скольжения:
 - в ГЦК структуре 125
 - в ГПУ структуре 127
 - в ОЦК структуре 126
- Скольжение 123:
 - базисное 127
 - краевой дислокации 202
 - кристаллографическое 642
 - направление скольжения 123, 644
 - плоскость скольжения 123, 642
 - некристаллографическое 126
 - неодновременность 207
 - пирамидальное 127, 646
 - поперечное 216
 - двойное поперечное 216, 253
 - множественное поперечное 216, 253
 - полярность 126
 - призматическое 127, 646
 - трансляционное 123
- Скопление дислокаций 252

- Скорость:
 - возникновения энтропии 414
 - движения дислокаций 220
 - ползучести по Коблу 703
 - пластической деформации 220
 - скольжения дислокации 207
 - Ферми 477
- Смешанные дислокации и их движение 252
- Собственные значения энергии 298
- Соединение интерметаллическое 402
- Соотношение
 - Вейсса 52
 - Гиббса-Дюгема 454
 - Кронберга-Вильсона 134
 - Эйнштейна 175, 442
- Соотношения взаимности Онзагера 411
- Соотношения ориентационные:
 - Бейна 139
 - Бюргерса 141
 - Курдюмова-Закса 141
 - Нишиямы 141
- Соппротивление:
 - временное 628
 - истинное разрыву 628
 - начальной пластической деформации 707
 - отрыву 707
 - срезу 707
 - продвижению трещины 713
 - усталости в условиях ползучести 739
 - фреттинг усталости 739
- Состояние
 - вырожденное 366
 - гибридное 326
- Спектр:
 - колебаний 553
 - релаксации 611
 - свободных электронов 361

частотный 564
 Спин 303
 Спиновый магнитный момент 494
 Спинодальный распад 469
 Сплав: 388
 Гейслера 101, 536
 гетерогенный 388
 гомогенный 388
 первичный твердый раствор 388
 промежуточная фаза 388
 Сродство к электрону 346
 Стандартная бипирамида 289
 Стандартный стереографический
 треугольник 125
 Стандартный тетраэдр 285
 Старение 473, 505
 Статистика
 Максвелла-Больцмана 360, 475
 Ферми-Дирака 360
 Стекла 296
 Стенка:
 Блоха 539
 дислокаций 255, 260
 доменная 540
 Нееля 539
 Степень:
 компактности 333
 дальнего порядка 473
 Стирлинга приближение 155
 Стоки:
 внешние 171
 внутренние 171
 Структура 22
 2×1, 2×2, 105
 актиноидов 337
 атомная 22
 дислокационная 254
 кристаллов 24, 86, 334
 лантаноидов 336
 металлов 332
 модулированная 469
 молекулярных кристаллов 354

непереходных металлов 334
 переходных металлов 335
 поверхности 104
 фасетчатая границы зерна 135
 чистой металлической
 поверхности 104
 Структурный тип 86
 CaF₂ 97, 351
 CsCl 95, 351
 NaCl 95, 350
 NiAs 97, 350
 α-вольфрама 90
 α-ZnS 96, 350
 β-вольфрама 94
 алмаза 93
 антифлюоритовый 97
 вюрцита 96
 графита 93
 карбина 94
 лонсдейлита 93
 магния 91
 меди 89
 перовскита 98
 флюорита 97, 351
 Субграницы 262
 Субзерна 262
 Супердислокация 254
 Субзерна 264
 Сфера
 координационная 91
 Ферми 362, 478
 Схема Кохендорфера 683

Таблица Кэли 69
 Твердый раствор 98, 388
 замещения 98, 389, 395
 внедрения 98, 389, 400
 вычитания 98, 389
 упорядочение 499
 упорядоченный 399
 Текстура 128, 544
 аксиальная 128

волокнистая 128
 кристаллографическая 665
 неограниченная 128
 ограниченная 128
 осевая 128
 ось 128
 прокатки 128
 Текучесть 619
 Температура:
 Дебая 566
 испытаний 736
 критическая 505
 Курнакова 591
 Кюри 526, 536
 Нееля 536
 сверхнизкая 529
 характеристическая 492, 566
 хрупко-вязкого перехода 717
 Эйнштейна 563
 Температуропроводность 578
 Тензор:
 антисимметричный 115
 деформации 115, 621
 – пластической 124
 дисторсии
 – пластической 124
 материальный 113
 напряжения 116, 621
 поворотов 115
 полевой 113
 полярный 115
 симметричный 115
 удельной электропроводности 111
 упругой дисторсии 115
 Тензоры напряжений и деформаций винтовой и краевой дислокаций 221
 Теорема
 – Лагранжа 68
 – ортогональности 120
 Теория

БКШ 508
 ГЛАГ 512
 диффузии
 – континуальная 426
 – атомистическая 426
 Зоммерфельда 477
 зон 381
 неупругости 693
 Онзагера 410
 Тепловые свойства 551
 Теплоемкость 557
 вакансионная 574
 скачок 576
 решетки 560
 электронного газа 561, 571
 Теплопроводность 577
 металлов 584
 решетки 578
 сплавов 589
 Теплота:
 адсорбции 439
 сублимации 149
 Термодиффузия 409
 Термостойкость 738
 Термоэлектродвижущая сила 409
 Тесла 514
 Тетраэдр:
 стандартный 284
 Томпсона 284
 Типы химической связи:
 ионная 321
 ковалентная 321
 металлическая 321
 ван-дер-ваальсовская 321
 Точечные дефекты 146
 источники 170
 методы получения:
 – закалка 182
 – облучение 187
 – пластическая деформация 185
 стоки 170
 – внешние 171

- внутренние 171
- Точка:
 - второго рода 52
 - гомологичная 22
 - Кюри ферромагнитная 526
 - первого рода 52
 - седловая 431
- Трансляционная инвариантность 369
- Трансляция 24
- Трубки дислокационные 219
- Угол поворота (определение) 40, 54
- Угол разворота предельный 136
- Угол:
 - направляющие для направления 33
 - между плоскостями 34, 60
 - направлениями 59
 - плоскостью и направлением 60
- Удлинение 114
- истинное 622
- Узел обратной решетки:
 - мозаичного монокристалла 53
 - поликристалла 53
- Узла символы 42
- Узловой прямой символы 43
- Узловой ряд 23, 24
- Узлы:
 - совпадающие 134
 - обратная плотность 134
 - сферические 303
- Упаковки плотнейшие 87, 271, 332
- двухслойная 88, 332
- трехслойная 88, 332
- гексагональная 88, 333
- Упрочнение:
 - деформационное 657
 - дислокационное 675
 - текстурное 664, 668
- Упорядоченные структуры
- твердых растворов 399

- Упругие свойства дислокации 221
- Упругие характеристики
 - кубических монокристаллов 118
 - гексагональных монокристаллов 119
 - определение
 - динамическими методами:
 - импульсными 601
 - резонансными 601
 - статическими 600
- Упругость 114, 602, 636
- аномалия ферромагнитная 604
- твердого тела 597
- чистых металлов и сплавов 602
- Уравнение:
 - Вейбулла 746
 - Ван-Бюрена 184
 - «возникновения энтропии» 411
 - Вульфа-Брэгга 82, 374
 - диффузии
 - второе 417
 - решение 418
 - Кидсона 467
 - непрерывности 416
 - Портевена 599
 - теплопроводности 173
 - Фика
 - второе 417
 - первое 417
 - Холла-Петча 679
 - Шредингера 297
 - собственные значения энергии 298
 - собственные функции 298
- Уровни деформации:
 - макроуровень 629
 - мезоуровень 629
 - микроуровень 630
- Условие зональности 52
- Усталость
 - коррозионная 739
 - термическая 738
- Усталость материалов 726

малоцикловая 729
 многоцикловая 729

Фаза 388
 внедрения 406, 407
 Лавеса 402
 промежуточная 401
 – бертоллидного типа 501
 – дальтонидного типа 500
 Юм-Розери 402

Фазы β , ϵ , γ , η 402

Фазовые превращения:
 1-го рода 473, 575
 2-го -рода 473, 576

Фазовый переход
 первого рода 342

Фазы внедрения 402

Фактор:
 Ланде 518
 Шмида 124, 646

Ферми поверхность 382

Ферми:
 энергия 364, 528
 скорость 477
 сфера 362
 температура 572

Ферромагнетики 549

Ферромагнетизм 532, 534
 сплавов 547

Ферромагнетики 492, 514

Физическое свойство кристалла
 106
 тензорное 109

Флуктуация тепловая 155

Флюксоид 512

Фонон 556
 энергия 491

Фонон-фононное рассеяние 759

Форма:
 квадратичная 59
 кристаллическая 45
 простая 75

Формула:
 Блоха-Грюнайзена 491
 Ланжевена 525
 Линдемана 569
 Пича-Келлера 232
 Франка 133
 Холла-Петча 259

Фотон 296

Френкеля механизм 171

Фуллерены 101

Фуллериты 101

Функция:
 Блоха 369
 Бриллюэна 525
 Дирака 53
 волновая 297, 370
 – модуль 298
 – плотность вероятности 297
 гибридная электронная 327
 Ланжевена 525
 ошибок 421
 решеточная 53
 распределения ориентаций 130

Фурье пространство 53

Химический потенциал 366, 414

Химическое напряжение 234

Хиральность 75

Холла эффект 495

Хрупкость 45° 724

Центр
 инверсии 65
 комплекса 25

Центросимметричность
 физического свойства 112

Частичные дислокации 268
 Франка 282
 Шокли 277

Четвертый индекс:
 направления 47

плоскости 47
 Числа волновые 368
 Число:
 Авогадро 316
 главное квантовое 298
 квантовое спиновое 303
 Лоренца 588
 магнитное квантовое 298, 518
 орбитальное квантовое 299
 состояний электрона 299
 Шар:
 дискретности 23
 однородности 23
 Шехтманит 102
 Шмида
 закон 647
 фактор 124, 647
 Шредингера уравнение 297
 Щель энергетическая 496, 510
 Эйлеровские углы 38, 55
 Экспериментальные методы
 наблюдения точечных дефектов 190
 Экстраплоскость 197
 Электрическое взаимодействие
 дислокации с атомами примеси 244
 Электродвижущая сила эффекта Холла 495
 Электрон:
 валентный 318
 гироманнитное отношение 516
 дрейф 474
 механический момент 516
 свободный 331
 свободный пробег 476
 спиновый магнитный момент 516
 эффективная масса 480
 Электронная плотность 313

Электронная теория 357
 Электронное облако 300
 Электронные соединения 404
 Электронный газ 358
 Электроотрицательность 343
 Электропроводность:
 гетерогенных систем 499
 примесная 489
 сплавов 498
 твердых растворов 498
 удельная 474
 химических соединений 500
 Электросопротивление:
 остаточное удельное 487
 удельное 474, 492
 Элементарная ячейка объем 60
 Элементы-аналоги 313
 Элементы симметрии:
 закрытые 62
 – несобственное вращение 62
 – собственное вращение 62
 открытые 62
 Энантиоморфизм 75
 Энергия:
 активации диффузии 432
 активации миграции вакансий 158
 активации самодиффузии 162
 анизотропии 539
 дислокации 227
 диссоциации молекул 344
 затухания 610
 кристаллографической магнитной анизотропии 539
 магнитостатическая 538
 магнитоstrictionной деформации 539
 обменная 533
 обменного взаимодействия 533
 образования
 – вакансий 147
 – дефекта упаковки 281, 663
 – дивакансий 165
 – межузельного атома 150

- точечных дефектов 147
- парной связи 149
- релаксации 148
- решетки 148, 567
- свободная 154
- свободного электрона 359
- связи 147
- атома замещения и вакансии 156
- связи комплексов 166
- точечных дефектов с краевой дислокацией 245
- стенки дислокаций 260
- Ферми 364
- фонона 491
- ядра дислокации 229
- Энтальпия 154
- Энтропия 413
 - конфигурационная 153
- Эффект:
 - Баркгаузена 542
 - Баушингера 731
 - дисперсионный 355
 - Дюфора 409
 - изотопный 446
 - индукционный 355
 - Киркендалла 451

- корреляционный 442
- ориентационный 355, 520
- поляризационный 519
- Портевена-ЛеШателье 687
- Соре 409
- термоэлектрический 409
- Томсона-Пелтье 409
- Френкеля 458
- Холла 495
 - аномальный 497
 - нормальный 497
- Эффективная масса электрона 480

Ядро:

- дефекта 153
- дислокации 197, 221

Ячейка:

- Бравэ 76
- Вигнера–Зейтца 60
- квантовая 311, 322
- примитивная 40
 - в ГЦК, ОЦК 44
- простая 40
- элементарная 40
 - объем 60
 - сложная 41

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебник для вузов

Под общей редакцией Б.А. Калина

Издание третье, переработанное

Том 1

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Редактор *Е.Н. Кочубей*
Оригинал-макет изготовлен *С.В. Тялиной*

Подписано в печать 11.01.2021. Формат 60×84 1/16
Объем 47,75 п.л. Уч. изд. л. 47,75. Тираж 550 экз. Заказ № 1124Э.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, Москва, Каширское ш., 31

ООО «Клуб печати».
г. Москва, Марьиной Рощи 3-й проезд, дом 40, строение 1, офис 32.

