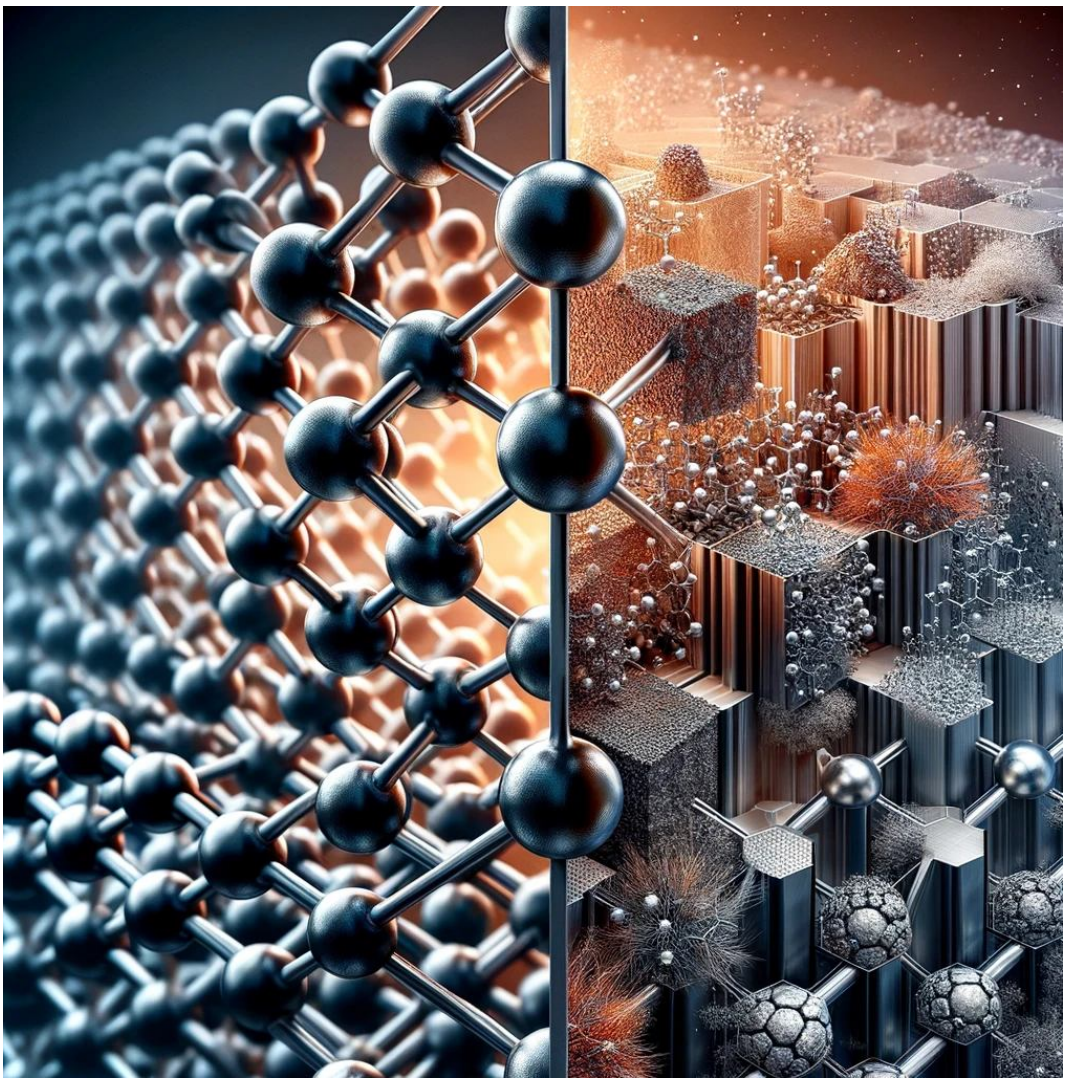
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛІСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА АГРОІНЖЕНЕРІЇ ТА ТЕХНІЧНОГО СЕРВІСУ

Борак К.В., Куликівський В.Л.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА ТЕХНОЛОГІЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Частина 1. Теоретичні основи матеріалознавства.

Навчальний посібник



Житомир 2024

УДК 620.22

Рекомендовано Вченою радою Поліського національного університету як навчальний посібник для здобувачів ступеня вищої освіти «Бакалавр» зі спеціальності 208 «Агроінженерія» закладів вищої освіти III-IV рівня акредитації (протокол № 8 від 27 березня 2024 року).

Рецензенти:

Аулін В.В. – доктор технічних наук, професор, професор кафедри експлуатації та ремонту машин Центральноукраїнського національного технічного університету.

Новицький А.В. – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри надійності техніки Національного університету біоресурсів та природокористування України.

Сивак Р.І. – доктор технічних наук, професор, професор кафедри механіки та інженерії агроекосистем Поліського національного університету

Зміст видання відповідає освітньо-професійній програмі підготовки бакалаврів спеціальності 208 «Агроінженерія», зокрема – затвердженій програмі дисципліни «Матеріалознавство та технологія конструкційних матеріалів».

ВСТУП

Матеріалознавство є важливим курсом для здобувачів освіти інженерних спеціальностей. З розвитком науки і техніки, появою нових інженерних галузей та змінами в інженерній професії сучасний фахівець повинен мати глибокі, різноманітні та сучасні знання з питань пов'язаних з матеріалознавством. Як мінімум, всі здобувачі освіти інженерного спрямування повинні мати базові знання про структуру, властивості, обробку та експлуатаційні характеристики різних видів конструкційних матеріалів. Це є важливим першим кроком у прийнятті рішень щодо вибору матеріалів у повсякденних складних і елементарних інженерних задачах. Більш глибоке розуміння необхідне для проектувальників складних систем та інженерів-науковців, які займаються дослідженнями і розробками нових сільськогосподарських машин.

В аграрній галузі інженери повинні досконало володіти основними знаннями зі структури, властивостей, обробки матеріалів та вміти раціонально підбирати матеріали для простих та складних механічних систем. Зернозбиральний комбайн є прикладом складної механічної системи, яка використовує у своїй структурі різноманітні матеріали майже усіх класів. Наприклад, кузов комбайна виготовлений з вуглецевої сталі і пофарбований спеціальною фарбою, шасі – з міцних і витривалих сталевих сплавів, шини – з вулканізованої гуми, робочі органи жатки виготовлені зі зносостійких матеріалів, ключові компоненти двигуна і гальмівної системи виготовлені або покриті керамічними матеріалами, щоб витримувати високі температури, а різноманітні датчики і бортовий комп'ютер використовують електронні матеріали.

Дизайн і вибір матеріалів для деталей сільськогосподарських машин повинен ґрунтуватися на багатьох факторах, включаючи ефективність, безпеку, довговічність та вартість, саме тому досить актуальним є вивчення теоретичних основ матеріалознавства.

РОЗДІЛ 1
ВСТУП ДО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

1.1. Історична перспектива

Матеріали, ймовірно, більш глибоко вкорінені в нашій культурі, ніж більшість із нас усвідомлює. Транспорт, житло, одяг, зв'язок, відпочинок і виробництво їжі – практично на кожен сегмент нашого повсякденного життя тією чи іншою мірою впливають матеріали. Історично склалося так, що розвиток і просування суспільства були тісно пов'язані зі здатністю його членів виробляти та використовувати матеріалами для задоволення своїх потреб. Насправді ранні цивілізації були визначені за рівнем розвитку матеріалів (кам'яний вік, бронзовий вік, залізний вік).

Найдавніші люди мали доступ лише до дуже обмеженої кількості матеріалів, тих, які зустрічаються в природі: камінь, деревина, глина, шкури тощо. З часом вони відкрили методи виробництва матеріалів, які мали властивості, що перевершують властивості природних. Ці нові матеріали включали кераміку та різні метали. Крім того, було виявлено, що властивості матеріалу можуть бути змінені термічною обробкою та додаванням інших речовин. На даному етапі використання матеріалів було цілковитим процесом відбору, який передбачав вибір із заданого, досить обмеженого набору матеріалів, саме того, який найкраще підходить для застосування за своїми характеристиками. Лише порівняно недавно вчені прийшли до розуміння взаємозв'язку між структурними елементами матеріалів та їхніми властивостями. Ці знання, набуті приблизно за останні 100 років, значною мірою дозволили їм моделювати характеристиками матеріалів. Таким чином, набули поширення десятки тисяч різних матеріалів із досить спеціалізованими характеристиками, які відповідають потребам нашого сучасного та інтегрованого суспільства. До них відносяться метали, пластмаси, скло та волокна.

Розвиток багатьох технологій, які роблять наше існування таким комфортним, тісно пов’язано із доступністю відповідних матеріалів. Прогрес у розумінні типу матеріалу часто є попередником поступового розвитку технології. Наприклад, виробництво автомобілів було б неможливе без доступності недорогої сталі або іншого подібного замінника. У наш сучасний час складні електронні пристрої ґрунтуються на компонентах, виготовлених із так званих напівпровідникових матеріалів.

1.2. Матеріалознавство та інженерія матеріалів

Іноді корисно розділити дисципліну матеріалознавства на піддисципліни матеріалознавства та інженерії матеріалів. Власне кажучи, «матеріалознавство» передбачає дослідження зв’язків, які існують між структурою та властивостями матеріалів. Навпаки «інженерія матеріалів» є основою даних кореляцій між структурою та властивостями, проєктування або проєктування структури матеріалу для отримання попередньо визначеного набору властивостей. З функціональної точки зору, роль спеціаліста або науковця з матеріалознавства – розробка або синтез нових матеріалів, тоді як інженер з матеріалів покликаний створювати нові продукти чи системи з використанням існуючих матеріалів та/або розробляти методи обробки матеріалів. Випускники освітньо-професійної програми «Агроінженерія» повинні володіти основними поняттями з матеріалознавства та мати змогу їх застосовувати під час вирішення інженерних задач.

«Структура» на даний момент є нечітким терміном, який заслуговує на деяке пояснення. Коротко кажучи, структура матеріалу зазвичай пов’язана з розташуванням його внутрішніх компонентів. Субатомна структура включає електрони всередині окремих атомів і взаємодію з їх ядрами. На атомарному рівні структура охоплює організацію атомів або молекул відносно один одного. Наступна більша структурна сфера, яка містить великі групи атомів, зазвичай агломерованих разом, називається «мікроскопічною», тобто означає те, що

підлягає прямому спостереженню за допомогою певного типу мікроскопа. Нарешті, структурні елементи, які можна побачити неозброєним оком, називаються «макроскопічними».

Поняття «властивість» заслуговує на розробку. Під час експлуатації всі матеріали піддаються впливу зовнішніх чинників, які викликають певний тип реакції. Наприклад, зразок підданий силі, зазнає деформації, або полірована металева поверхня буде відбивати світло. Властивість – це матеріальна ознака з точки зору виду та величини реакції на конкретний нав'язаний стимул. Як правило, визначення властивостей здійснюється незалежно від форми та розміру матеріалу.

Практично всі важливі властивості твердих матеріалів можна згрупувати в п’ять різних категорій: механічні, електричні, теплові, магнітні та оптичні. Для кожного є характерний тип «подразника», здатний викликати різні реакції. Механічні властивості пов’язують деформацію з прикладеним навантаженням або силою. Приклади включають модуль пружності та міцність. Для електричних властивостей, таких як електропровідність і діелектрична проникність, подразником є електричне поле. Теплова поведінка твердих тіл може бути представлена через теплоємність і теплопровідність. Магнітні властивості демонструють реакцію матеріалу на застосування магнітного поля. Для оптичних властивостей подразником є електромагнітне або світлове випромінювання. Показник заломлення та відбивна здатність є типовими оптичними властивостями. У наступних розділах розглядаються властивості, які підпадають під кожну з цих класифікацій.

Окрім структури та властивостей, у науці та інженерії матеріалів беруть участь ще два важливі компоненти, а саме «обробка» та «ефективність». Що стосується взаємозв'язку цих чотирьох компонентів, то структура матеріалу залежатиме від способу його обробки. Крім того, ефективність матеріалу буде залежати від його властивостей. Таким чином, взаємозв’язок між обробкою, структурою, властивостями та ефективністю зображений на схематичній ілюстрації, показаній на рис. 1.1. У даному посібнику ми звертаємо увагу на

взаємозв’язки між цими чотирма компонентами з точки зору проєктування, виробництва та використання матеріалів.

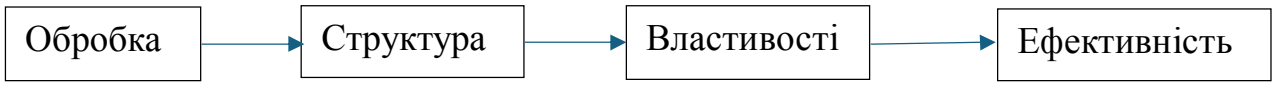


Рис. 1.1. Компоненти дисципліни матеріалознавства та їх взаємозв'язок.

Приклад цих принципів «обробка – структура – властивості – ефективність» наведено на рис. 1.2, де зображено три зразки тонких дисків, розміщених на друкованому матеріалі. Очевидно, що оптичні властивості (тобто коефіцієнт пропускання світла) кожного з трьох матеріалів відрізняються: диск зліва є прозорим (практично все відбите світло проходить крізь нього), тоді як диски в центрі і праворуч, відповідно напівпрозорі та непрозорі. Всі ці зразки виготовлені з одного матеріалу, оксиду алюмінію, але крайній лівий є так званим монокристалом – тобто має високий ступінь досконалості, що й зумовлює його прозорість. Центральний складається з численних і дуже маленьких монокристалів, які з'єднані між собою. Зв'язки між цими маленькими кристалами розсіюють частину світла, відбитого від друкованої сторінки, що робить цей матеріал оптично напівпрозорим. Нарешті, зразок праворуч складається не тільки з безлічі дрібних, з'єднаних між собою кристалів, але й з великої кількості дуже маленьких пор або пустот. Ці пори також ефективно розсіюють відбите світло і роблять даний матеріал непрозорим.

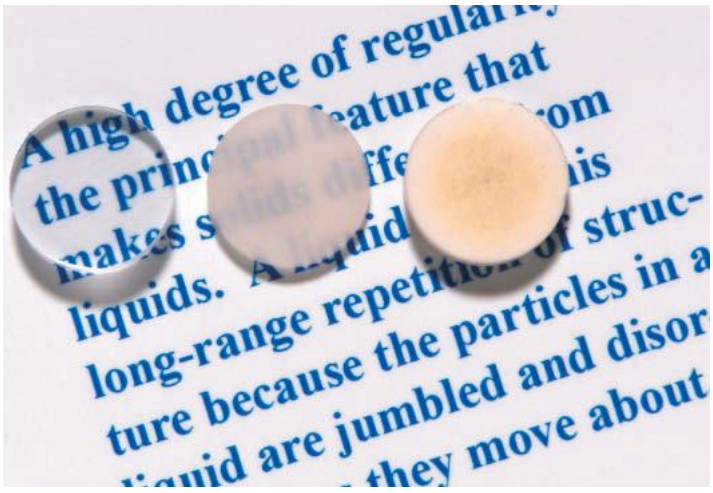


Рис. 1.2. Диски виготовлені з оксиду алюмінію.

Таким чином, структура цих трьох зразків відрізняються з точки зору кристалічних меж і пор, які впливають на властивості оптичного пропускання світла. Крім того, кожен матеріал був виготовлений за допомогою різної технології обробки. Якщо коефіцієнт пропускання світла є важливим параметром відносно кінцевого застосування в експлуатації, то властивості кожного матеріалу будуть різними.

1.3. Чому необхідно вивчати матеріалознавство?

Багато прикладних науковців та інженерів-механіків, будівельників, хіміків чи електриків – в той чи інший час стикаються з проєктними проблемами, пов'язаними з матеріалами. Звісно, матеріалознавці та інженери – це фахівці, які повністю залучені до дослідження та проєктування матеріалів.

Часто проблема з матеріалами полягає у виборі правильного матеріалу з тисяч доступних. Остаточне рішення зазвичай базується на кількох критеріях. Перш за все, необхідно охарактеризувати умови експлуатації, оскільки саме вони диктують властивості, які вимагаються від матеріалу. Лише в рідкісних випадках матеріал має максимальну або ідеальну комбінацію властивостей. Таким чином, може виникнути необхідність в обміні однієї характеристики на іншу. Класичним прикладом є міцність і пластичність. Зазвичай матеріал, що має високу міцність, володіє обмеженою пластичністю. У таких випадках може знадобитися розумний компроміс між двома або більше властивостями.

Другим фактором вибору є будь-яке погіршення властивостей матеріалу, яке може статися під час експлуатації. Наприклад, значне зниження механічної міцності може бути наслідком впливу підвищених температур або корозійних середовищ.

Нарешті, напевно, найважливішим міркуванням є економічний аспект: Скільки коштуватиме готовий продукт? Можна знайти матеріал, який має ідеальний набір властивостей, але коштує надто дорого. І тут неминучий

певний компроміс. Вартість готового виробу також включає будь-які витрати, що виникли під час виготовлення, задля отримання бажаної форми.

Чим більше інженер або науковець знайомий з різними характеристиками і взаємозв'язками між структурою і властивостями, а також з методами обробки матеріалів, тим більш досвідченим та впевненим він буде у виборі матеріалів на основі цих критеріїв.

1.4. Класифікація матеріалів

Тверді матеріали зручно згрупувати в три основні категорії: метали, кераміка та полімери – принцип, що базується насамперед на хімічному складі та атомній структурі. Більшість матеріалів підпадають під ту чи іншу групу. Крім того, існують композити, які являють собою інженерні комбінації двох або більше різних матеріалів. Нижче наведено коротке пояснення цих класифікацій матеріалів та їхніх типових характеристик. Ще однією категорією є перспективні (передові, сучасні) матеріали – що використовуються у високотехнологічних галузях, такі як напівпровідники, біоматеріали, «розумні» матеріали та наноматеріали (розгляд цих матеріалів представлено в пункті 1.5).

Метали складаються з одного або декількох металевих елементів (наприклад, заліза, алюмінію, міді, титану, золота, нікелю), а також неметалевих елементів (наприклад, вуглецю, азоту, кисню) у відносно невеликих кількостях. Атоми в металах та їх сплавах розташовані дуже впорядковано (як обговорювалося в розділі 3) і є відносно щільними порівняно з керамікою та полімерами (рис. 1.3). Що стосується механічних характеристик, то ці матеріали відносно жорсткі (рис. 1.4) і міцні (рис. 1.5), але при цьому пластичні (тобто здатні до великих деформацій без руйнування) та стійкі до руйнування (рис. 1.6), що пояснює їх широке використання в конструкціях. Металеві матеріали мають велику кількість нелокалізованих електронів, тобто ці електрони не зв'язані з певними атомами. Багато властивостей металів безпосередньо пов'язані з цими електронами. Наприклад, метали є дуже добрими

провідниками електричного струму (рис. 1.7) і тепла, вони не прозорі для видимого світла. Полірована металева поверхня має блискучий вигляд. Крім того, деякі з металів (наприклад, *Fe*, *Co* і *Ni*) мають необхідні магнітні властивості.

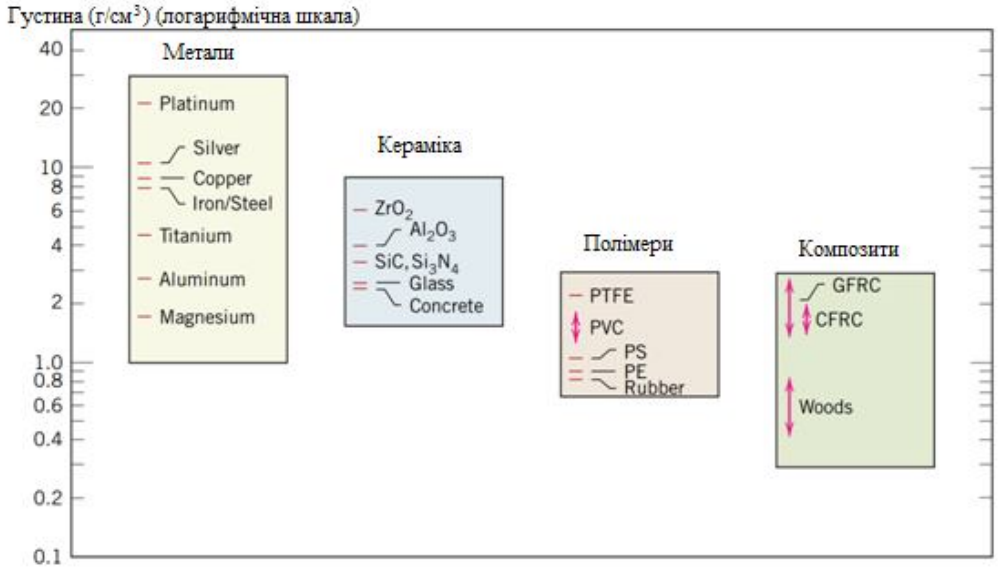


Рис. 1.3. Гістограма значень густини, при кімнатній температурі, для різних металів, кераміки, полімерів та композитних матеріалів.

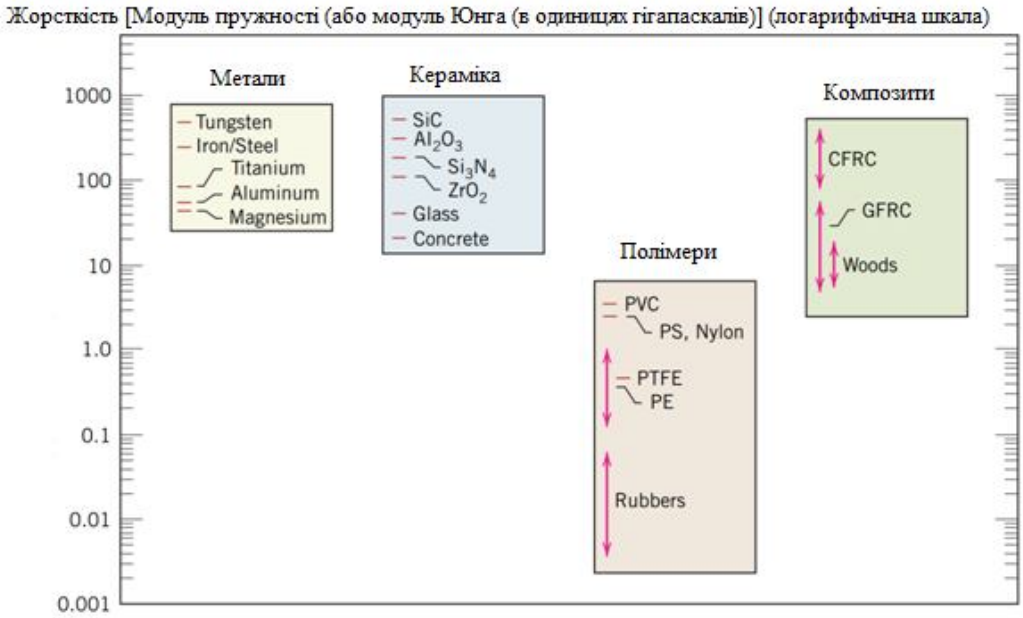


Рис. 1.4. Гістограма значень жорсткості (тобто модуля пружності), при кімнатній температурі, для різних металів, кераміки, полімерів і композитних матеріалів.

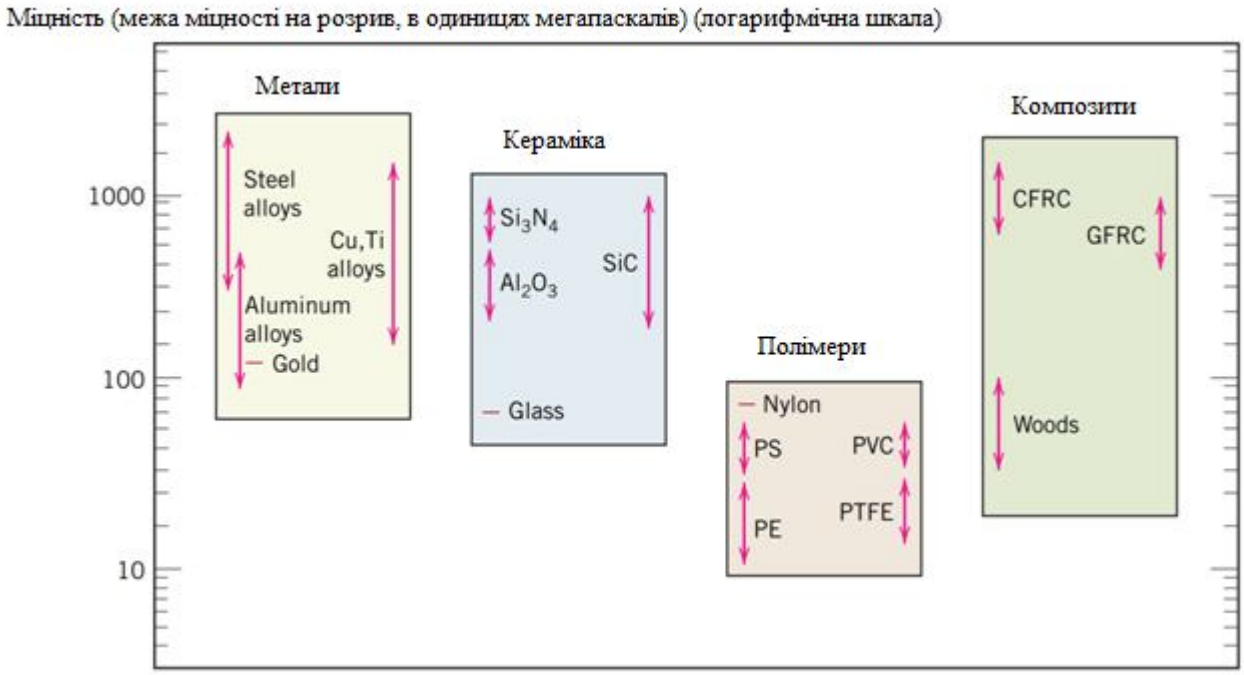


Рис. 1.5. Гістограма значень міцності, при кімнатній температурі (тобто міцності на розрив), для різних металів, кераміки, полімерів і композитних матеріалів.

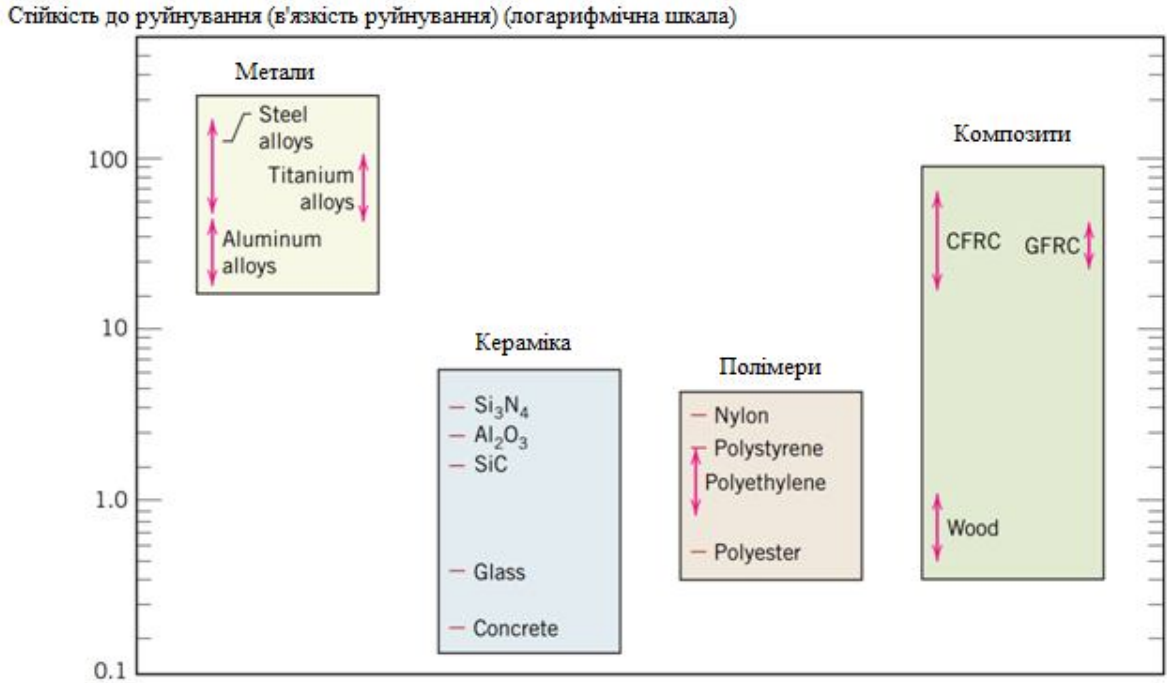


Рис. 1.6. Гістограма опору руйнуванню, при кімнатній температурі (тобто в'язкості руйнування), для різних металів, кераміки, полімерів і композитних матеріалів.

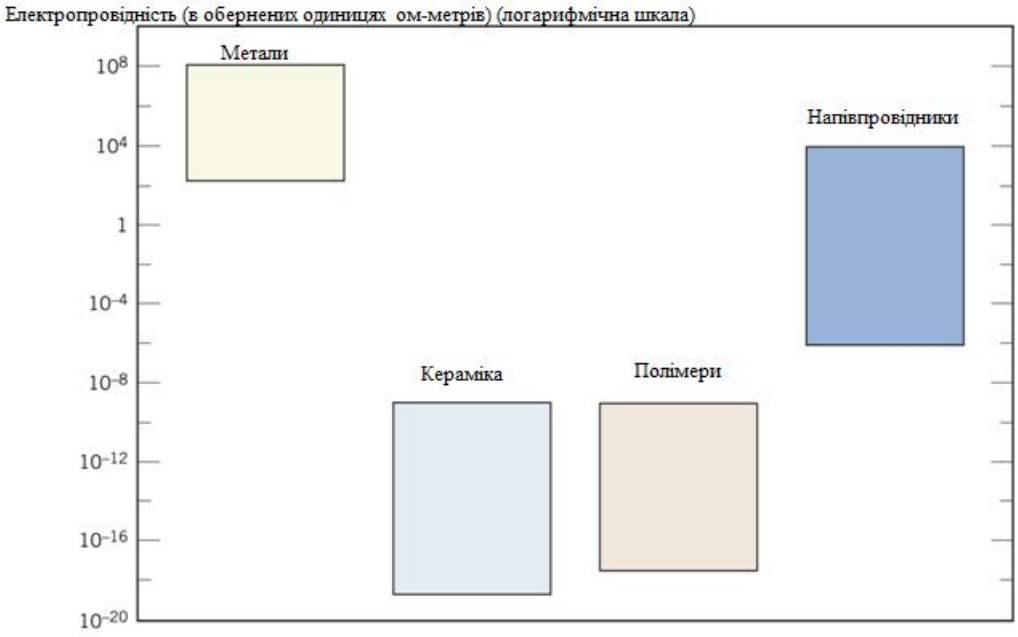


Рис. 1.7. Гістограма діапазонів електропровідності, при кімнатній температурі, для металів, кераміки, полімерів і напівпровідникових матеріалів.

На рис. 1.8 показано кілька поширених і знайомих нам предметів, виготовлених з металевих матеріалів.

Рис. 1.8. Звичні предмети з металів та металевих сплавів.

Крім того, типи і застосування металів та їхніх сплавів розглядаються в другій частині навчального посібника.

Кераміка – це сполуки між металевими та неметалевими елементами; найчастіше: оксиди, нітриди та карбіди. Наприклад, поширеними керамічними

матеріалами є оксид алюмінію (або глинозем, Al_2O_3), діоксид кремнію (або кремнезем, SiO_2), карбід кремнію (SiC), нітрид кремнію (Si_3N_4). Що стосується механічних властивостей, керамічні матеріали відносно жорсткі, а показники міцності та жорсткості можна порівняти з показниками металів (рис. 1.4 і 1.5). Крім того, вони зазвичай дуже тверді. Історично склалося так, що кераміка демонструвала надзвичайну крихкість (відсутність пластичності) і була дуже схильна до руйнування (рис. 1.6). Однак сучасні керамічні матеріали розробляються з метою підвищення стійкості до руйнування. Ці матеріали використовуються для виготовлення посуду, столових приборів і навіть деталей автомобільних двигунів. Крім того керамічні матеріали, як правило, не пропускають тепло та електричний струм (тобто мають низьку електропровідність, рис. 1.7) і є більш стійкими до високих температур і суворих умов, ніж метали та полімери. Що стосується оптичних характеристик, кераміка може бути прозорою, напівпрозорою або непрозорою (рис. 1.2), а деякі оксидні кераміки (наприклад, Fe_3O_4) демонструють магнітні властивості.

Декілька поширених керамічних виробів показано на рис. 1.9. Характеристики, типи та застосування цього класу матеріалів також представлено в другій частині посібника.

Рис. 1.9. Поширені предмети, виготовлені з керамічних матеріалів.

До полімерів належать знайомі нам пластик і гума. Багато з них є органічними сполуками, хімічною основою яких є вуглець, водень та інші неметалеві елементи (зокрема, *O*, *N* і *Si*). Крім того, вони мають дуже великі молекулярні структури, часто ланцюгоподібні за своєю природою з основою із атомів вуглецю. Деякі з поширених і знайомих полімерів – це поліетилен (*PE*), нейлон, полівінілхлорид (*PVC*), полікарбонат (*PC*), полістирол (*PS*) і силіконова гума. Ці матеріали, як правило, мають низьку щільність (рис. 1.3), а їхні механічні характеристики, зазвичай, відрізняються від металевих і керамічних матеріалів – вони не такі жорсткі та не такі міцні, як інші типи матеріалів (рис. 1.4 і 1.5).

Однак, виходячи з їхньої низької щільності, жорсткість і міцність матеріалів у перерахунку на одиницю маси в багатьох випадках є порівнянними з металами і керамікою. Крім того, багато полімерів є надзвичайно пластичними і гнучкими (тобто легко згинаються), а це означає, що вони без труднощів формуються у складні форми. Загалом, вони відносно інертні в хімічному відношенні і не реагують у більшості середовищ. Одним з основних недоліків полімерів є їхня здатність розм'якшуватися та/або розкладатися при низьких температурах, що в деяких випадках обмежує використання матеріалів. Крім того, вони мають низьку електропровідність (рис. 1.7) і є немагнітними.

На рис. 1.10 зображено кілька знайомих читачеві виробів з полімерів.

Композит складається з двох (або більше) окремих матеріалів, які належать до вищезгаданих категорій – металів, кераміки та полімерів. Мета створення композиту – досягти поєднання властивостей, які не має жоден окремий матеріал, а також увібрати в себе найкращі характеристики кожного з матеріалів, що входять до його складу. Існує велика кількість типів композитів, які представлені різними комбінаціями металів, кераміки та полімерів. Крім того, деякі природні матеріали також вважаються композитами – наприклад, дерево і кістка. Однак більшість з тих, що ми розглядаємо в наших дискусіях, є синтетичними (або створеними людиною) композитами.

Рис. 1.10. Поширені предмети, виготовлені з полімерних матеріалів.

Одним з найпоширеніших і найвідоміших композитів є скловолокно, в якому маленькі скляні волокна занурені в полімерний матеріал (зазвичай епоксидну смолу або поліестер). Скляні волокна є відносно міцними і жорсткими (але також крихкими), тоді як полімер – пластичним (але також слабким і гнучким). Таким чином, склопластик є відносно жорстким, міцним, (рис. 1.4 і 1.5) гнучким і пластичним. Крім того, він має низьку щільність (рис. 1.3).

Ще одним з цих технологічно важливих матеріалів є «полімер, армований вуглецевим волокном» (або CFRP) – композит з вуглецевих волокон, які вбудовані в полімер. Ці матеріали є жорсткішими і міцнішими, ніж матеріали, армовані скловолокном (рис. 1.4 і 1.5), але вони дорожчі. Композити CFRP використовуються в деяких літаках та аерокосмічній галузі, а також у високотехнологічному спортивному спорядженні (наприклад, велосипеди, ключки для гольфу, тенісні ракетки, лижі та сноуборди).

1.5. Сучасні матеріали

Матеріали, які використовуються у високотехнологічних (або наукомістких) галузях, іноді називають сучасними (перспективними) матеріалами. Під високими технологіями ми розуміємо пристрої або вироби, які працюють або функціонують на основі відносно складних і досконалих принципів. Прикладами є електронне обладнання (відеокамери, CD/DVD-програвачі тощо), комп'ютери, волоконно-оптичні системи, космічні апарати, літаки та військова ракетна техніка. Ці вдосконалені матеріали, як правило, є традиційними матеріалами, властивості яких були покращені, а також нещодавно розробленими високоефективними матеріалами. Крім того, вони можуть бути будь-якого типу (наприклад, метали, кераміка, полімери) і, як правило вони доволі дорогі.

До сучасних матеріалів належать напівпровідники, біоматеріали і так звані «матеріали майбутнього» (тобто «розумні» матеріали і наноінженерні матеріали), які ми розглянемо нижче. Властивості та застосування деяких з цих сучасних матеріалів – наприклад, матеріалів, які використовуються для лазерів, інтегральних схем, магнітних накопичувачів інформації, рідкокристалічних дисплеїв (РК-дисплеїв) і волоконної оптики, також обговорюються в другій частині посібника.

Напівпровідники мають електричні властивості, які є проміжними між електричними провідниками (тобто металами та металевими сплавами) та ізоляторами (тобто керамікою та полімерами) – рис. 1.7. Крім того, електричні характеристики цих матеріалів надзвичайно чутливі до присутності мізерних концентрацій домішкових атомів, для яких концентрацію можна контролювати в дуже малих просторових областях. Напівпровідники дали змогу з’явитися інтегральним схемам, які за останні три десятиліття повністю змінили електронну та комп'ютерну промисловість (не кажучи вже про наше життя).

Біоматеріали використовуються в компонентах, що імплантуються в тіло людини для заміщення хворих або пошкоджених частин тіла. Ці матеріали не

повинні виробляти токсичних речовин і мають бути сумісними з тканинами організму (тобто не повинні викликати зворотних біологічних реакцій). Усі вищезгадані матеріали – метали, кераміка, полімери, композити і напівпровідники, можуть бути використані як біоматеріали.

Розумні (або інтелектуальні) матеріали – це група нових і найсучасніших матеріалів, які зараз розробляються та матимуть значний вплив на багато наших технологій. Прикметник «розумний» означає, що ці матеріали здатні відчувати зміни в навколишньому середовищі, а потім реагувати на дані зміни заздалегідь визначеними манерами – рисами, які також притаманні живим організмам. Крім того, поняття «розумний» поширюється на досить складні системи, які складаються як з розумних, так і з традиційних матеріалів.

Компоненти «розумного» матеріалу (або системи) включають в себе певний тип датчика (який виявляє вхідний сигнал) і актуатор (що виконує функцію реагування та адаптації). Актуатори можуть змінювати форму, положення, власну частоту або механічні характеристики у відповідь на зміну температури, інтенсивності світла, електричних та/або магнітних полів.

Для актуаторів зазвичай використовують чотири типи матеріалів: сплави з пам'яттю форми, п'єзоелектричну кераміку, магнітострикційні матеріали та електрореологічні/магнітореологічні рідини. Сплави з пам'яттю форми – це метали, які після деформації повертаються до своєї початкової форми при зміні температури. П'єзоелектрична кераміка розширюється і стискається у відповідь на дію електричного поля (або напруги) і навпаки, вона також генерує електричне поле при зміні своїх розмірів.

Поведінка магнітострикційних матеріалів аналогічна до поведінки п'єзоелектриків, за винятком того, що вони реагують на магнітні поля. Крім того, електрореологічні та магнітореологічні рідини – це рідини, які зазнають різких змін в'язкості під дією електричного і магнітного полів відповідно.

Наприклад, один тип інтелектуальних систем використовується у гелікоптерах для зменшення аеродинамічного шуму в кабіні пілота, який створюється лопатями ротора. П'єзоелектричні датчики, вставлені в лопаті,

відстежують напруження і деформації лопатей. Сигнали зворотного зв'язку від цих датчиків подаються на керований комп'ютером адаптивний пристрій, який генерує шумопоглинаючий антишум.

До недавнього часу загальна процедура, яку використовували вчені для розуміння хімії та фізики матеріалів, полягала в тому, щоб почати з вивчення великих і складних структур, а потім дослідити фундаментальні будівельні блоки цих структур, які є меншими і простішими. Такий підхід іноді називають наукою «зверху вниз».

Однак з появою скануючих зондових мікроскопів, які дозволяють спостерігати окремі атоми та молекули, стало можливим маніпулювати і переміщати атоми та молекули для формування нових структур і таким чином розробляти нові матеріали, побудовані з простих складових на атомному рівні (тобто «матеріали за дизайном»). Ця здатність ретельно впорядковувати атоми дає можливість розвивати механічні, електричні, магнітні та інші властивості, які в іншому випадку неможливі.

Ми називаємо цей підхід «висхідним», а вивчення властивостей таких матеріалів – «нанотехнологією». Префікс «нано» означає, що розміри цих структурних утворень мають порядок нанометра (10^{-9} м) – як правило, менше 100 нанометрів (що еквівалентно приблизно 500 діаметрам атомів). Одним із прикладів матеріалів такого типу є вуглецеві нанотрубки. У майбутньому ми безсумнівно побачимо, що дедалі більше наших технологічних досягнень використовуватимуть наноінженерні матеріали.

1.6. Сучасні потреби в матеріалах

Незважаючи на величезний прогрес досягнутий в матеріалознавстві та інженерії за останні кілька років, все ще залишаються технологічні виклики, включаючи розробку ще більш складних і спеціалізованих матеріалів, а також розгляд впливу виробництва матеріалів на навколишнє середовище. Деякі коментарі щодо цих питань є доречними, щоб доповнити цю перспективу.

Ядерна енергетика має певні перспективи, але вирішення багатьох проблем, що залишаються, неодмінно пов'язано з матеріалами – від палива до захисних конструкцій і сховищ для захоронення радіоактивних відходів.

Значна кількість енергії витрачається на транспортування. Зменшивши вагу транспортних засобів (літальних апаратів, потягів, автомобілів), до того ж підвищивши робочі температури двигунів, ми збільшимо ефективність використання палива. Нові високоміцні конструкційні матеріали з низькою щільністю, а також матеріали здатні працювати при високих температурах, ще належить розробити для використання в компонентах двигунів.

Крім того, існує визнана необхідність пошуку нових, економічних джерел енергії та більш ефективного використання наявних ресурсів. Матеріали, безсумнівно, відіграватимуть значну роль у цих розробках. Наприклад, було продемонстровано пряме перетворення сонячної енергії в електричну. У сонячних елементах використовуються досить складні та дорогі матеріали. Щоб забезпечити життєздатність технології, необхідно розробити матеріали, які були б високоефективними в даному процесі перетворення, але при цьому менш вартісними.

Водневий паливний елемент – ще одна дуже приваблива і здійсненна технологія перетворення енергії, яка має перевагу в тому, що не забруднює навколишнє середовище. Вона тільки починає впроваджуватися в акумуляторах для електронних пристроїв і є багатообіцяючою в якості силової установки для автомобілів. Нові матеріали все ще потребують розробки для більш ефективних паливних елементів, а також для кращих каталізаторів, які будуть використовуватися у виробництві водню.

Крім того, якість навколишнього середовища залежить від нашої здатності контролювати забруднення повітря і води. Методи контролю забруднення використовують різні матеріали. До того ж, необхідно вдосконалювати методи переробки та відновлення матеріалів, щоб вони спричиняли меншу деградацію довкілля – тобто менше забруднення та псування ландшафту від видобутку сировини. Більш того, в процесі

виробництва деяких матеріалів утворюються токсичні речовини і необхідно враховувати екологічний вплив їхньої утилізації.

Багато матеріалів, які ми використовуємо, походять з невідновлюваних ресурсів – тобто не здатних до регенерації. До них відносяться полімери, основною сировиною для яких є нафта і деякі метали. Ці невідновлювані ресурси поступово вичерпуються, що вимагає: відкриття додаткових запасів, розробки нових матеріалів з аналогічними властивостями, але з меншим негативним впливом на навколишнє середовище та/або посилення зусиль з переробки відходів і розробки нових технологій переробки. Внаслідок економічної складової не лише виробництва, але й впливу на довкілля та екологічних чинників, стає дедалі важливішим – розглядати життєвий цикл матеріалів «від колиски до могили» відносно загального виробничого процесу.

Контрольні запитання та завдання

Виберіть один або кілька сучасних предметів або пристроїв, перелічених нижче, а потім проведіть пошук в Інтернеті, щоб визначити, який саме матеріал (матеріали) використовується і які саме властивості цей (ці) матеріал (матеріали) має (мають) для того, щоб пристрій функціонував (функціонували) належним чином. Насамкінець, напишіть коротке есе, в якому повідомте про свої висновки.

- Акумулятори мобільних телефонів/цифрових фотоапаратів.
- Дисплеї мобільних телефонів.
- Сонячні батареї.
- Лопаті вітряків.
- Блоки автомобільних двигунів (крім чавунних).
- Автомобільні кузови (крім сталевих сплавів).
- Дзеркала космічних телескопів.
- Військові бронежилети.
- Військові шоломи.

- Корпуси безпілотних літальних апаратів.
- Спортивний інвентар.
- Футбольні м'ячі.
- Баскетбольні м'ячі.
- Лижі.
- Лижні палиці.
- Лижні черевики.
- Сноуборди.
- Дошки для серфінгу.
- Ключки для гольфу.
- М'ячі для гольфу.
- Каяки.
- Легкі велосипедні рами.

РОЗДІЛ 2
АТОМНА БУДОВА ТА МІЖАТОМНИЙ ЗВ'ЯЗОК

2.1. Вступ

Деякі з важливих властивостей твердих матеріалів залежать від геометричного розташування атомів, а також від взаємодій, які існують між складовими атомами або молекулами. У цьому розділі, як підготовка до подальших обговорень, розглядається кілька фундаментальних і важливих понять, а саме: атомна структура, електронні конфігурації в атомах і періодична система елементів, а також різні типи первинних і вторинних міжатомних зв'язків, які утримують разом атоми, що складають тверде тіло. Ці теми розглядаються коротко, виходячи з припущення, що частина матеріалу знайома здобувачеві освіти.

2.2. Основні поняття

Кожен атом складається з дуже маленького ядра, що формується з протонів і нейтронів, яке оточене рухомими електронами. Електрони і протони – електрично заряджені, величина заряду становить $1{,}60\times10^{-19}$ Кл, що є негативним знаком для електронів і позитивним для протонів. Нейтрони є електрично нейтральними. Маси цих субатомних частинок надзвичайно малі. Протони і нейтрони мають приблизно однакову масу – $1{,}67\times10^{-27}$ кг, що значно більше, ніж маса електрона – $9{,}11\times10^{-31}$ кг.

Кожен хімічний елемент характеризується кількістю протонів у ядрі, або атомним номером (Z). Для електрично нейтрального або повного атома, атомний номер також дорівнює кількості електронів. Це атомне число коливається в цілих одиницях від 1 для водню до 92 для урану, найвищого з елементів, що зустрічаються в природі.

Атомну масу (A) конкретного атома можна виразити як суму мас протонів і нейтронів у ядрі. Хоча кількість протонів однакова для всіх атомів даного елемента, кількість нейтронів (N) може бути різною.

Таким чином, атоми деяких елементів мають дві або більше різних атомних мас, які називаються ізотопами. Атомна маса елемента відповідає середньозваженому значенню атомних мас його природних ізотопів. Для обчислення атомної маси можна використовувати атомну одиницю (а.о.м. або amu, atomic mass unit). Була встановлена шкала, за якою 1 а.о.м. дорівнює 1/12 атомній масі найпоширенішого ізотопу вуглецю – вуглецю 12 (^{12}C) (А=12,00000). У цій схемі маси протонів і нейтронів трохи більші за одиницю:

$$A \cong Z + N. \tag{2.1}$$

Атомну масу елемента або молекулярну масу сполуки можна визначити на основі амулетів на атом (молекулу) або маси на моль речовини. В одному молі речовини міститься $6{,}0221 \times 10^{23}$ (число Авогадро) атомів або молекул. Ці дві схеми атомної маси пов'язані між собою наступним рівнянням:

1 а.о.м. /атом (або молекула) = 1 г/моль.

Наприклад, атомна маса заліза становить 55,85 а.о.м./атом, або 55,85 г/моль. Іноді зручно використовувати а.о.м. на атом або молекулу. В інших випадках краще використовувати г (або кг)/моль. У цьому посібнику використовується остання.

2.3. Електрони в атомах

У другій половині дев'ятнадцятого століття було усвідомлено, що багато явищ, пов'язаних з електронами в твердих тілах, не можна пояснити в термінах класичної механіки. За цим йшло створення набору принципів і законів, які

керують системно-квантовою механікою атомних та субатомних об'єктів, що стали відомі як квантова механіка. Розуміння поведінки електронів в атомах і кристалічних тілах неодмінно передбачає обговорення квантово-механічних концепцій. Однак детальне вивчення цих принципів виходить за рамки даного посібника, і в ньому подано лише дуже поверхневий та спрощений виклад.

Одним з перших результатів квантової механіки стала спрощена модель атома Бора, в якій передбачається, що електрони обертаються навколо атомного ядра на дискретних орбітах, а положення кожного окремого електрона більш-менш чітко визначене з точки зору його орбіти. Ця модель атома зображена на рис. 2.1.

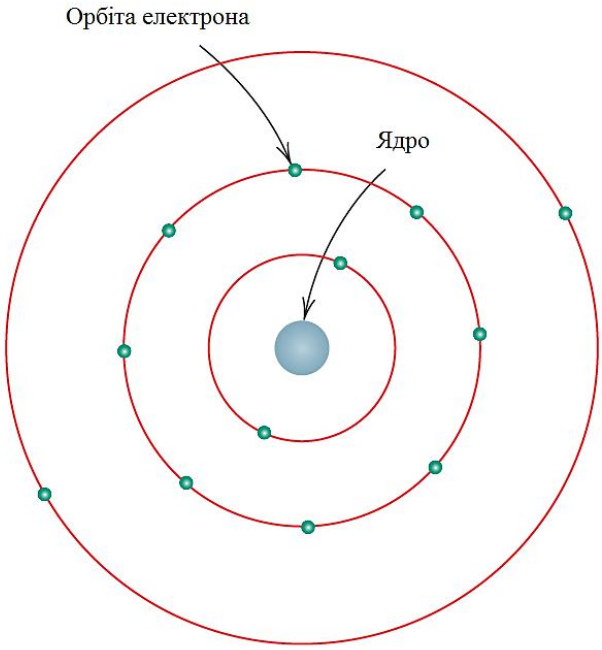


Рис. 2.1. Спрощене зображення атома Бора.

Інший важливий квантово-механічний принцип передбачає, що енергія електронів квантується, тобто електронам дозволено мати лише певні значення енергії. Електрон може змінювати енергію, але при цьому він повинен здійснити квантовий стрибок або до дозволеної вищої енергії (з поглинанням енергії), чи до нижчої енергії (з випромінюванням енергії). Часто зручно думати про ці дозволені енергії електронів – як про енергетичні рівні або стани. Дані стани не змінюються неперервно з енергією, тобто сусідні стани розділені скінченними енергіями. Наприклад, дозволені стани для борівського атома

водню показані на рис. 2.2, *а*. Ці енергії вважаються від'ємними, а нульовою точкою відліку є незв'язаний або вільний електрон. Звичайно, єдиний електрон, пов'язаний з атомом водню, буде перебувати лише в одному з цих станів.

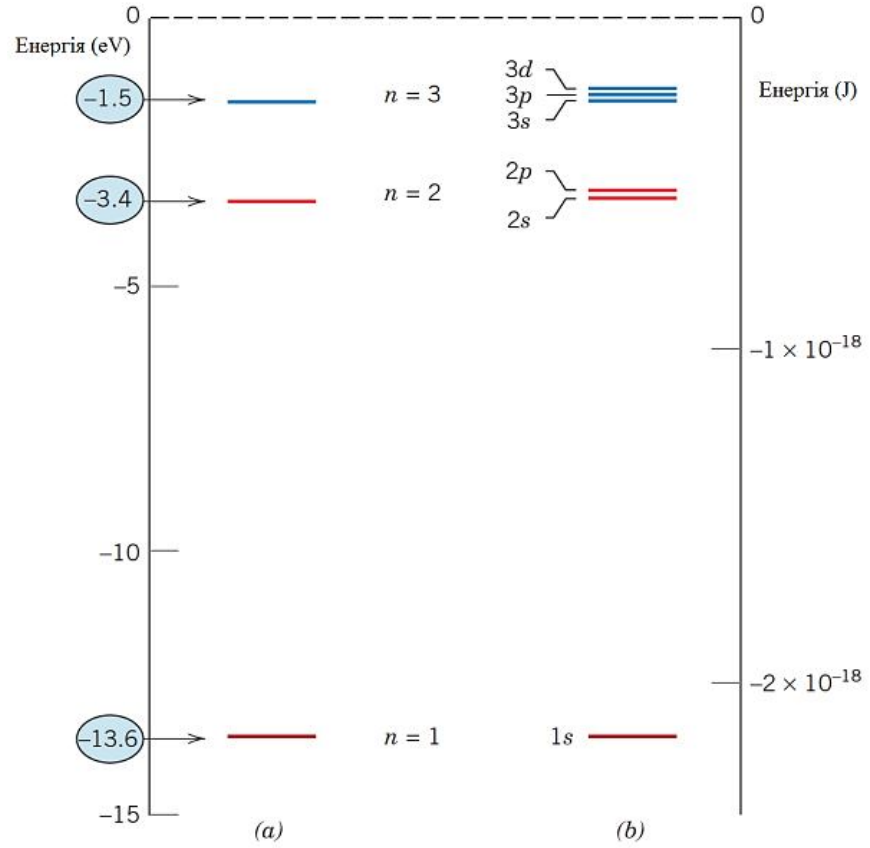


Рис. 2.2. Перші три енергетичні стани електронів для борівського атома водню (*а*) та енергетичні стани електронів для перших трьох оболонок атома водню (*b*).

Таким чином, модель Бора являє собою ранню спробу описати електрони в атомах з точки зору як положення (електронні орбіталі) так і енергії (квантовані енергетичні рівні).

Згодом було виявлено, що ця модель Бора має суттєві обмеження через її нездатність пояснити деякі явища, пов'язані з електронами. Вирішення проблеми було досягнуто за допомогою хвильово-механічної моделі, в якій електрон вважається таким, що проявляє як хвильові так і корпускулярні характеристики. У цій моделі електрон більше не розглядається як частинка, що рухається по дискретній орбіті скоріше, положення розглядається як

ймовірність знаходження електрона в різних місцях навколо ядра. Іншими словами, положення описується розподілом ймовірностей або електронною хмарою. На рис. 2.3 порівнюються борівська і хвильово-механічна моделі атома водню. Обидві ці моделі використовуються в даному посібнику, вибір залежить від того, яка з них дає більш просте пояснення.

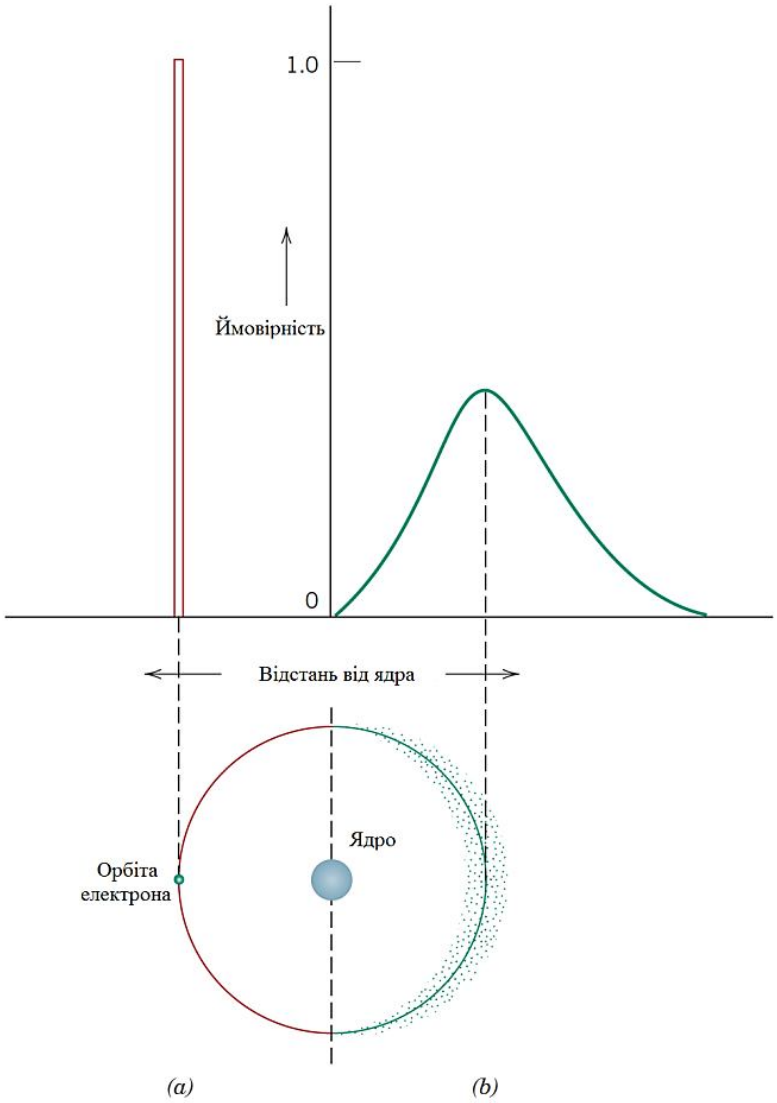


Рис. 2.3. Порівняння борівської (*a*) та хвильово-механічної (*b*) моделей атома з точки зору розподілу електронів.

З точки зору хвильової механіки, кожен електрон в атомі характеризується чотирма параметрами, які називаються квантовими числами. Розмір, форма і просторова орієнтація густини ймовірності електрона визначаються трьома з цих квантових чисел. Крім того, борівські енергетичні рівні поділяються на

електронні підоболонки, а квантові числа визначають кількість станів у кожній підоболонці. Оболонки визначаються головним квантовим числом *n*, яке може набувати інтегральних значень, починаючи з одиниці. Іноді ці оболонки позначають літерами *K, L, M, N, O* і т.д., які відповідають, відповідно, *n* = 1, 2, 3, 4, 5,..., як вказано у таблиці 2.1. Зауважимо також, що дане квантове число також пов'язане з моделлю Бора. Це квантове число пов'язане з відстанню електрона від ядра або його положенням.

Таблиця 2.1. Кількість доступних електронних станів у деяких електронних оболонках і підоболонках

Головне квантове число *n*	Позначення оболонки	Підоболонки	Номер	Кількість електронів	
				На кожну підоболонку	За оболонку
1	*K*	*s*	1	2	2
2	*L*	*s*	1	2	8
		p	3	6	
		s	1	2	
3	*M*	*p*	3	6	18
		d	5	10	
		s	1	2	
4	*N*	*p*	3	6	32
		d	5	10	
		f	7	14	

Друге квантове число *l* вказує на підоболонку, яка позначається малою літерою – *s, p, d* або *f*, воно пов'язане з формою електронної підоболонки. Крім того, кількість цих підоболонок обмежена величиною *n*. Допустимі підоболонки для кількох значень *n* також наведено в таблиці 2.1. Кількість енергетичних станів для кожної підоболонки визначається третім квантовим числом m_l. Для *s*-підоболонки існує один енергетичний стан, тоді як для *p*, *d* та *f*-підоболонок існує три, п'ять та сім станів відповідно (табл. 2.1). За відсутності зовнішнього магнітного поля стани в кожній підоболонці мають однакову енергію. Однак при накладенні магнітного поля дані підоболонки розщеплюються і кожен стан набуває дещо іншої енергії.

З кожним електроном пов'язаний спіновий момент, який повинен бути орієнтований або вгору, або вниз. З цим спіновим моментом пов'язане четверте квантове число m_s, для якого можливі два значення (+1/2 і -1/2), по одному для кожної з орієнтацій спіна.

Таким чином, модель Бора була доповнена хвильовою механікою, в якій введення трьох нових квантових чисел призводить до появи електронних підоболонок у кожній оболонці. Порівняння даних двох моделей на цій основі для атома водню проілюстровано на рис. 2.2, *a* і 2.2, *b*.

Повна діаграма енергетичних рівнів для різних оболонок і підоболонок з використанням хвильової механічної моделі показана на рис. 2.4.

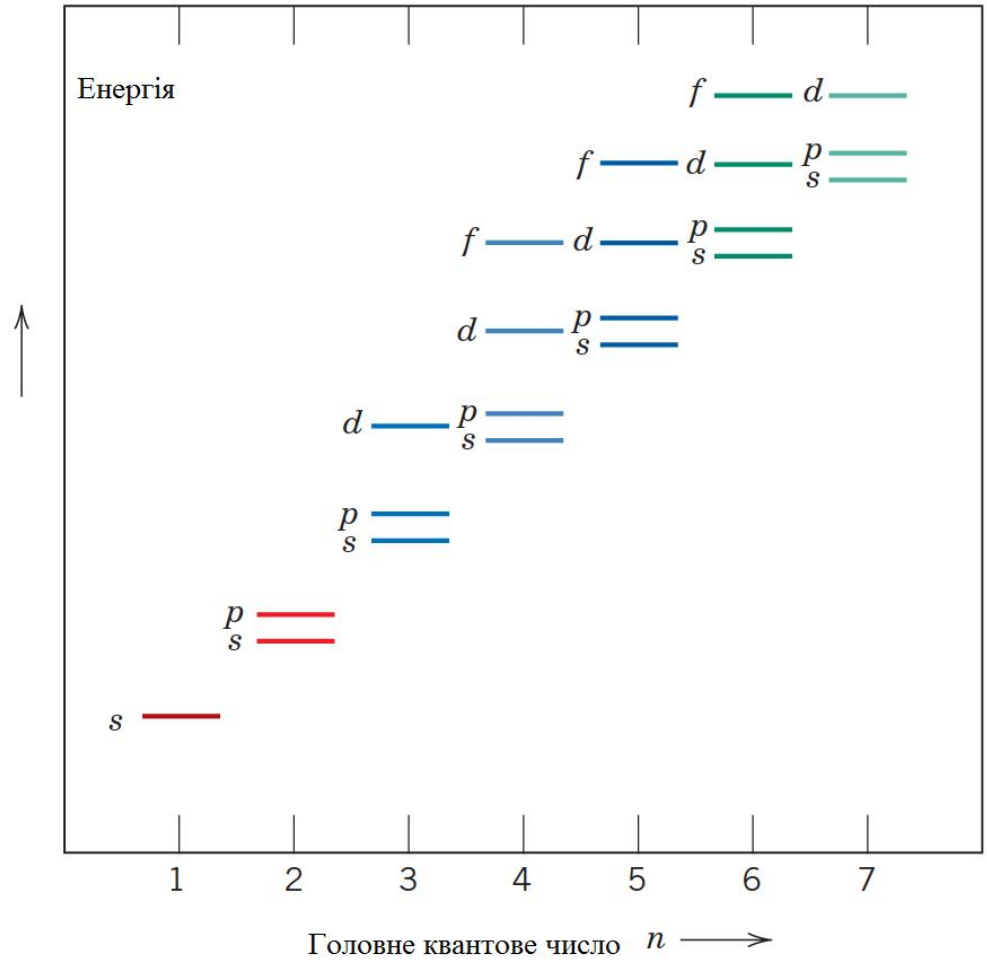


Рис. 2.4. Схематичне зображення відносної енергії електронів для різних оболонок і підоболонок.

Варто відзначити кілька особливостей діаграми (рис. 2.4). По-перше, чим менше головне квантове число, тим нижчий енергетичний рівень. Наприклад,

енергія 1*s* стану менша за енергію 2*s* стану, який у свою чергу, нижчий за 3*s*. По-друге, в кожній оболонці енергія підрівня збільшується зі збільшенням значення *l* квантового числа. Наприклад, енергія 3*d*-стану більша за енергію 3*p*, яка більша за 3*s*. Нарешті, енергія стану в одній оболонці може перекриватися енергією станів у сусідній оболонці, що особливо характерно для *d*- і *f*-станів, наприклад енергія 3*d*-стану, як правило, більша, ніж енергія 4*s*-стану.

Попереднє обговорення стосувалося переважно електронних станів – значень енергії, які дозволені для електронів. Щоб визначити, яким чином ці стани заповнені електронами, ми використовуємо принцип виключення Паулі, ще одну квантово-механічну концепцію. Цей принцип передбачає, що кожен електронний стан може утримувати не більше двох електронів, які повинні мати протилежні спіни. Таким чином *s, p, d* і *f* підрівні можуть містити, відповідно 2, 6, 10 та 14 електронів. У таблиці 2.1 наведено максимальну кількість електронів, які можуть займати кожну з перших чотирьох оболонок.

Звичайно, не всі можливі стани в атомі заповнені електронами. Для більшості атомів електрони заповнюють найнижчі можливі енергетичні стани в електронних оболонках і підоболонках, по два електрони (з протилежними спінами) на стан. Енергетична структура атома натрію схематично зображена на рис. 2.5. Коли всі електрони займають найнижчі можливі енергії відповідно до наведених вище обмежень кажуть, що атом перебуває в основному стані. Однак можливі переходи електронів у вищі енергетичні стани. Електронна конфігурація або структура атома відображає спосіб, у який ці стани зайняті. У загальноприйнятих позначеннях кількість електронів у кожній підоболонці позначається надрядковим знаком після позначення оболонки - підоболонки. Наприклад, електронні конфігурації для водню, гелію і натрію мають вигляд відповідно $1s^1$, $1s^2$ та $1s^22s^22p^63s^1$. Електронні конфігурації деяких найпоширеніших елементів наведено в таблиці 2.2.

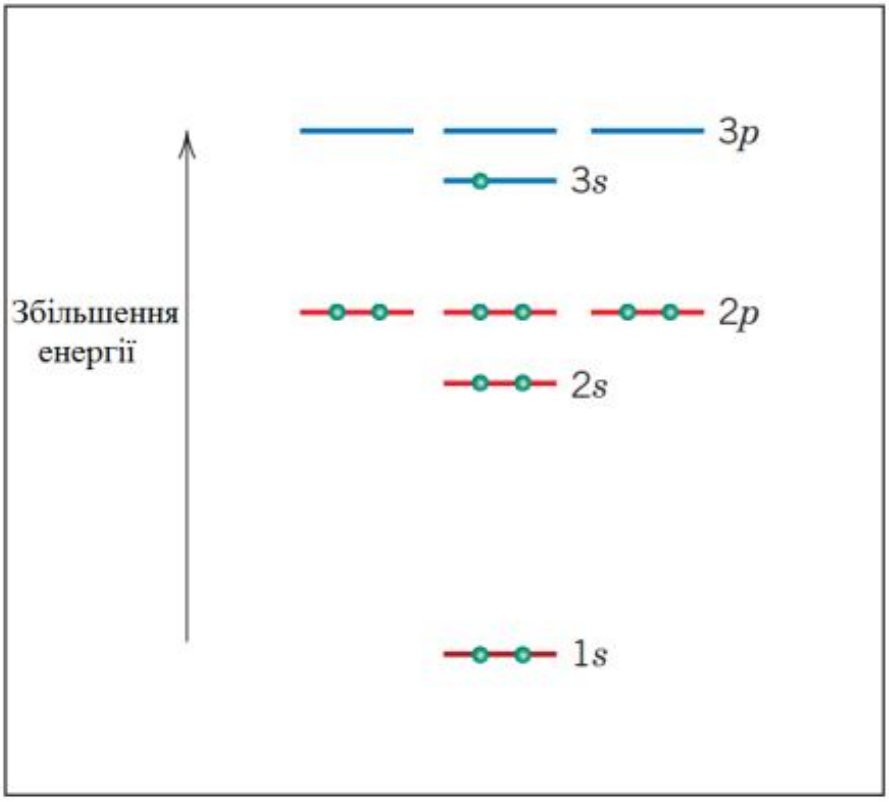


Рис. 2.5. Схематичне зображення заповненого та найнижчого незаповненого енергетичних станів для атома натрію.

На цьому етапі необхідно прокоментувати дані електронні конфігурації. По-перше, валентні електрони – це ті, що займають зовнішню оболонку. Дані електрони надзвичайно важливі, як буде показано далі, вони беруть участь у зв'язках між атомами, утворюючи атомні та молекулярні агрегати. Крім того, багато фізичних і хімічних властивостей твердих тіл ґрунтуються на цих валентних електронах.

Крім того, деякі атоми мають так звані «стабільні електронні конфігурації», тобто стани в межах зовнішньої або валентної електронної оболонки повністю заповнені.

Зазвичай це відповідає зайнятості лише *s*- і *p*-стан зовнішньої оболонки вісьмома електронами, як у неону, аргону і криптону, виняток становить гелій, який містить лише два 1*s*-електрони. Ці елементи (*Ne*, *Ar*, *Kr* і *He*) є інертними, або благородними газами, які практично не вступають в хімічні реакції.

Таблиця 2.2. Перелік очікуваних електронних конфігурацій для деяких поширених елементів

Елемент	Атомний номер	Конфігурація електронів
H	1	$1s^1$
He	2	*1s2*
Li	3	$1s^2 2s^1$
Be	4	$1s^2 2s^2$
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Ca	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
Ga	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
As	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
Br	35	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
Kr	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

Деякі атоми елементів з незаповненими валентними оболонками набувають стабільних електронних конфігурацій, набуваючи або втрачаючи електрони з утворенням заряджених іонів або ділячись електронами з іншими атомами. Це є основою для деяких хімічних реакцій, а також для атомного зв'язку в твердих тілах.

Коли деякі елементи ковалентно зв'язуються, вони утворюють *sp*-гібридні зв'язки. Це особливо характерно для *C*, *Si* та *Ge*.

За особливих обставин *s*- і *p*-орбіталі об'єднуються, утворюючи гібридні *spn*-орбіталі, де *n* вказує на кількість задіяних *p*-орбіталей, яка може мати значення 1, 2 або 3. Елементи груп 3A, 4A і 5A періодичної таблиці (рис. 2.6) є тими, що найчастіше утворюють такі гібриди. Рушійною силою утворення гібридних орбіталей є нижчий енергетичний стан валентних електронів. Для вуглецю гібрид sp^3 має першочергове значення в органічній хімії та хімії полімерів. Форма sp^3-гібриду визначає 109° (або тетраедричний) кут, який часто зустрічається в полімерних ланцюгах.

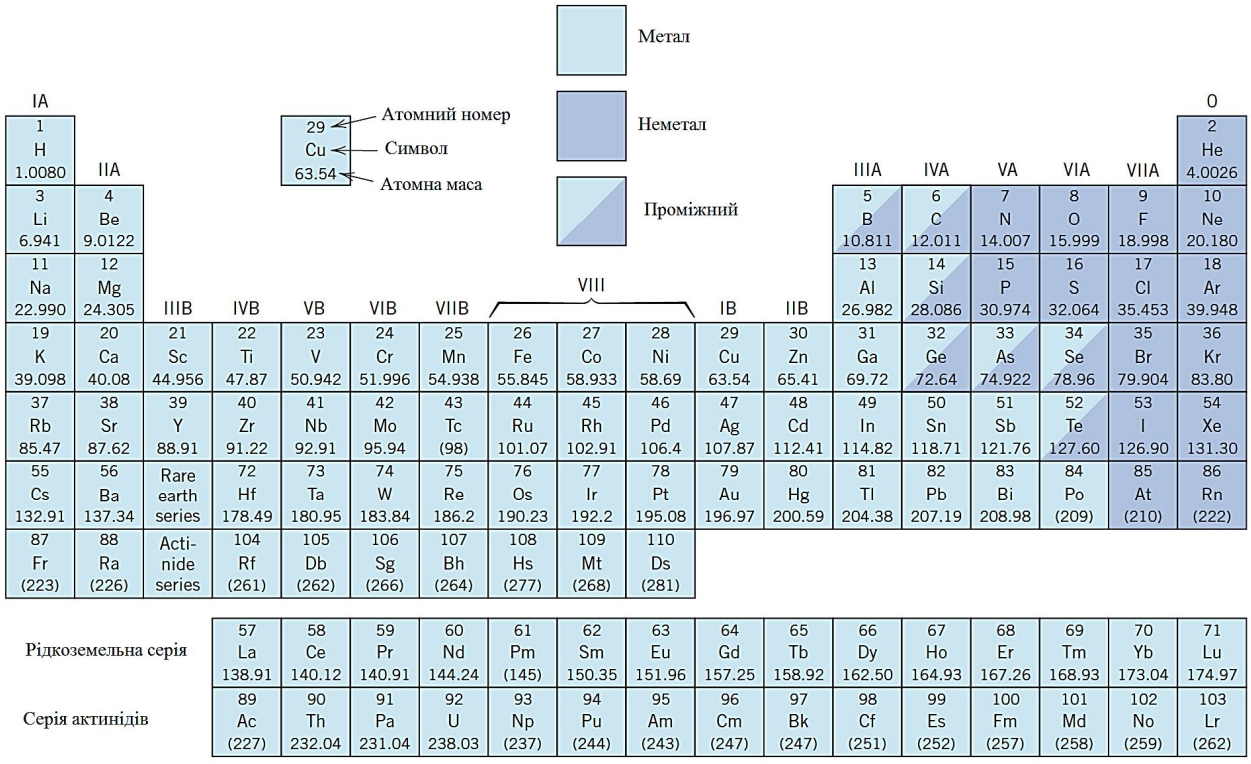


Рис. 2.6. Періодична таблиця елементів (числа в дужках – це атомна маса найстабільніших або найпоширеніших ізотопів).

2.4. Періодична система хімічних елементів

У періодичній таблиці всі елементи класифіковані відповідно до конфігурації електронів (рис. 2.6). Тут елементи розташовані зі збільшенням атомного номера в семи горизонтальних рядах, які називаються періодами. Елементи розташовані таким чином, що всі елементи, розміщені в певному стовпчику або групі, мають подібну валентну електронну структуру, а також хімічні та фізичні властивості. Ці властивості змінюються поступово, рухаючись по горизонталі через кожен період і по вертикалі вниз по кожному стовпчику.

Елементи, розташовані в групі 0, крайній правій групі, є інертними газами, які мають заповнені електронні оболонки і стабільні електронні конфігурації. Елементи VIIA і VIA груп не мають стабільних структур на один і два електрони відповідно. Елементи VIIA групи (*F*, *Cl*, *Br*, *I* та *At*) іноді називають галогенами. Лужні та лужноземельні метали (*Li*, *Na*, *K*, *Be*, *Mg*, *Ca* та ін.) позначають як групи IA і IIA, що мають, відповідно, один і два електрони надлишкових для утворення стабільних структур. Елементи в трьох довгих періодах, групах IIIB – IIB, називаються перехідними металами, які мають частково заповнені *d*-електронні стани, і в деяких випадках один або два електрони в наступній більш високій енергетичній оболонці. Групи IIIA, IVA і VA (*B*, *Si*, *Ge*, *As* і т.д.) демонструють характеристики, які є проміжними між металами і неметалами в силу їх валентних електронних структур.

Як можна помітити з періодичної таблиці, більшість елементів дійсно підпадають під класифікацію металів. Їх іноді називають електропозитивними елементами, вказуючи на те, що вони здатні віддавати свої кілька валентних електронів, перетворюючись на позитивно заряджені іони. Елементи, розташовані в правій частині таблиці, є електронегативними, тобто вони легко приймають електрони, утворюючи негативно заряджені іони або іноді діляться електронами з іншими атомами. На рис. 2.7 показано значення електронегативності, які були присвоєні різним елементам, розташованим у

періодичній системі. Як правило, електронегативність зростає при русі зліва направо і знизу вгору. Атоми з більшою ймовірністю приймають електрони, якщо їхні зовнішні оболонки майже заповнені і якщо вони менш «захищені» від ядра (тобто розташовані ближче до нього).

IA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 2.1	IIA						VIII			IB	IIB						2 He –
3 Li 1.0	4 Be 1.5											5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne –
11 Na 0.9	12 Mg 1.2	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB						13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar –
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr –
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe –
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57–71 La–Lu 1.1–1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn –
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89–102 Ac–No 1.1–1.7															

Рис. 2.7. Значення електронегативності для елементів.

2.5. Сили та енергії зв'язку

Розуміння багатьох фізичних властивостей матеріалів ґрунтується на знанні міжатомних сил, які зв'язують атоми разом. Можливо, принципи атомного зв'язку найкраще проілюструвати, розглядаючи взаємодію між двома ізольованими атомами, коли вони зближуються з нескінченної відстані. На великих відстанях взаємодія незначна але в міру зближення атомів кожен з них починає діяти на інший з певною силою. Ці сили бувають двох типів: притягувальні та відштовхувальні і величина кожної з них залежить від відстані між атомами або міжатомної відстані.

Походження сили притягання F_A залежить від конкретного типу зв'язку, який існує між двома атомами. Величина сили притягання змінюється з відстанню, як схематично показано на рисунку 2.8, *а*. Зрештою, зовнішні електронні оболонки двох атомів починають перекриватися і в «гру» вступає

відчутна сила відштовхування F_R. Чиста сила F_N між двома атомами є просто сумою як притягувальної, так і відштовхувальної складових:

$$F_N = F_A + F_R, \tag{2.2}$$

яка також є функцією міжатомного розділення, як показано на рис. 2.8, *а*.

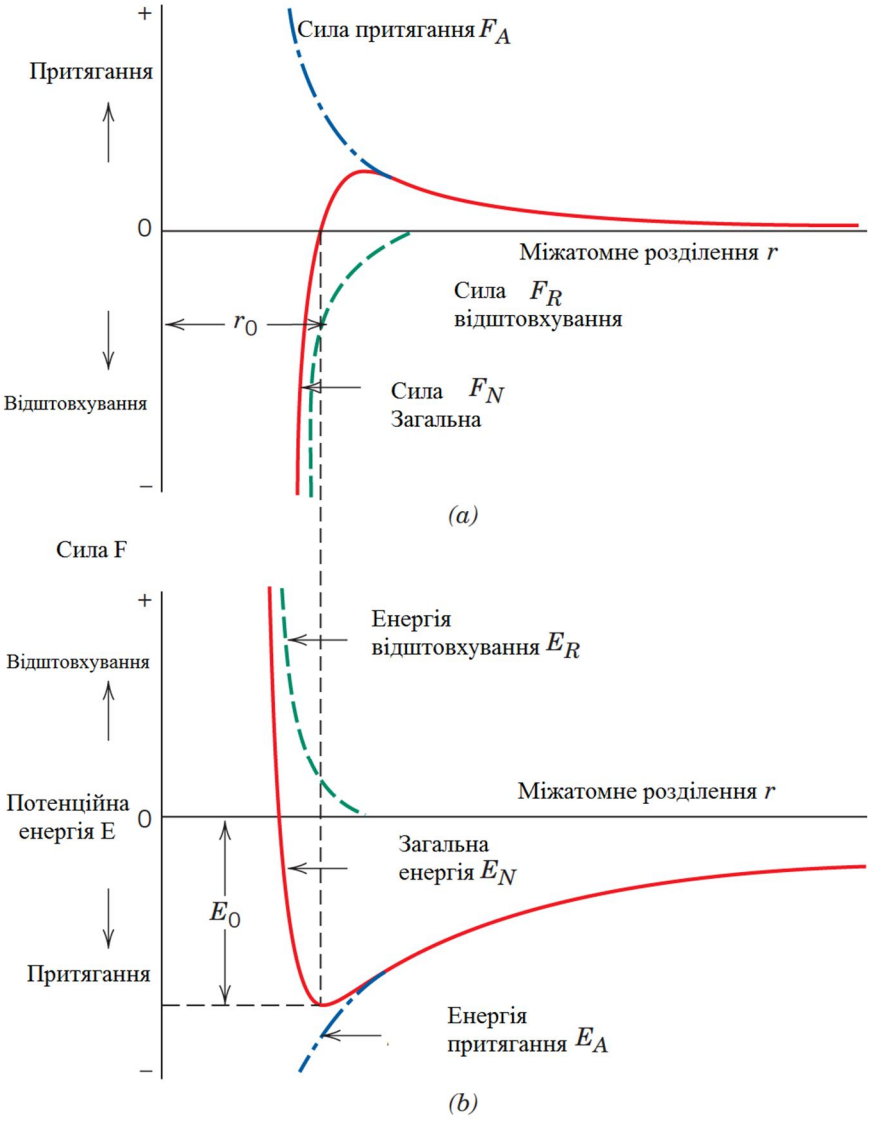


Рис. 2.8. Залежність сил відштовхування, притягання та взаємодії від міжатомного віддалення для двох ізольованих атомів(*а*) і залежність енергій відштовхування, притягання та чистої потенціальної енергії від міжатомного віддалення для двох ізольованих атомів (*b*).

Коли F_A і F_R врівноважуються або стають рівними, загальної сили немає, тобто вона відсутня:

$$F_A + F_R = 0. \tag{2.3}$$

Тоді існує стан рівноваги. Центри двох атомів залишаться розділеними рівноважною відстанню r_0, як показано на рис. 2.8, *a*. Для багатьох атомів r_0 становить приблизно 0,3 нм. Опинившись у такому положенні, два атоми будуть протидіяти будь-яким спробам роз'єднати їх силою притягування або зіштовхнути їх разом силою відштовхування.

На рис. 2.8, *b* показано графіки потенціальних енергій притягування, відштовхування та чистої енергії як функції міжатомного віддалення для двох атомів. Чиста крива, яка знову ж таки є сумою двох інших, має западину потенціальної енергії або близько до її мінімуму. Тут та сама рівноважна відстань r_0 відповідає відстані поділу на мінімумі кривої потенційної енергії. Енергія зв'язку для цих двох атомів, E_0, відповідає енергії в даній точці мінімуму (також показана на рис. 2.8, *b*). Вона відображає енергію, яка була б необхідна для розділення цих двох атомів на нескінченну відстань.

Хоча попередній розділ розглядав ідеальну ситуацію з двома атомами, подібна але більш складне становище існує для твердих матеріалів, оскільки необхідно враховувати силову та енергетичну взаємодію між багатьма атомами. Тим не менше енергія зв'язку, аналогічна E_0, може бути пов'язана з кожним атомом. Величина цієї енергії зв'язку і форма кривої залежності енергії від міжатомного поділу варіюються від матеріалу до матеріалу і залежать від типу атомного зв'язку. Крім того, ряд властивостей матеріалу залежить від E_0, форми кривої і типу зв'язку. Наприклад, матеріали з великими енергіями зв'язку, як правило, також мають високі температури плавлення. При кімнатній температурі тверді речовини утворюються за великих енергій зв'язку, тоді як при малих енергіях перевага надається газоподібному стану, рідини переважають за енергій проміжного значення. До того ж, механічна жорсткість

(або модуль пружності) матеріалу залежить від форми кривої залежності сили від міжатомного поділу. Нахил для відносно жорсткого матеріалу в точці $r = r_0$ на кривій буде досить крутим, нахили для більш еластичних матеріалів будуть пологішими. Крім того, наскільки матеріал розширюється за нагрівання або стискається при охолодженні (тобто його лінійний коефіцієнт теплового розширення), пов'язане з формою кривої залежності E_0 від r_0. Глибока і вузька «западина», яка зазвичай спостерігається для матеріалів з великою енергією зв'язку, зазвичай корелює з низьким коефіцієнтом термічного розширення та відносно невеликими змінами розмірів при зміні температури.

У твердих тілах існують три різні типи первинного або хімічного зв'язку – іонний, ковалентний і металевий. У кожному типі зв'язку обов'язково беруть участь валентні електрони, природа зв'язку залежить від електронної структури складових атомів. Загалом, кожен з цих трьох типів зв'язку виникає через тенденцію атомів набувати стабільної електронної структури, як у інертних газів, повністю заповнюючи зовнішню електронну оболонку.

Вторинні або фізичні сили та енергії також присутні в багатьох твердих матеріалах, вони слабші за первинні але тим не менше впливають на фізичні властивості деяких матеріалів. У наступних розділах пояснюються кілька видів первинних і вторинних міжатомних зв'язків.

2.6. Первинні міжатомні зв'язки

Іонний зв'язок найлегше описати та візуалізувати. Він завжди зустрічається в сполуках, що складаються з металевих і неметалевих елементів, тобто елементів, які розташовані в горизонтальних кінцях періодичної системи. Атоми металевих елементів легко віддають свої валентні електрони атомам неметалевих елементів. При цьому всі атоми набувають стабільних або інертних газових конфігурацій і електричного заряду, тобто стають іонами. Хлорид натрію (*NaCl*) є класичним іонним матеріалом. Атом натрію може набути електронної структури іону (чистого позитивного заряду) шляхом

передачі свого одного валентного 3*s*-електрона атому хлору. Після такого перенесення іон хлору має чистий негативний заряд і електронну конфігурацію, ідентичну електронній конфігурації аргону. У кухонній солі весь натрій і хлор існують у вигляді іонів. Цей тип зв'язку схематично зображено на рис. 2.9.

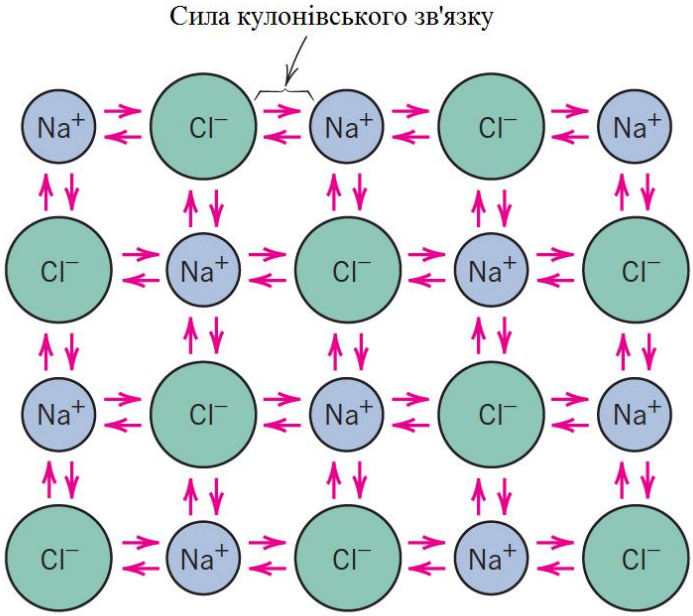


Рис. 2.9. Схематичне зображення іонного зв'язку в хлориді натрію (*NaCl*).

Сили притягання є кулонівськими, тобто позитивний і негативний іони, завдяки своєму чистому електричному заряду, притягуються один до одного. Для двох ізольованих іонів енергія притягання E_A є функцією міжатомної відстані згідно формули:

$$E_A = -(A/r). \tag{2.4}$$

Аналогічне рівняння для енергії відштовхування має вигляд:

$$E_B = -(B/r^n). \tag{2.5}$$

У цих виразах A, B і n є константами, значення яких залежать від конкретної іонної системи. Значення n приблизно дорівнює 8.

Іонний зв'язок називається ненаправленим, тобто величина зв'язку однакова в усіх напрямках навколо іона. Звідси випливає, що для того щоб іонні матеріали були стабільними всі позитивні іони повинні мати в якості найближчих сусідів негативно заряджені іони в тривимірній схемі і навпаки. У керамічних матеріалах переважає іонний зв'язок.

Енергія зв'язку, яка зазвичай коливається між 600 і 1500 кДж/моль (3 і 8 еВ/атом), є відносно високою, що відображається у високих температурах плавлення. У таблиці 2.3 наведено енергії зв'язку і температури плавлення для деяких іонних матеріалів.

Таблиця 2.3. Енергії зв'язку та температури плавлення для різних речовин

Тип зв’язку	Речовина	Енергія зв'язку		Температура плавлення (°С)
		кДж/моль	еВ/Атом, іон, молекула	
Іонний	*NaCl*	640	3,3	801
	MgO	1000	5,2	2800
Ковалентний	*Si*	450	4,7	1410
	C (діамант)	713	7,4	>3550
	Hg	68	0,7	-39
	Al	324	3,4	660
Металевий	*Fe*	406	4,2	1538
	W	849	8,8	3410
Ван-дер-Ваальса	*Ar*	7,7	0,08	-189
	Cl_2	31	0,32	-101
Водневий	NH_3	35	0,36	-78
	H_2O	51	0,52	0

Для іонних матеріалів характерні твердість і крихкість, а також електрична і теплова ізоляція. Ці властивості є прямим наслідком конфігурації електронів та/або природи іонного зв'язку.

У ковалентному зв'язку стабільні електронні конфігурації забезпечуються за рахунок розподілу електронів між сусідніми атомами. Два атоми, що перебувають у ковалентному зв'язку, віддають принаймні по одному електрону, а спільні електрони можна вважати такими, що належать обом атомам. Ковалентний зв'язок схематично проілюстровано на рис. 2.10 для молекули

метану (CH_4). Атом вуглецю має чотири валентні електрони, тоді як кожен з чотирьох атомів водню має по одному валентному електрону.

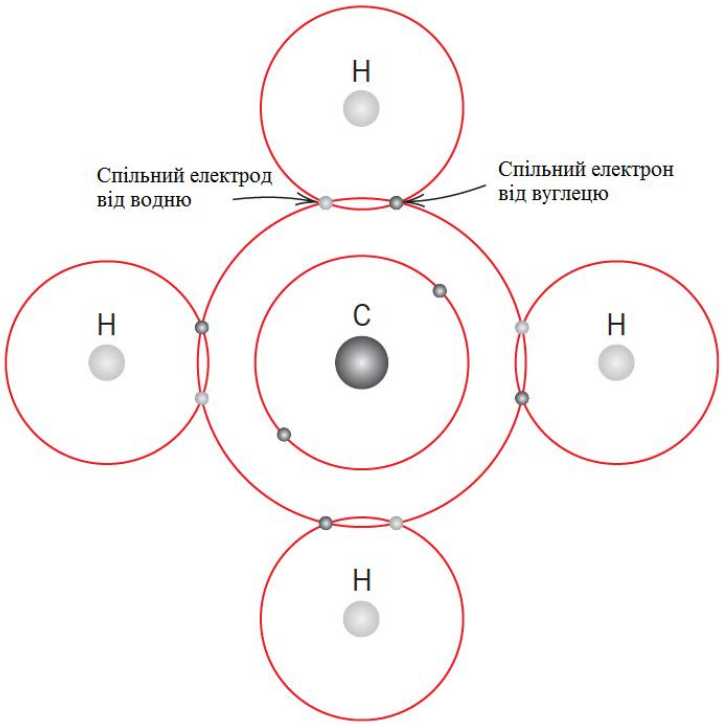


Рис. 2.10. Схематичне зображення ковалентного зв'язку в молекулі метану (CH_4).

Кожен атом водню може набути електронної конфігурації гелію (два 1*s* валентних електрони), коли атом вуглецю ділиться з ним одним електроном. Тепер вуглець має чотири додаткові спільні електрони, по одному від кожного водню, загалом вісім валентних електронів і електронну структуру неону. Ковалентний зв'язок є спрямованим, тобто він існує між певними атомами і може існувати лише в напрямку від одного атома до іншого, який бере участь у поділі електронів.

Багато молекул неметалевих елементів (H_2, Cl_2, F_2 тощо), а також молекул, що містять різнорідні атоми, такі як CH_4, H_2O, HNO_3 і HF, мають ковалентний зв'язок. Крім того, цей тип зв'язку зустрічається в елементарних твердих речовинах, таких як алмаз (вуглець), кремній і германій, а також в інших твердих сполуках, що складаються з елементів розташованих у правій частині

періодичної таблиці, таких як арсенід галію (*GaAs*), антимонід індію (*InSb*) і карбід кремнію (*SiC*).

Кількість ковалентних зв'язків, яку може утворити певний атом, визначається кількістю валентних електронів. Маючи N' валентних електронів, атом може ковалентно зв'язуватися щонайбільше з 8-N' іншими атомами. Наприклад, для хлору $N' = 7$, а $8 - N' = 1$, що означає, що один атом *Cl* може зв'язуватися лише з одним іншим атомом, як у Cl_2.

Ковалентні зв'язки можуть бути дуже міцними, як у діаманті, який дуже твердий і має дуже високу температуру плавлення >3550 °C (6400 °F), або дуже слабкими, як у вісмуті, який плавиться при температурі близько 270 °C (518 °F). Енергії зв'язку і температури плавлення для деяких ковалентно зв'язаних матеріалів представлені в таблиці 2.3. Полімерні матеріали є типовим прикладом такого зв'язку, основною молекулярною структурою якого є довгий ланцюг атомів вуглецю, які ковалентно з'єднані між собою двома з чотирьох можливих зав’язків на атом. Решта, два зв'язки, зазвичай поділяються з іншими атомами, які також мають ковалентний зв'язок.

Аналогічно, для вуглецю $N' = 4$, і кожен атом вуглецю має $8 - 4$, або чотири, електрони для спільного використання. Діамант – це просто тривимірна сполучна структура, в якій кожен атом вуглецю ковалентно зв'язаний з чотирма іншими атомами вуглецю.

Міжатомні зв'язки можуть бути частково іонними та частково ковалентними, і насправді дуже мало сполук мають чистий іонний або ковалентний зв'язок. Для сполуки ступінь того чи іншого типу зв'язку залежить від взаємного розташування складових атомів у періодичній таблиці (рис. 2.6) або від різниці в їхній електронегативності (рис. 2.7). Чим ширша відстань (як по горизонталі – відносно групи IVA, так і по вертикалі) від лівого нижнього до правого верхнього кута (тобто чим більша різниця в електронегативності), тим більш іонним є зв'язок. І навпаки, чим ближче атоми розташовані один до одного (тобто чим менша різниця в електронегативності), тим більший ступінь

ковалентності. Відсотковий іонний характер зв'язку між елементами *A* і *B* (*A* є найбільш електронегативним) можна апроксимувати виразом:

$$\% \text{ іонний характер} = \{1 - \exp[-(0{,}25)(XA - XB)2]\} \times 100, \quad (2.6)$$

де X_A і X_B – електронегативності для відповідних елементів.

Металевий зв'язок

Металевий зв'язок, останній первинний тип зв'язку, зустрічається в металах та їх сплавах.

Було запропоновано відносно просту модель, яка дуже наближено описує схему зв'язку. Металеві матеріали мають один, два або щонайбільше три валентні електрони.

Згідно з цією моделлю, ці валентні електрони не пов'язані з жодним конкретним атомом у твердому тілі і можуть більш-менш вільно «дрейфувати» по всьому металу. Їх можна вважати такими, що належать металу в цілому, або утворюють «море електронів» чи «електронну хмару». Решта невалентних електронів і атомні ядра утворюють так звані іонні ядра, які мають чистий позитивний заряд, що дорівнює за величиною загальному заряду валентних електронів на атом. На рис. 2.11 схематично зображено металевий зв'язок. Вільні електрони захищають позитивно заряджені ядра іонів від взаємного відштовхування електростатичних сил, які в іншому випадку діяли б один на одного. Отже, металевий зв'язок має ненаправлений характер. Крім того, ці вільні електрони діють як «клей», що утримує іонні ядра разом. Енергії зв'язку і температури плавлення для деяких металів наведені в таблиці 2.3. Зв'язок може бути слабким або сильним, енергії коливаються від 68 кДж/моль (0,7 еВ/атом) для ртуті до 849 кДж/моль (8,8 еВ/атом) для вольфраму. Їх відповідні температури плавлення становлять -39 і 3410°C (-38 і 6170°F). Металевий зв'язок зустрічається в періодичній таблиці для елементів IA та IIA груп і фактично для всіх елементарних металів.

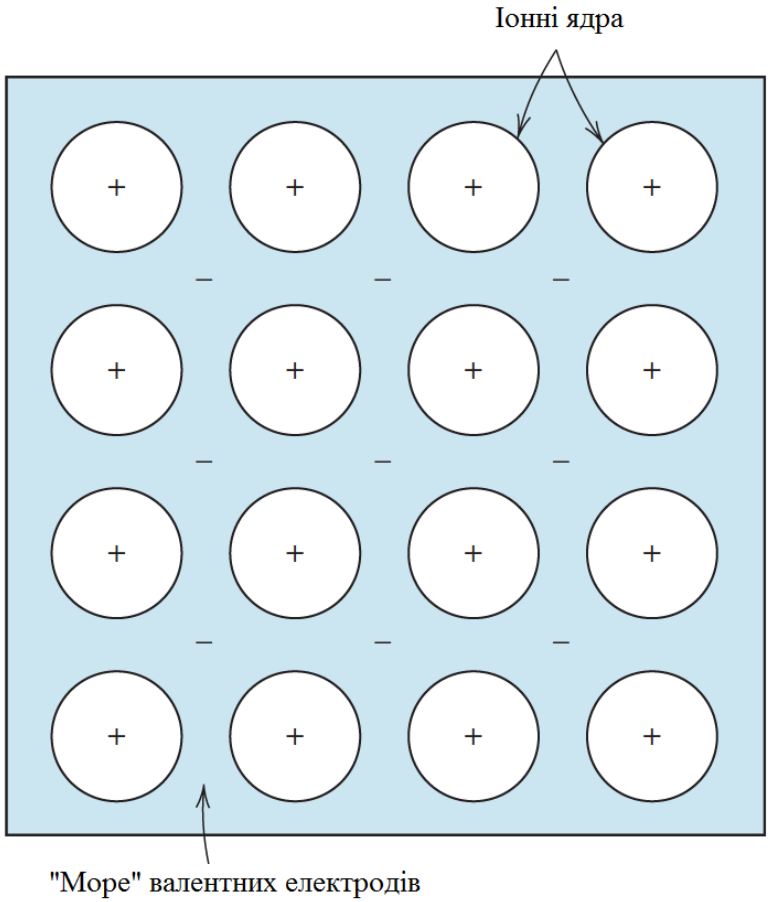


Рис.2.11. Схематична ілюстрація металевого з'єднання.

Типом зв'язку можна пояснити деякі загальні властивості різних видів матеріалів (наприклад, металів, кераміки, полімерів). Наприклад, метали є хорошими провідниками як електричного струму так і тепла через наявність у них вільних електронів. На противагу цьому, матеріали з іонним і ковалентним зв'язком, як правило є електричними і тепловими ізоляторами через відсутність великої кількості вільних електронів.

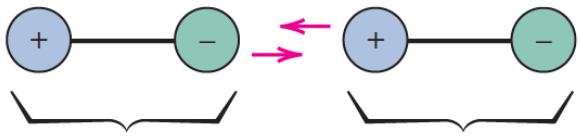
При кімнатній температурі більшість металів та їх сплавів руйнуються в'язко, тобто руйнування відбувається після того, як матеріали зазнали значних ступенів постійної деформації. Така поведінка пояснюється з точки зору механізму деформації, який непрямо пов'язаний з характеристиками металевого зв'язку. І навпаки, при кімнатній температурі матеріали з іонним зв'язком є внутрішньо крихкими внаслідок електрично зарядженої природи іонів, що входять до їх складу.

2.7. Вторинний зв’язок або Ван-дер-Ваальсовий зв’язок

Вторинні, Ван-дер-Ваальсові або фізичні зв'язки слабкіші порівняно з первинними або хімічними, енергія зв'язку, як правило, становить лише 10кДж/моль (0,1 еВ/атом). Вторинний зв'язок існує практично між усіма атомами або молекулами, але його присутність може бути прихована, якщо наявний будь-який з трьох типів первинного зв'язку.

Вторинний зв'язок існує в інертних газах, які мають стабільну електронну структуру і, зокрема, між молекулами в молекулярних структурах, які мають ковалентний зв'язок.

Вторинні сили зв'язку виникають через атомні або молекулярні диполі. По суті, електричний диполь існує скрізь, де є певне розділення позитивних і негативних частин атома або молекули. Зв'язок виникає внаслідок кулонівського притягування між позитивним кінцем одного диполя і негативною ділянкою сусіднього, як показано на рис. 2.12. Дипольні взаємодії виникають між: індукованими диполями, індукованими диполями і полярними молекулами (які мають постійні диполі), а також полярними молекулами. Виявлено, що водневий зв'язок, особливий тип вторинного зв'язку, існує між деякими молекулами, що містять водень, як одну зі складових частин. Зараз ми коротко розглянемо ці механізми зв'язку.



Атомні або молекулярні диполя

Рис. 2.12. Схематична ілюстрація Ван-дер-Ваальсового зв'язку між двома диполями.

Диполь може бути створений або індукований в атомі або молекулі, які зазвичай електрично симетричні, тобто загальний просторовий розподіл електронів симетричний відносно позитивно зарядженого ядра, як показано на

рис. 2.13, *a*. Всі атоми перебувають у постійному коливальному русі, який може викликати миттєві і короткочасні спотворення цієї електричної симетрії, для деяких атомів або молекул, а також створення невеликих електричних диполів, як показано на рис. 2.13, *b*. Один з цих диполів може, в свою чергу, спричинити зміщення електронного розподілу сусідньої молекули або атома, що спонукає другий також стати диполем, який потім слабко притягується чи зв'язується з першим, це один з видів Ван-дер-Ваальсового зв'язку.

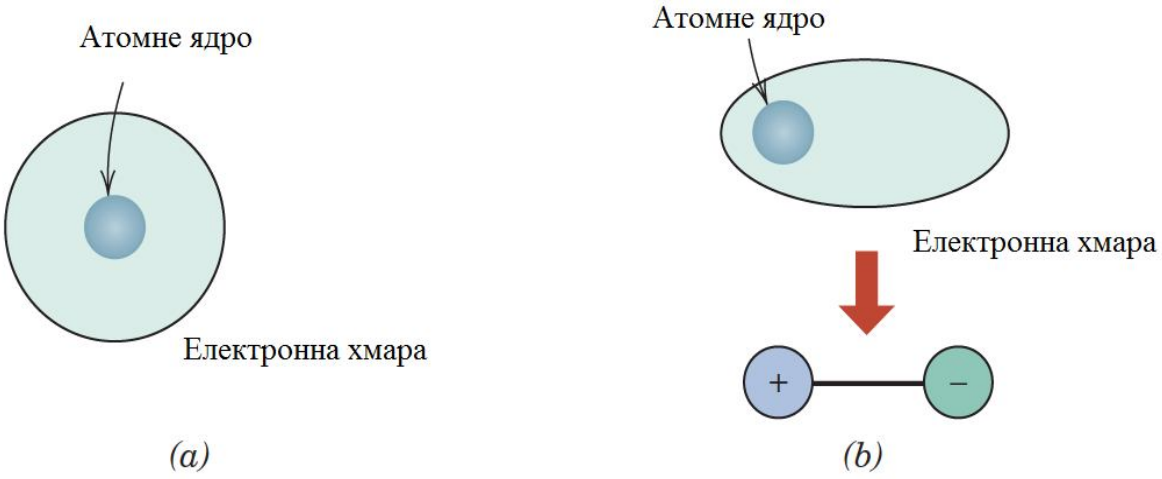


Рис. 2.13. Схематичне зображення електрично симетричного атома (*a*) і індукованого атомного диполя (*b*).

Ці сили притягування можуть існувати між великою кількістю атомів або молекул, причому дані сили є тимчасовими і змінюються з часом.

Зрідження, а в деяких випадках твердіння, інертних газів та інших електрично нейтральних і симетричних молекул, таких як H_2 та Cl_2, відбувається завдяки цьому типу зв'язку. Температури плавлення і кипіння надзвичайно низькі в сполуках, для яких переважає індукований дипольний зв'язок. З усіх можливих міжмолекулярних зв'язків ці зв'язки є найслабшими. Енергії зв'язку і температури плавлення для аргону і хлору також наведені в таблиці 2.3.

Постійні дипольні моменти існують у деяких молекулах завдяки асиметричному розташуванню позитивно і негативно заряджених ділянок, такі

молекули називаються полярними. На рис. 2.14 схематично зображено молекулу хлористого водню. Постійний дипольний момент виникає за рахунок чистих позитивних і негативних зарядів, які відповідно пов'язані з водневим і хлорним кінцями молекули *HCl*.

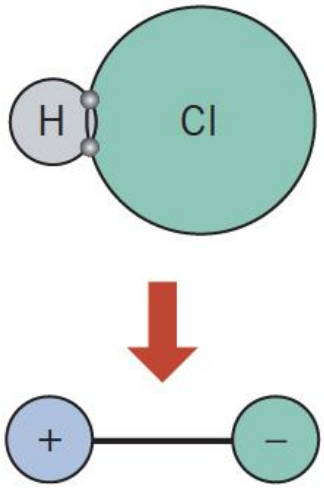


Рис. 2.14. Схематичне зображення полярної молекули хлороводню (*HCl*).

Полярні молекули також можуть індукувати диполі у сусідніх неполярних молекулах, і в результаті дії сил притягання між двома молекулами утворюється зв'язок. При цьому величина цього зв'язку буде більшою, ніж для флуктуаційних індукованих диполів.

Сили Ван-дер-Ваальса також існуватимуть між сусідніми полярними молекулами. Енергія такого зв'язку значно більша, ніж для зв'язків за участю індукованих диполів.

Найміцніший тип вторинного зв'язку, водневий зв'язок, є окремим випадком взаємозв'язку полярних молекул. Він виникає між молекулами, в яких водень ковалентно зв'язаний з фтором (як у *HF*), киснем (як в H_2O) або азотом (як у NH_3). Для кожного зв'язку *H-F*, *H-O* або *H-N* один електрон водню поділяється з іншим атомом. Таким чином, водневий кінець зв'язку – це до речі позитивно заряджений протон не екранований жодними електронами. Цей високопозитивно заряджений кінець молекули здатний до сильного притягання з негативним кінцем сусідньої молекули, як показано на рис. 2.15 для *HF*. Власне, цей єдиний протон утворює місток між двома негативно зарядженими

атомами. Величина водневого зв'язку, як правило, більша ніж у інших типів вторинних зв'язків і може досягати 51 кДж/моль (0,52 еВ/молекулу), як показано в таблиці 2.3. Температури плавлення і кипіння для фтористого водню і води є аномально високими, зважаючи на їх низьку молекулярну масу, як наслідок водневого зв'язку.

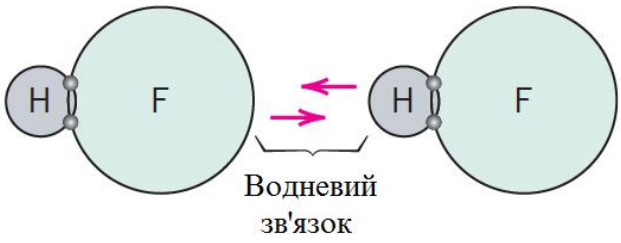


Рис. 2.15. Схематичне зображення водневого зв'язку у фтористому водні (HF).

2.8. Молекули

Багато поширених молекул складаються з груп атомів, пов'язаних між собою міцними ковалентними зв'язками, до них відносяться елементарні двоатомні молекули (F_2, O_2, H_2 і т.д.), а також безліч сполук (H_2O, CO_2, HNO_3, C_6H_6, CH_4 тощо). У конденсованому рідкому та твердому станах зв'язки між молекулами є слабкими вторинними. Отже, молекулярні матеріали мають відносно низькі температури плавлення і кипіння. Більшість з тих, що мають невеликі молекули, які складаються з декількох атомів є газами при звичайних, або атмосферних температурах і тисках. З іншого боку, багато сучасних полімерів, будучи молекулярними матеріалами, які складаються з надзвичайно великих молекул, існують у вигляді твердих тіл, деякі з їхніх властивостей сильно залежать від наявності Ван-дер-Ваальсових і водневих вторинних зв'язків.

Висновки

Цей розділ розпочався з огляду основ будови атома, представлення борівської та хвильово-механічної моделей електронів в атомах. Тоді як борівська модель припускає, що електрони є частинками, які обертаються навколо ядра по дискретних траєкторіях, у хвильовій механіці ми вважаємо їх хвилеподібними і розглядаємо положення електронів з точки зору розподілу ймовірностей.

Енергетичні стани електронів визначаються в термінах квантових чисел, які дають початок електронним оболонкам і підоболонкам. Електронна конфігурація атома відповідає способу заповнення цих оболонок і підоболонок електронами відповідно до принципу виключення Паулі. Періодична система елементів утворена шляхом розташування різних елементів відповідно до конфігурації валентних електронів.

Атомний зв'язок у твердих тілах можна розглядати з точки зору сил та енергій притягання і відштовхування. Існує три типи первинних зв'язків у твердих тілах: іонний, ковалентний і металевий. Для іонних зв'язків електрично заряджені іони утворюються шляхом передачі валентних електронів від одного типу атома до іншого, сили є кулонівськими. При ковалентному зв'язку відбувається обмін валентними електронами між сусідніми атомами. За металевого зв'язку валентні електрони утворюють «електронне море», яке рівномірно розподіляється навколо ядер іонів металу і діє як клей для них.

Ван-дер-Ваальсові та водневі зв'язки називаються вторинними, оскільки вони є слабшими порівняно з первинними. Вони виникають внаслідок сил притягування між електричними диполями, які бувають двох типів – індуковані та постійні. Що стосується водневого зв'язку то високополярні молекули утворюються, коли водень ковалентно зв'язується з неметалічним елементом, таким як фтор.

Контрольні запитання та завдання

1. Кремній має три природні ізотопи:

- 92,23% ^{28}Si з атомною масою 27,9769 а.о.м.;
- 4,68% ^{29}Si з атомною масою 28,9765 а.о.м.;
- 3,09% ^{30}Si з атомною масою 29,9738 а.о.м.

На основі цих даних підтвердіть, що середня атомна маса *Si* становить 28,0854 а.о.м.

2. Скільки грамів міститься в одному а.о.м. (amu) матеріалу? У контексті цієї книги моль вимірюється в одиницях грам-моль. Виходячи з цього, скільки атомів міститься в фунт-молі речовини?

3. Вкажіть електронні конфігурації відповідних іонів: P^{5+}, P^{3-} та Ni^{2+}.

4. До якої групи періодичної системи належить елемент з атомним номером 112?

5. Визначте, чи є кожна з наведених нижче електронних конфігурацій інертним газом, галогеном, лужним металом, лужноземельним металом або перехідним металом:

а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;

б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$;

в) $1s^2 2^{s^2} 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$.

Обґрунтуйте свій вибір.

6. Яку електронну підоболонку заповнюють рідкісноземельні елементи періодичної системи?

7. Яка електронна підоболонка заповнюється в ряді актинідів?

8. Обчисліть силу притягання між іонами Ca^{2+} та O^2, центри яких віддалені один від одного на відстань 1,25 нм.

9. Коротко назвіть основні відмінності між іонним, ковалентним і металевим зв'язком.

10. Сформулюйте принцип виключення Паулі.

11. Обчисліть відсоток іонного характеру міжатомного зв'язку для кожної з наведених нижче сполук: *MgO* та *CdS*.

12. Використовуючи дані таблиці 2.2, визначте кількість ковалентних зв'язків, які можливі для атомів таких елементів: кремнію, нітрогену та неону.

13. Який(і) тип(и) зв'язку можна очікувати для кожного з таких матеріалів: твердий ксенон, бронза та гума?

14. Поясніть, чому фтороводень (*HF*) має вищу температуру кипіння, ніж хлороводень (*HCl*)?

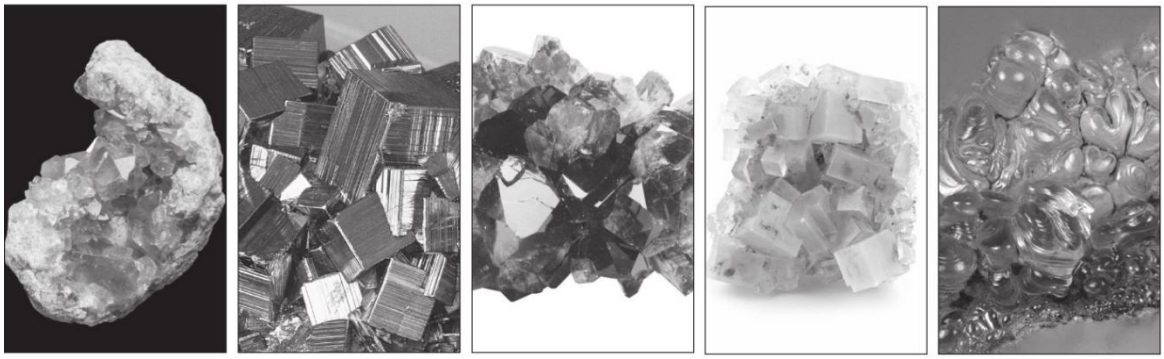
РОЗДІЛ 3
КРИСТАЛІЧНА ТА АМОРФНА СТРУКТУРА МАТЕРІАЛІВ

Тверді речовини можна розділити на кристалічні й аморфні. Кристалічні тверді тіла завдяки впорядкованій структурі своїх атомів, молекул або іонів мають чітко визначені форми. Метали є кристалічними і складаються з чітко визначених кристалів або зерен. Зерна дрібні і нечітко помітні через непрозорість металів. У мінералах, переважно від напівпрозорих до прозорих за своєю природою, добре помітні чіткі кристалічні форми. На наступних зображеннях (рис. 3.1) показано кристалічну природу таких мінералів, як (а) целестин ($SrSO_4$) небесно-блакитного або небесного кольору, (б) пірит (FeS_2), який також називають «золотом дурня» через його латунно-жовтий колір, (в) аметист (SiO_2), фіолетовий різновид кварцу, і (г) галіт ($NaCl$), більш відомий як кам'яна сіль. Навпаки, аморфні тверді тіла мають поганий дальній порядок або взагалі відсутні, і вони не твердіють із симетрією та регулярністю кристалічних твердих тіл. Як приклад, аморфна структура гіалітового опала або скляного опала показана на рис. 3.1, д. Зверніть увагу на відсутність симетрії та гострих і чітко визначених країв кристала.

3.1. Просторова ґратка та елементарні комірки

Фізична структура твердих матеріалів, важливих для техніки, залежить головним чином від розташування атомів, іонів або молекул, які утворюють тверду речовину, і сил зв'язку між ними. Якщо атоми або іони твердої речовини розташовані у формі, яка повторюється в трьох вимірах, вони утворюють тверду речовину, яка має дальній порядок і називається кристалічною твердою речовиною або кристалічним матеріалом. Прикладами кристалічних матеріалів є метали, сплави та деякі керамічні матеріали. На відміну від кристалічних є деякі матеріали, атоми та іони яких не розташовані в дальньому, періодичному та повторюваному порядку і мають лише ближній порядок. Це означає, що

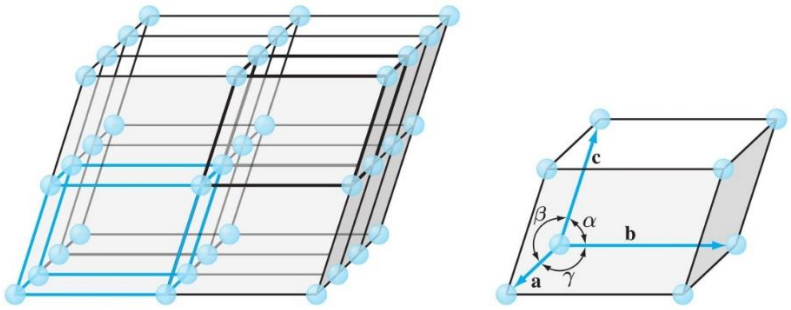
порядок існує лише в безпосередній близькості до атома або молекули. Наприклад, рідка вода має ближній порядок у своїх молекулах, у якому один атом кисню ковалентно зв'язаний з двома атомами водню. Але цей порядок зникає, оскільки кожна молекула зв'язується з іншими молекулами через слабкі вторинні зв'язки випадковим чином. Матеріали лише з ближнім порядком класифікуються як аморфні (без форми) або некристалічні.



а) б) в) г) д)

Рис. 3.1. Кристалічна структура матеріалів: а) – целестин ($SrSo_4$); б) – пірит (FeS_2); в) – аметист (SiO_2); г) – галіт ($NaCl$); д) – гіалітовий опал.

Розташування атомів у кристалічних твердих тілах можна описати, відносячи атоми до точок перетину сукупності ліній у трьох вимірах. Така сукупність називається просторовою ґраткою (рис. 3.2, а), і її можна описати як нескінченний тривимірний масив точок. Кожна точка просторової ґратки має однакове оточення.



а) б)

Рис. 3.2. Просторова ґратка ідеального кристалічного твердого тіла (а) та елементарна комірка, що показує постійні ґратки (б).

В ідеальному кристалі групування точок ґратки навколо будь-якої даної точки ідентично групуванню навколо довільної іншої точки кристалічної ґратки. Таким чином, кожну просторову ґратку можна описати, вказавши позиції атомів у повторюваній елементарній комірці, такій як тій, що чітко окреслена на рис. 3.2, а. Елементарну комірку можна вважати найменшою складовою ґратки, яка зберігає характеристики всього кристала. Група атомів, організованих у певному порядку один відносно одного та пов’язаних із точками ґратки, становить основу. Тоді кристалічна структура може бути визначена як сукупність ґратки та основи. Важливо відзначити, що атоми не обов'язково збігаються з точками ґратки. Розмір і форму елементарної комірки можна описати трьома векторами ґратки a, b і c, що виходять з одного кута елементарної комірки (рис. 3.2, б). Осьові довжини a, b і c та міжосьові кути α, β і γ елементарної комірки є сталими (постійними) ґратки.

3.2. Кристалічні системи та ґратки Браве

Призначаючи конкретні значення для осьових довжин і міжосьових кутів, можна побудувати елементарні комірки різних типів. Кристалографи показали, що лише сім різних типів елементарних комірок необхідні для створення всіх просторових ґраток. Дані кристалічні системи перераховані в таблиці 3.1. Більшість, із семи, кристалічних систем мають варіації основної елементарної комірки. О. Браве показав, що 14 стандартних елементарних комірок можуть описати всі можливі ґратчасті зв’язки. Ці ґратки Браве зображені на рис. 3.3. Існує чотири основні типи елементарних комірок: прості, об’ємноцентровані, гранецентровані та базоцентровані. У кубічній системі існує три типи елементарних комірок: проста кубічна, об’ємноцентрована кубічна та гранецентрована кубічна. В ромбічній системі представлені всі чотири типи. У тетрагональній системі всього два: простий і об'ємноцентрований. Моноклінна система має прості та базоцентровані елементарні комірки, а ромбоедричні,

гексагональні та триклінні системи мають лише один простий тип елементарних комірок.

Таблиця 3.1. Класифікація просторових ґраток за кристалічною системою

Кристалічна система	Осьові довжини та міжосьові кути	Просторова ґратка
Кубічна	Три рівні осі під прямим кутом: $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$	Простий, об'ємноцентрований, гранецентрований куб
Тетрагональна	Три осі під прямим кутом, дві рівні: $a=b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$	Простий, об'ємноцентрований прямокутний паралелепіпед з квадратом в основі
Ромбічна	Три нерівні осі під прямим кутом: $a\neq b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$	Простий, об'ємноцентрований, базоцентрований, гранецентрований прямокутний паралелепіпед
Ромбоедрична	Три рівні осі, однаково нахилені: $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma\neq90°$	Простий ромбоедр
Гексагональна	Дві рівні осі під кутом 120°, третя вісь під прямим кутом: $a=b\neq$c, $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$	Проста, двічі об’ємноцентрована призма з основою правильного центрованого шестикутника
Моноклінна	Три нерівні осі, одна пара не під прямим кутом: $a\neq b\neq c$, $\alpha=\gamma=90°\neq b$	Проста, базоцентрована призма з паралелограмом в основі
Триклінна	Три неоднакові осі, неоднаково нахилені і жодна не під прямим кутом: $a\neq b\neq c$, $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$	Простий паралелепіпед

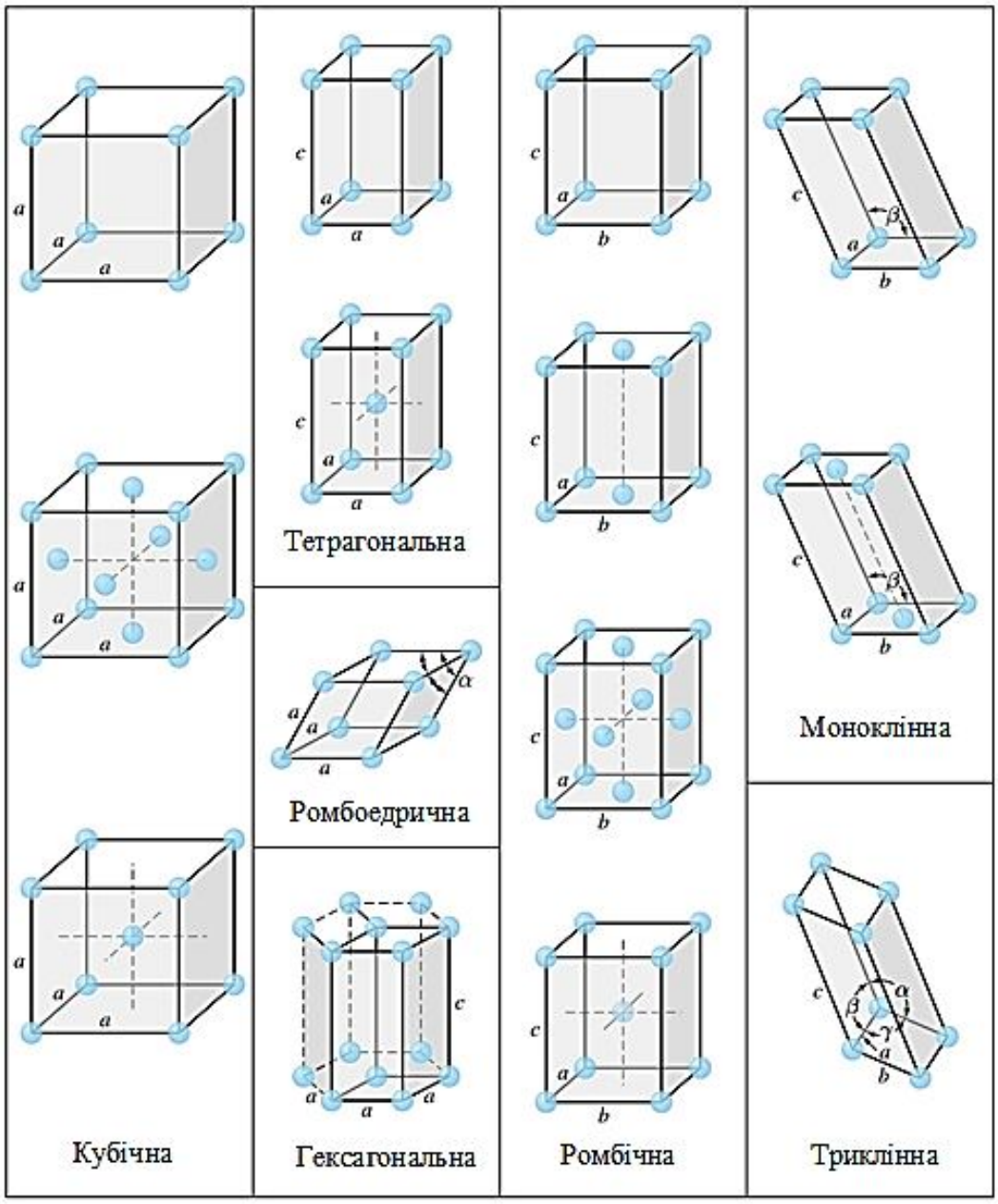
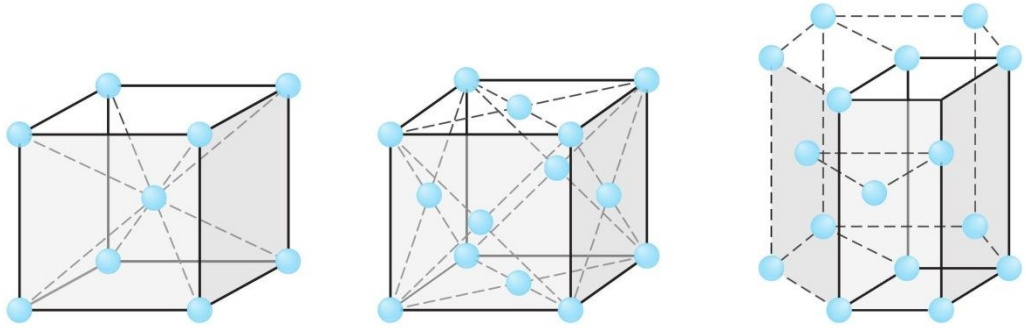


Рис. 3.3. Умовні елементарні комірки Браве, згруповані відповідно до кристалічної системи.

3.3. Основні кристалічні структури металів

Більшість елементарних металів (близько 90 %) кристалізуються під час затвердіння в три щільноупаковані кристалічні структури: об’ємноцентровану кубічну (ОЦК) (рис. 3.4, а), гранецентровану кубічну (ГЦК) (рис. 3.3, б) і гексагональну щільноупаковану (ГЩУ) (рис. 3.3, в). ГЩУ структура є більш щільною модифікацією простої гексагональної кристалічної структури,

показаної на рис 3.3. Більшість металів кристалізуються в цих щільноупакованих структурах, тому що енергія вивільняється, коли атоми зближуються один з одним і тісніше з'єднуються між собою. Таким чином, щільноупаковані структури знаходяться в нижчих і більш стабільних енергетичних розташуваннях.



а) б) в)

Рис. 3.4. Основні кристалічні структури металів та елементарні комірки: а) – об'ємноцентрована кубічна; б) – гранецентрована кубічна; в) – гексагональна щільноупакована (елементарна комірка показана суцільними лініями).

Слід підкреслити надзвичайно малий розмір елементарних комірок кристалічних металів, які зображені на рис. 3.4. Сторона куба елементарної комірки об'ємноцентрованого кубічного заліза, наприклад, при кімнатній температурі дорівнює $0{,}287\times10^{-9}$ м, або 0,287 нанометра (нм). Таким чином, якщо елементарні комірки чистого заліза розташовані поруч, в 1 мм буде:

$$1\ \text{мм}\times\frac{1\ \text{елементарна комірка}}{0{,}287\ \text{нм}\times10^{-6}\ \text{мм/нм}}=3{,}48\times10^{6}\ \text{елементарних комірок.}$$

Детально розглянемо розташування атомів у трьох основних елементах кристалічної структури. Хоча це наближення, ми будемо вважати атоми в цих кристалічних структурах твердими сферами. Відстань між атомами (міжатомну відстань) у кристалічних структурах можна визначити експериментально за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу. Наприклад, міжатомна відстань між двома сусідніми атомами алюмінію в шматку чистого алюмінію при 20 °С становить 0,286 нм. Радіус атома алюмінію в металі вважається

половиною міжатомної відстані, або 0,143 нм. Атомні радіуси вибраних металів наведено в таблицях 3.2–3.4.

Таблиця 3.2. Метали, які мають ОЦК кристалічну структуру, при кімнатній температурі (20 °С), а також постійні ґратки та атомні радіуси

Метал	Постійна ґратки, *a* (нм)	Атомний радіус, *R** (нм)
Хром	0,289	0,125
Залізо	0,287	0,124
Молібден	0,315	0,136
Калій	0,533	0,231
Натрій	0,429	0,186
Тантал	0,330	0,143
Вольфрам	0,316	0,137
Ванадій	0,304	0,132

*Розраховано на основі постійних ґратки, за допомогою рівняння (3.1), $R = \sqrt{3}a / 4$.

Таблиця 3.3. Метали, які мають ГЦК кристалічну структуру, при кімнатній температурі (20 °С), а також постійні ґратки та атомні радіуси

Метал	Постійна ґратки, *a* (нм)	Атомний радіус, *R** (нм)
Алюміній	0,405	0,143
Мідь	0,3615	0,128
Золото	0,408	0,144
Свинець	0,495	0,175
Нікель	0,352	0,125
Платина	0,393	0,139
Срібло	0,409	0,144

*Розраховано на основі постійних ґратки, за допомогою рівняння (3.3), $R = \sqrt{2}a / 4$.

Таблиця 3.4. Метали, які мають ГЩУ кристалічну структуру, при кімнатній температурі (20 °C), а також постійні ґратки, атомні радіуси та відношення *c/a*

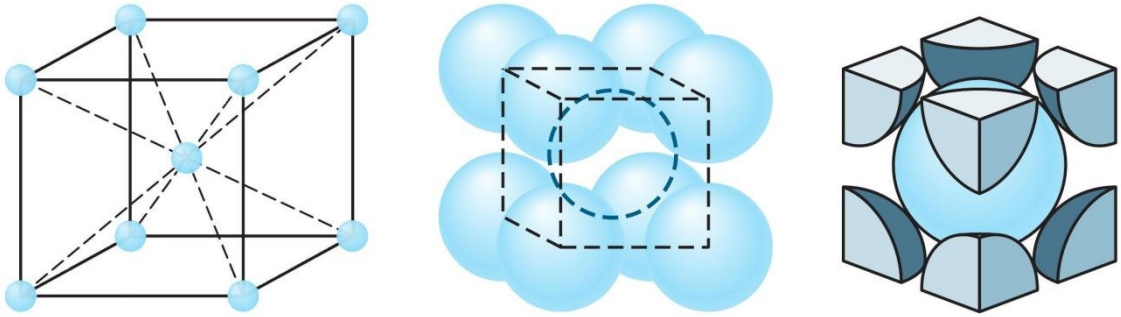
Метал	Постійні ґратки (нм)		Атомний радіус, *R* (нм)	Співвідношення *c/a*	Відхилення від ідеальної, %
	a	*c*			
Кадмій	0,2973	0,5618	0,149	1,890	+15,7
Цинк	0,2665	0,4947	0,133	1,856	+13,6
Ідеальна ГЩУ кристалічна структура				1,633	0
Магній	0,3209	0,5209	0,160	1,623	−0,66
Кобальт	0,2507	0,4069	0,125	1,623	−0,66
Цирконій	0,3231	0,5148	0,160	1,593	−2,45
Титан	0,2950	0,4683	0,147	1,587	−2,81
Берилій	0,2286	0,3584	0,113	1,568	−3,98

3.3.1. Об’ємноцентрована кубічна (ОЦК) кристалічна структура

Спочатку розглянемо елементарну комірку з атомним вузлом для ОЦК кристалічної структури, показаної на рис. 3.5, а. У цій елементарній комірці тверді сфери представляють собою центри, де розташовані атоми, і чітко вказують їх взаємне положення. Якщо представимо атоми, в цій комірці, як тверді сфери, то елементарна комірка виглядатиме так, як показано на рис. 3.5, б. У цій елементарній комірці бачимо, що центральний атом оточений вісьмома найближчими «сусідами» і має координаційне число 8. Якщо виділимо одну елементарну комірку твердої сфери, то отримаємо модель, показану на рис. 3.5, в. Кожна з цих складових має еквівалент двох атомів на елементарну комірку.

Один повний атом розташований у центрі елементарної комірки, а вісім частин сфери (октантів) розташовані в кожному куті комірки, що є еквівалентом іншого атома. Таким чином, загалом 1 (у центрі) + 8 × 1/8 (у кутах) = 2 атоми на елементарну комірку. Атоми в елементарній комірці ОЦК ґратки контактують один з одним по діагоналі куба, як показано на рис. 3.6. Тому, співвідношення між довжиною сторони куба a та атомним радіусом R:

$$\sqrt{3}a = 4R \quad \text{або} \quad a = \frac{4R}{\sqrt{3}}. \tag{3.1}$$



а) б) в)

Рис. 3.5. Елементарні комірки ОЦК ґратки: а) – елементарна комірка з атомними вузлами; б) – елементарна комірка з твердою сферою; в) – ізольована елементарна комірка.

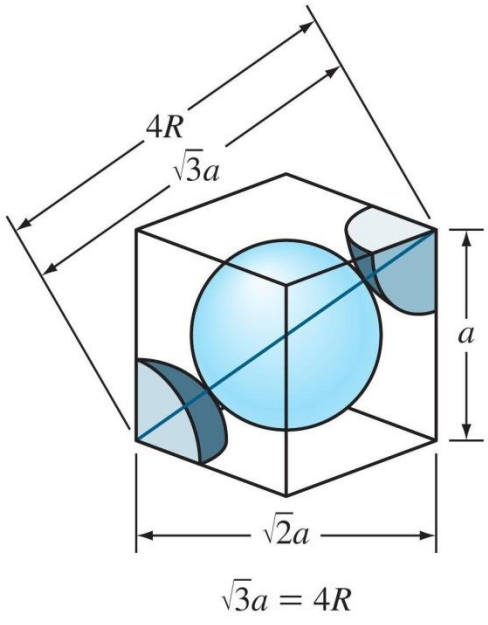


Рис.3.6. Елементарна комірка ОЦК, що показує зв’язок між сталою ґратки a та атомним радіусом R.

Якщо атоми в елементарній комірці ОЦК ґратки вважаються сферичними, коефіцієнт упаковування атомів (K_a) можна обчислити за допомогою рівняння:

$$K_a = \frac{V_a}{V_K}, \tag{3.2}$$

де V_a – об'єм атомів в елементарній комірці;

V_K – об'єм елементарної комірки.

Використовуючи дане рівняння, K_a для елементарної комірки ОЦК ґратки (рис. 3.5, в) становить – 68 %. Тобто, 68 % об'єму елементарної комірки ОЦК ґратки займають атоми, а решта 32 % – порожній простір.

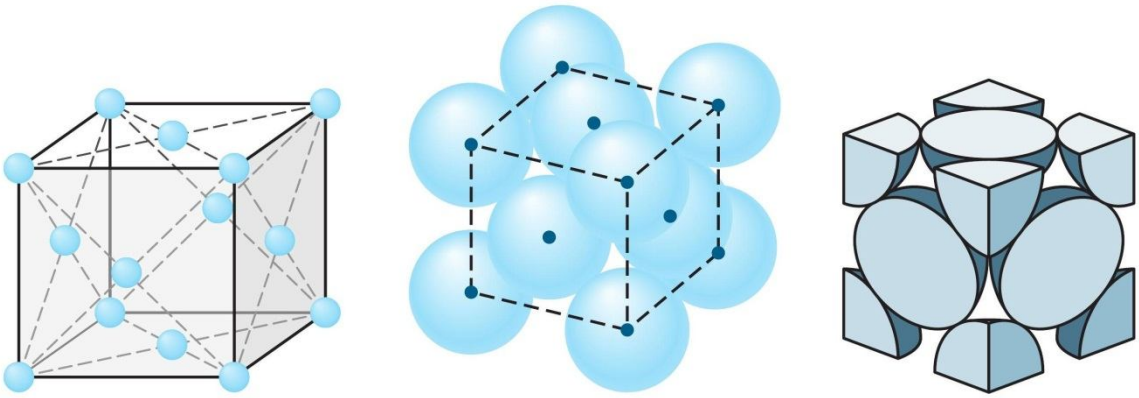
Кристалічна структура ОЦК ґратки не є щільно упакованою структурою, оскільки атоми можуть розташовуватися ближче один до одного. Багато металів, таких як залізо, хром, вольфрам, молібден і ванадій, мають ОЦК кристалічну структуру, при кімнатній температурі.

У таблиці 3.2 наведено постійні ґратки та атомні радіуси зазначених металів з ОЦК структурою.

3.3.2. Гранецентрована кубічна (ГЦК) кристалічна структура

Розглянемо елементарну комірку ГЦК ґратки (рис. 3.7, а). У цій елементарній комірці є одна точка ґратки (атом) в кожному куті куба і одна в центрі кожної грані куба.

Модель твердих сфер (рис. 3.7, б) вказує на те, що атоми в ГЦК кристалічній структурі упаковані якомога щільніше один до одного, і тому їх називають щільноупакованою структурою. K_a для цієї щільно упакованої структури становить 0,74, порівняно з 0,68 для ОЦК структури, яка не є щільноупакованою.



а) б) в)

Рис. 3.7. Елементарні комірки ГЦК ґратки: а) – елементарна комірка з атомними вузлами; б) – елементарна комірка з твердою сферою; в) – ізольована елементарна комірка.

Елементарна комірка ГЦК ґратки, як показано на рис 3.7, в, має еквівалент чотирьох атомів на комірку. На вісім кутових октантів припадає один атом (8×(1/8) = 1), а шість напіватомів на гранях куба складають ще три атоми. Тобто чотири атоми на елементарну комірку. Атоми в елементарній комірці ГЦК ґратки контактують один з одним через діагональ кубічної грані, як показано на рис. 3.8. Тому, співвідношення між довжиною сторони куба a та атомним радіусом R:

$$\sqrt{2}a = 4R \quad \text{або} \quad a = \frac{4R}{\sqrt{2}}. \tag{3.3}$$

Структура ГЦК ґратки з K_a=0,74 призначена для максимально щільного упаковування «сферичних атомів».

Багато металів, таких як алюміній, мідь, свинець, нікель і залізо, при підвищених температурах (від 912 °С до 1394 °С) кристалізуються і утворюють ГЦК структуру.

У таблиці 3.3 наведено постійні ґратки та атомні радіуси для деяких металів з ГЦК структурою.

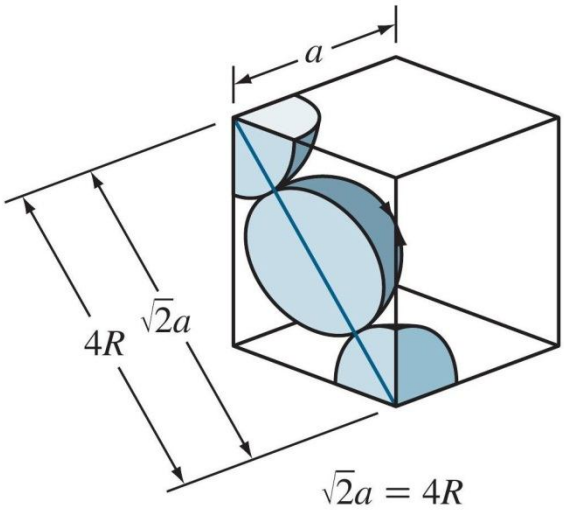
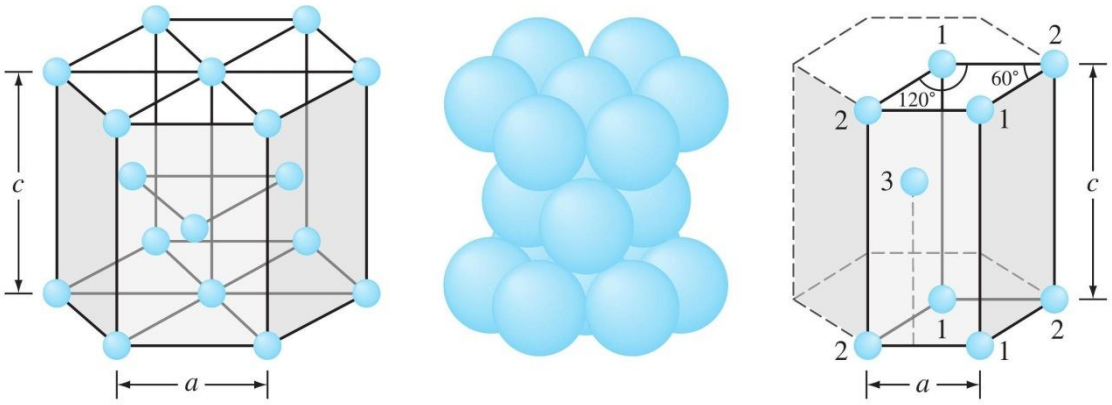


Рис. 3.8. Елементарна комірка ГЦК, що показує зв'язок між постійною ґратки a та атомним радіусом R (оскільки атоми торкаються діагоналей граней: $\sqrt{2}a = 4R$).

3.3.3. Гексагональна щільноупакована (ГЩУ) кристалічна структура

Третьою поширеною кристалічною структурою металів є гексагональна щільноупакована (ГЩУ), яка показана на рис. 3.9, а, б.



а) б) в)

Рис. 3.9. Кристалічна структура ГЩУ ґратки: а) – схема кристалічної структури; б) – модель твердої сфери; в) – схема ізольованої елементарної комірки.

Метали не кристалізуються в просту гексагональну кристалічну структуру, показану на рис. 3.3, оскільки коефіцієнт K_a занадто низький. Атоми

можуть досягти нижчої енергії та більш стабільного стану, утворюючи ГЩУ структуру (рис. 3.9, б). K_a ГЩУ кристалічної структури становить 0,74, такий самий, як і для ГЦК кристалічної структури. В обох структурах атоми упаковані якомога щільніше. У кристалічних структурах ГЩУ і в ГЦК кожен атом оточений 12 іншими атомами. Отже, обидві структури мають координаційне число 12.

Ізольована елементарна комірка ГЩУ ґратки, яку також називають примітивною коміркою, показана на рис. 3.9, в. Атоми в місцях, позначених «1» (рис 3.9, в), вносять 1/6 атома в елементарну комірку. Атоми в місцях, позначених «2», вносять 1/12 атома в елементарну комірку.

Таким чином, атоми у восьми кутах елементарної комірки разом складають один атом (4(1/6)+4(1/12)=1). Атом у місці «3» знаходиться в центрі елементарної комірки, але трохи виходить за межі комірки. Таким чином, загальна кількість атомів всередині елементарної комірки ГЩУ ґратки дорівнює двом (один в кутах і один у центрі). В деяких джерелах елементарна комірка ГЩУ ґратки (рис. 3.9, а) називається «складною коміркою». У такому випадку можна знайти шість атомів на елементарну комірку. Це здебільшого для зручності, а справжня елементарна комірка (рис. 3.9, в) позначена суцільними лініями. Під час представлення тем кристалічних напрямків і площин, будемо також використовувати більшу комірку для зручності, на додаток до спрощеного відображення.

Відношення висоти *c* гексагональної призми ГЩУ кристалічної структури до її базисної сторони *a* називається співвідношенням *c/a* (рис. 3.9, а). Співвідношення *c/a* для ідеальної ГЩУ кристалічної структури, що складається з однорідних сфер, упакованих якомога щільніше одна до одної, становить 1,633. В таблиці 3.4 наведено деякі важливі метали з ГЩУ структурою та їх співвідношення *c/a*. З перелічених металів кадмій і цинк мають співвідношення *c/a* вище, ніж ідеальне, яке вказує на те, що атоми в цих структурах трохи витягнуті вздовж осі *c* елементарної комірки ГЩУ ґратки. Метали магній, кобальт, цирконій, титан і берилій мають співвідношення *c/a* менше, ніж

ідеальне. Тому, в цих металах атоми трохи стиснуті у напрямку вздовж осі *c*. Таким чином, для металів з ГЩУ структурою, перелічених у таблиці 3.4, існує певна кількість відхилень від моделі ідеальної твердої сфери.

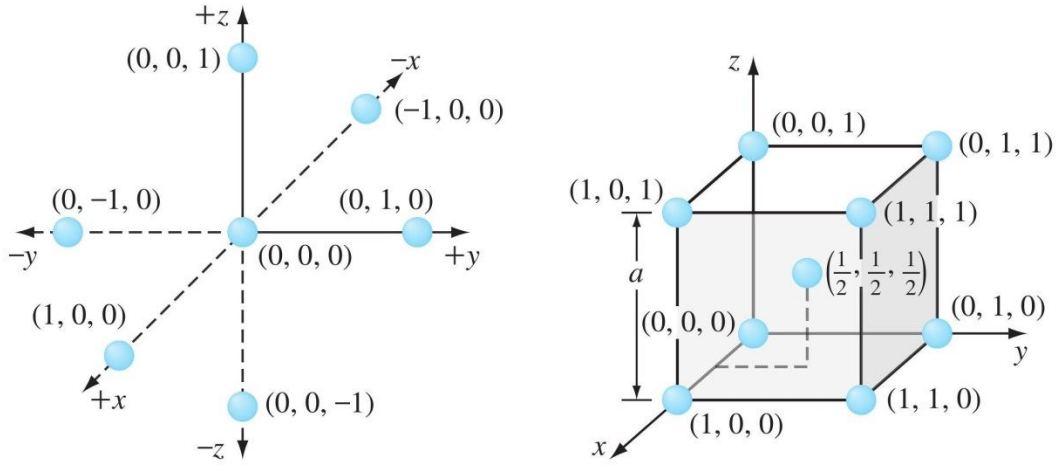
3.4. Позиції атомів у кубічних елементарних комірках

Щоб визначити розташування атомів у кубічних елементарних комірках, використаємо прямокутні осі *x*, *y* та *z*. У кристалографії додатна вісь *x* – це напрямок, що виходить із площини, додатна вісь *y* – це напрямок праворуч від площини, а додатна вісь z – це напрямок угору. Негативні напрямки протилежні щойно описаним.

Розташування атомів в елементарних комірках визначається за допомогою одиничних відстаней уздовж осей *x*, *y* та *z*, як показано на рис. 3.10, а. Наприклад, координати положення для атомів в елементарній комірці ОЦК ґратки показані на рис. 3.10, б. Позиції частинок для восьми кутових атомів елементарної комірки ОЦК ґратки:

(0, 0, 0) (1, 0, 0) (0, 1, 0) (0, 0, 1)

(1, 1, 1) (1, 1, 0) (1, 0, 1) (0, 1, 1).



а) б)

Рис. 3.10. Прямокутні осі *x*, *y* і *z* для визначення позицій атомів у кубічних елементарних комірках (а) та позиції атомів в елементарній комірці ОЦК ґратки (б).

Центральний атом в елементарній комірці ОЦК ґратки має координати положення (1/2, 1/2, 1/2). Для спрощення іноді вказано лише дві позиції атомів в елементарній комірці ОЦК ґратки, а саме (0, 0, 0) і (1/2, 1/2, 1/2). Вважається, що інші позиції атомів елементарної комірки ОЦК ґратки зрозумілі. Таким же чином можна визначити розташування атомів в елементарній комірці ГЦК ґратки.

3.5. Напрямки в кубічних елементарних комірках

Часто доводиться звертатися до конкретних напрямків у кристалічних ґратках. Це особливо важливо для металів і сплавів, властивості яких змінюються залежно від кристалографічної орієнтації. Для кубічних кристалів кристалографічні індекси напрямку є векторними компонентами напрямку, розділеними вздовж кожної з координатних осей і приведеними до найменших цілих чисел.

Щоб схематично вказати напрямок у кубічній елементарній комірці, малюємо напрямний вектор від початку координат, який зазвичай є кутом кубічної комірки, доки він не вийде з поверхні куба (рис. 3.11). Координати положення елементарної комірки, де вектор напрямку виходить із поверхні куба після перетворення в цілі числа, є індексами напрямку. Індекси напрямків беруться в квадратні дужки без розділювальних ком. Наприклад, координати позиції вектора напрямку *OR* (3.11), де він виходить із поверхні куба, дорівнюють (1, 0, 0), а тому індекси напрямку для вектора напрямку *OR* – [100]. Координати положення вектора напрямку *OS* (рис. 3.11, а) дорівнюють (1, 1, 0), а отже, індекси напрямку для *OS* дорівнюють [110]. Координати положення вектора напрямку *OT* (рис. 3.11, б) дорівнюють (1, 1, 1), а отже, індекси напрямку *OT* [111]. Координати позиції вектора напрямку *OM* (рис. 3.11, в) дорівнюють (1, 1/2, 0), і оскільки вектори напрямку повинні бути цілими числами, ці координати позиції необхідно помножити на 2, щоб отримати цілі числа. Таким чином, показники напрямку *OM* стають 2(1, 1/2, 0) = [210].

Координати положення вектора *ON* (рис. 3.11, г) дорівнюють (-1, -1, 0). Індекс негативного напрямку пишеться смугою над індексом. Таким чином, покажчики напрямку для вектора *ON* $[\bar{1}\,\bar{1}\,0]$. Зауважте, що для того, щоб відобразити напрямок *ON* всередині куба, початок вектора напрямку потрібно було перемістити в передній нижній правий кут одиничного куба (рис. 3.11, г).

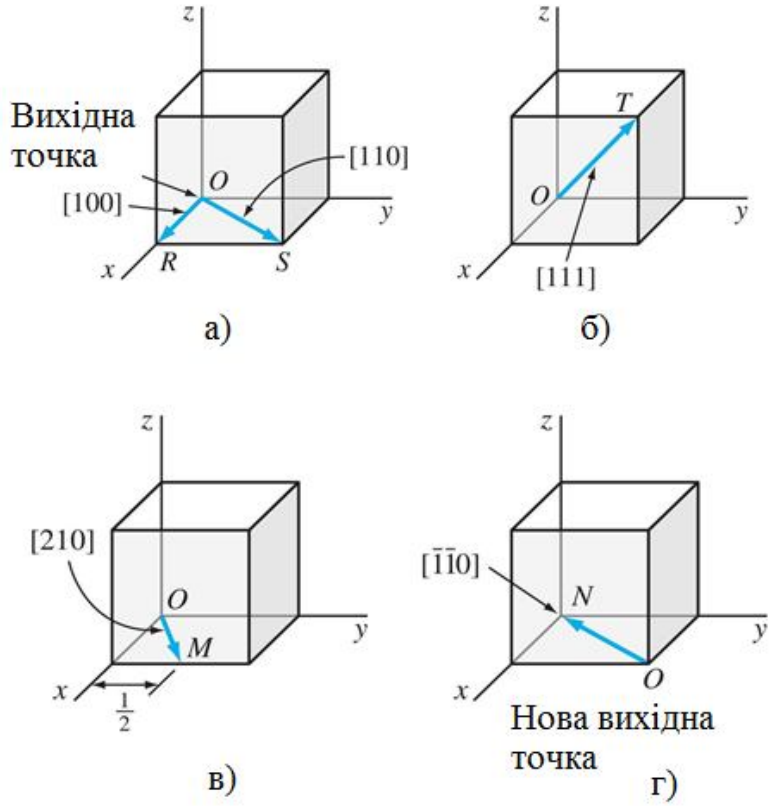


Рис. 3.11. Напрямки в кубічних елементарних комірках.

Часто буває корисно визначити кут між двома кристалічними напрямками. На додаток до геометричного аналізу можемо використовувати визначення скалярного добутку, для встановлення кутів між будь-якими двома напрямними векторами. Пригадаємо зі знань про вектори, що:

$$A \cdot B = \|A\| \|B\| \cos\theta;\ A = a_x i + a_y j + a_z k \ \text{ та } \ B = b_x i + b_y j + b_z k,$$

також

$$A \cdot B = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z,$$

тому:

$$\cos\theta = \frac{a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z}{\|A\|\ \|B\|}. \qquad (3.4)$$

Літери *u*, *v* та *w* використовуються, в загальному значенні, для покажчиків спрямування в напрямках *x*, *y* і *z* відповідно, вони записуються як – [*uvw*]. Важливо також відзначити, що всі вектори паралельних ліній мають однакові індекси напрямків.

Напрямки називаються кристалографічно-еквівалентними, якщо відстань між атомами вздовж кожної лінії однакова. Наприклад, наступні лінії кубічних ребер є кристалографічно-еквівалентними напрямками:

$$[100],\ [010],\ [001],\ [0\bar{1}0],\ [00\bar{1}],\ [\bar{1}00] \equiv \langle 100 \rangle.$$

Еквівалентні напрямки називаються індексами сімейства або форми. Позначення ⟨100⟩ використовується для загального виділення напрямків кубічних ребер. Іншими напрямками форми є діагоналі кубічного тіла ⟨111⟩ і діагоналі кубічної грані ⟨110⟩.

3.6. Індекси Міллера для кристалографічних площин в кубічних елементарних комірках

Іноді необхідно звернутися до конкретних площин ґратки атомів у кристалічній структурі. Або необхідно знати кристалографічну орієнтацію площини чи групи площин у кристалічній ґратці. Для ідентифікації кристалічних площин, у кубічних кристалічних структурах, використовується система позначень Міллера. Індекси Міллера кристалічної площини визначаються як величини, зворотні дробовим перетинам (з вилученими дробами), які площина утворює із кристалографічними осями *x*, *y* та *z*, трьох непаралельних ребер кубічної елементарної комірки. Ребра куба елементарної комірки представляють одиничні довжини, а точки перетину площин ґратки вимірюються через ці одиничні довжини.

Порядок визначення індексів Міллера, для кубічної кристалічної площини, наступний:

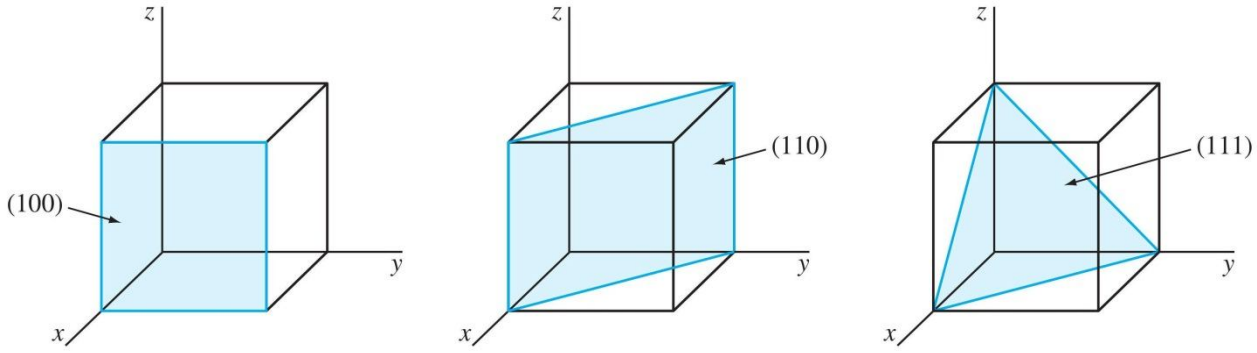
1. Вибирають площину, яка не проходить через початок координат у (0, 0, 0).

2. Визначають точки перетину площини через кристалографічні осі *x*, *y* та *z* для одиничного куба. Дані перетини можуть бути дробами.

3. Утворіть зворотні величини цих відрізків.

4. «Очищають» дроби та визначають найменший набір цілих чисел, які знаходяться в тому самому співвідношенні, що й перетнуті. Цілі числа є індексами Міллера кристалографічної площини та взяті в дужки без використання ком. Позначення (*hkl*) використовується для позначення індексів Міллера в загальному. Символи *h*, *k* та *l* є індексами Міллера кубічної кристалічної площини для осей *x*, *y* і *z* відповідно.

На рис. 3.12 показано три найважливіші кристалографічні площини кубічних кристалічних структур.



а) б) в)

Рис. 3.12. Індекси Міллера деяких важливих кубічних кристалічних площин: а) – (100); б) – (110); в) – (111).

Спочатку розглянемо заштриховану площину кристала (рис. 3.12, а), яка має точки перетину 1, ∞, ∞ для осей *x*, *y* та *z* відповідно. Беремо зворотні значення цих відрізків, щоб отримати індекси Міллера, які дорівнюють 1, 0, 0. Оскільки дані числа не містять дробів, індекси Міллера для цієї площини дорівнюють (100), що читається як: одиниця-нуль-нуль площина. Далі розглянемо другу площину, зображену на рис. 3.12, б. Перетини цієї площини дорівнюють 1, 1, ∞. Оскільки зворотні величини даних чисел дорівнюють 1, 1, 0, які не містять дробів, індекси Міллера цієї площини дорівнюють (110). Нарешті, третя площина (рис. 3.12, в) має перетини 1, 1, 1, які дають індекси

Міллера (111) для цієї площини. Розглянемо кубічну кристалічну площину, показану на рис. 3.13, яка має точки перетину 1/3, 2/3, 1. Обернені величини цих точок перетину дорівнюють 3, 3/2, 1. Оскільки дробові точки перетину не допускаються, дані дробові точки потрібно помножити на 2, щоб очистити дріб 3/2. Таким чином, взаємні перетини стають 6, 3, 2, а індекси Міллера становлять (632).

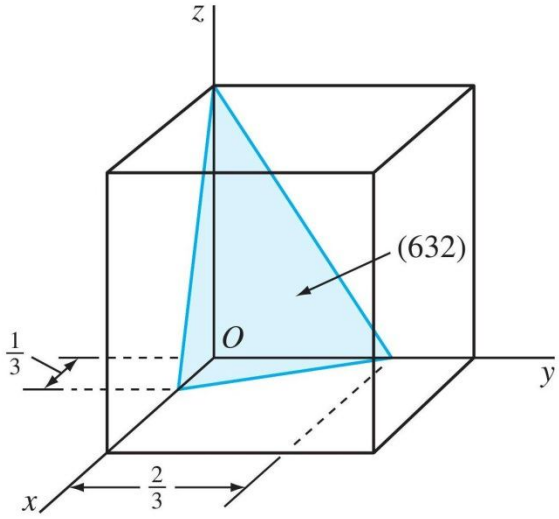


Рис. 3.13. Кубічна кристалічна площина (632), яка має дробові перетини.

Якщо кристалічна площина, яка розглядається, проходить через початок координат так, що один або більше перетинів дорівнюють нулю, площину необхідно перемістити в еквівалентну позицію, в тій же елементарній комірці, і площина повинна залишатися паралельною вихідній площині. Це можливо тому, що всі рівновіддалені паралельні площини позначаються однаковими індексами Міллера.

Якщо набори еквівалентних площин ґратки пов’язані між собою симетрією кристалічної системи, їх називають площинами сімейства або форми. Індекси однієї площини сімейства беруть у дужки як $\{hkl\}$, щоб відобразити індекси форми симетричних площин. Наприклад, індекси Міллера площин кубічної поверхні (100), (010) і (001) разом вказуються як сімейство або форма за допомогою позначення {100}.

Важливим співвідношенням для кубічної системи, і лише для даної системи, є те, що індекси напрямку, перпендикулярного до кристалічної

площини, такі самі, як індекси Міллера цієї площини. Наприклад, напрямок [100] перпендикулярний площині кристала (100).

У кубічних кристалічних структурах міжплощинна відстань, між двома найближчими паралельними площинами з однаковими індексами Міллера, позначається d_{hkl} (де h, k і l є індексами Міллера площин). Цей інтервал представляє відстань від вибраного початку координат, що містить одну площину та іншу паралельну площину з тими самими індексами, яка є найближчою до неї. Наприклад, відстань між (110) площинами 1 і 2, d_{110}, на рис. 3.14 дорівнює AB.

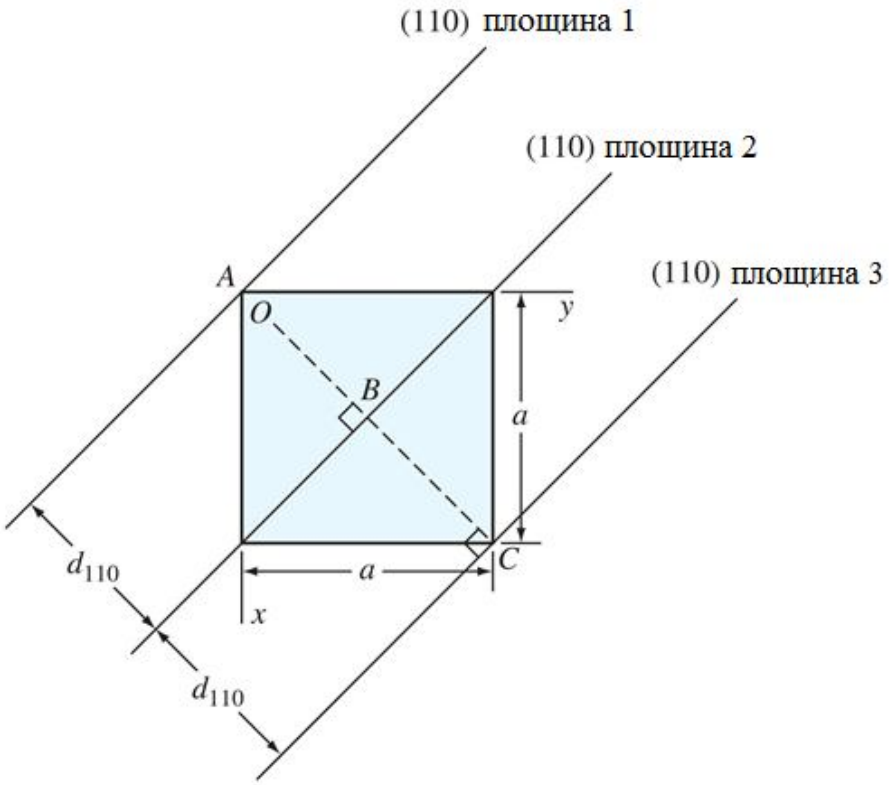


Рис. 3.14. Вид зверху кубічної елементарної комірки, що показує відстань між (110) кристалічними площинами, d_{110}.

Крім того, відстань між (110) площинами 2 та 3 дорівнює d_{110} і є рівною довжині BC на рис. 3.14. З простої геометрії можна показати, що для кубічних кристалічних структур:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \tag{3.5}$$

де d_{hkl} – міжплощинна відстань між найближчими паралельними площинами з індексами Міллера h, k та l;

a – постійна ґратки (ребро одиничного куба);

h, k, l – індекси Міллера кубічних площин, що розглядаються.

3.7. Кристалографічні площини та напрямки в гексагональній кристалічній структурі

3.7.1. Індекси для кристалічних площин в елементарних комірках ГЩУ ґратки

Площини кристалів в елементарних комірках ГЩУ ґратки зазвичай ідентифікуються за допомогою чотирьох індексів, замість трьох. Індекси кристалічної площини ГЩУ ґратки, які називаються індексами Міллера-Браве, позначаються літерами h, k, i та l і беруться в дужки як ($hkil$). Дані чотиризначні шестикутні індекси базуються на системі координат із чотирма осями, як показано на рис. 3.15, в елементарній комірці ГЩУ ґратки.

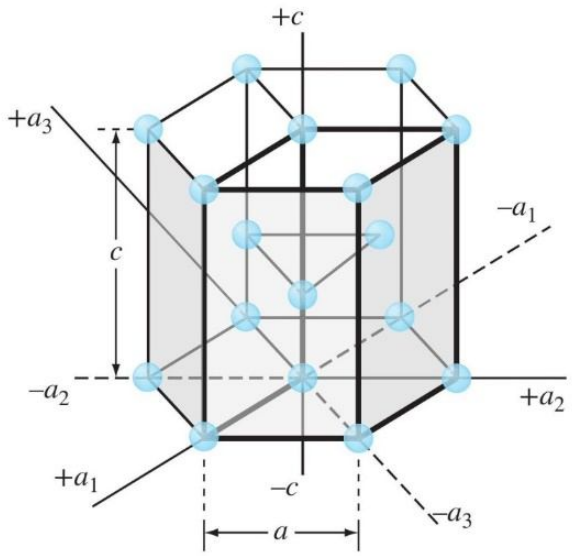
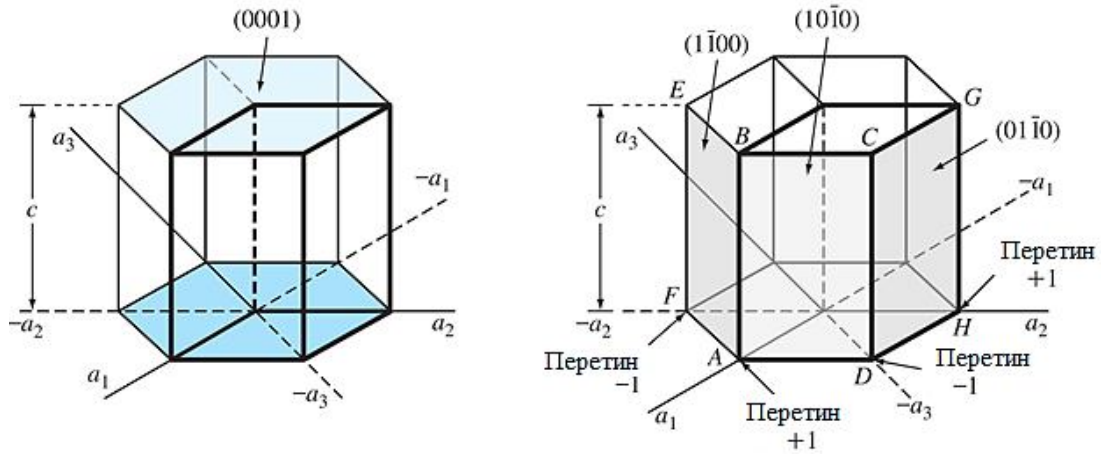


Рис. 3.15. Чотири осі координат (a_1, a_2, a_3 і c) ГЩУ кристалічної структури.

Є три основні осі, a_1, a_2 і a_3, які становлять 120°, одна з одною. Четверта вісь або вісь c – це вертикальна вісь, розташована в центрі елементарної комірки. Одиницею вимірювання a уздовж осей a_1, a_2 і a_3 є відстань між атомами вздовж даних осей (рис. 3.15). Під час вивчення площин і напрямків ГЩУ ґратки будемо використовувати як «елементарну комірку», так і «складну комірку». Одиницею вимірювання по осі c є висота елементарної комірки. Величини, зворотні перетину, які кристалічна площина утворює з осями a_1, a_2 і a_3, дають індекси h, k та i, тоді як зворотна величина перетину з віссю c дає індекс l.

Основні площини. Основні (базові) площини елементарної комірки ГЩУ ґратки є дуже важливими поверхнями для даної елементарної комірки (рис. 3.16, а). Оскільки базова площина у верхній частині елементарної комірки ГЩУ ґратки (рис. 3.16, а) паралельна осям a_1, a_2 і a_3, то точки перетину цієї площини з даними осями будуть нескінченними. Таким чином, $a_{1\text{перетину}}=\infty$, $a_{2\text{перетину}}=\infty$ та $a_{3\text{перетину}}=\infty$. Проте вісь c дорівнює одиниці, оскільки верхня базисна площина перетинає дану вісь на одиничній відстані, $c_{\text{перетину}}=1$. Взяття зворотних величин цих відрізків дає індекси Міллера-Браве для базисної площини ГЩУ ґратки. Таким чином, $h=0$, $k=0$, $i=0$ та $l=1$. Отже, базова площина ГЩУ ґратки є площиною: нуль-нуль-нуль-один або (0001).



а) б)

Рис. 3.16. Індекси Міллера-Браве гексагональних кристалічних площин: а) – базисних площин; б) – площин призм.

Площини призми. Використовуючи той самий метод, точки перетину площини передньої призми (*ABCD*) на рис. 3.16, б: $a_{1\text{перетину}}=+1$, $a_{2\text{перетину}}=\infty$, $a_{3\text{перетину}}=-1$ і $c_{\text{перетину}}=\infty$. Взяття зворотних величин цих відрізків дає $h=1$, $k=0$, $i=-1$ та $l=0$, або площину $(10\bar{1}0)$.

У свою чергу площина призми *ABEF* (рис. 3.16, б) має індекси $(1\bar{1}00)$, а площина *DCGH* – індекси $(01\bar{1}0)$. Усі площини призм ГЩУ ґратки можна ідентифікувати разом як сімейство площин $\{10\bar{1}0\}$.

Іноді площини ГЩУ ґратки ідентифікуються лише трьома індексами (*hkl*), оскільки: $h+k=-i$. Однак індекси (*hkil*) використовуються частіше, оскільки вони виявляють гексагональну симетрію елементарної комірки ГЩУ ґратки.

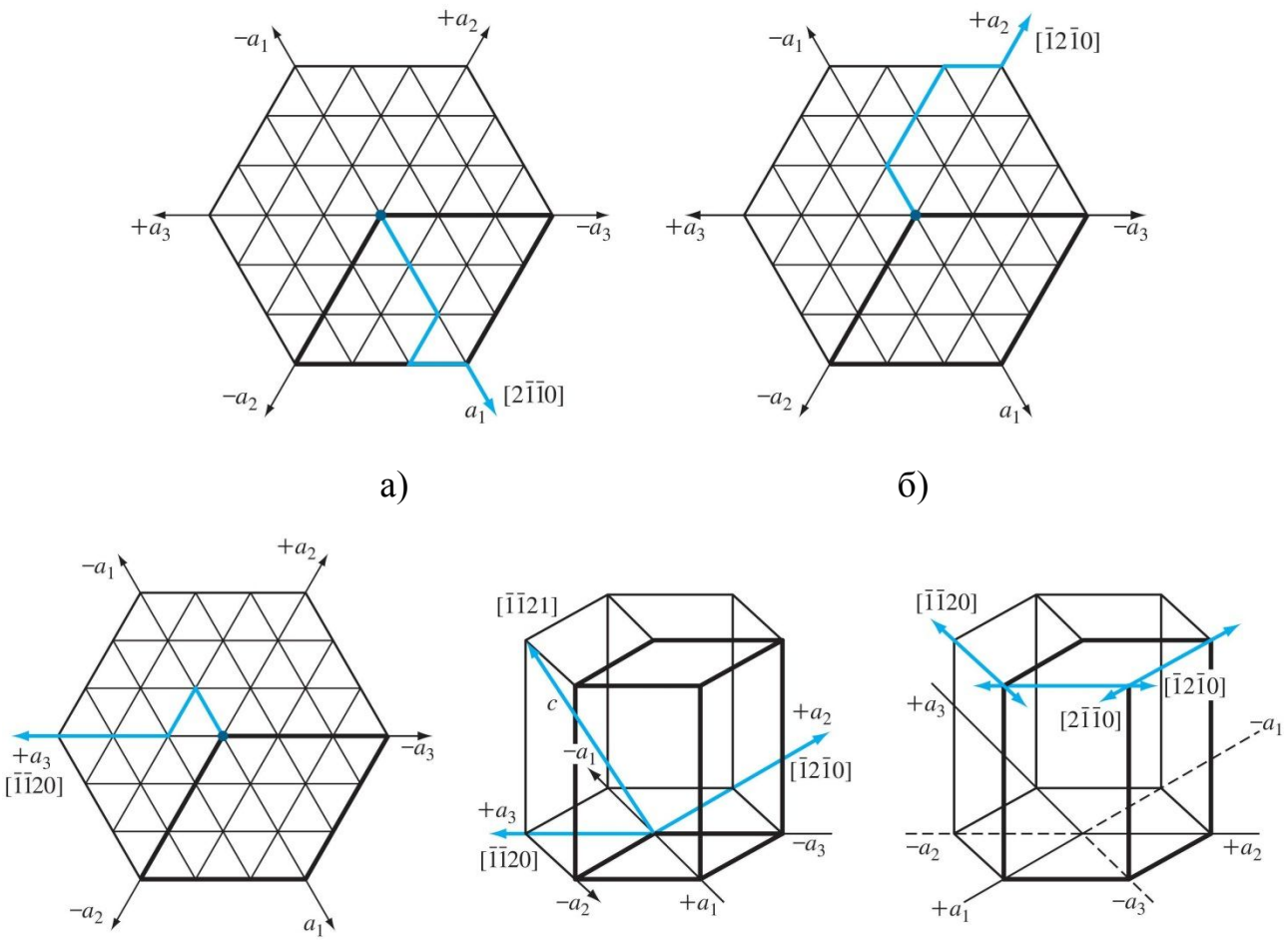
3.7.2. Індекси напрямку в елементарних комірках ГЩУ ґратки

Напрямки в елементарних комірках ГЩУ ґратки також зазвичай позначаються чотирма індексами *u*, *v*, *t* та *w*, розміщеними в квадратних дужках як [*uvtw*].

Індекси *u*, *v* і *t* є векторами ґратки в напрямках a_1, a_2 і a_3 відповідно (рис. 3.17), а індекс *w* – вектором ґратки в напрямку *c*.

Щоб підтримувати однаковість обох індексів ГЩУ ґратки для площин і напрямків, було погоджено, що $u+v=-t$.

Визначимо тепер гексагональні індекси Міллера-Браве для напрямків a_1, a_2 і a_3, які є додатними базовими осями гексагональної елементарної комірки. Індекси напрямку a_1 наведені на рис. 3.17, а, індекси напрямку a_2 на рис. 3.17, б, індекси напрямку a_3 на рис. 3.17, в. Якщо нам потрібно вказати напрямок *c* для напрямку a_3, то це показано на рис 3.17, г. На рис. 3.17, д – показано позитивні та негативні напрямки у верхній базовій площині простої гексагональної кристалічної структури.



а) б)

в) г) д)

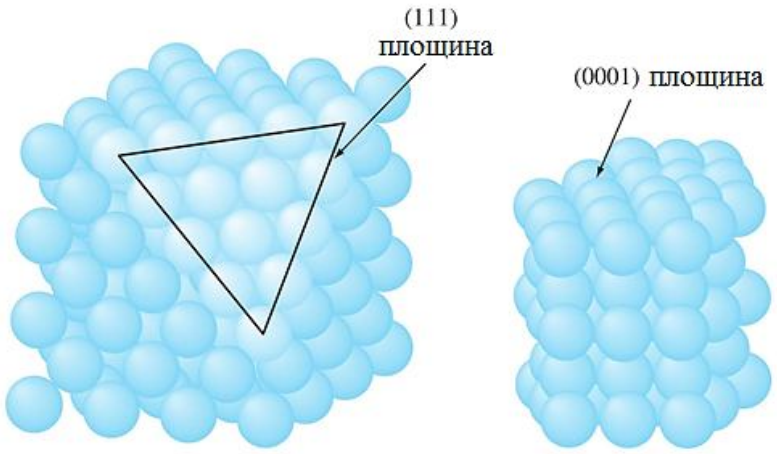
Рис. 3.17. Індекси напрямків гексагональної кристалічної структури Міллера-Браве для головних напрямків: а) – напрямок осі $+a_1$ на базовій площині; б) – напрямок осі $+a_2$ на базовій площині; в) – напрямок осі $+a_3$ на базовій площині; г) – напрямна вісь $+a_3$, що включає вісь c; д) – позитивні та негативні напрямки Міллера-Браве вказані в простій гексагональній кристалічній структурі на верхній базовій площині.

3.8. Порівняння ГЦК, ГЩУ та ОЦК кристалічних структур

3.8.1. ГЦК та ГЩУ кристалічні структури

Як зазначалося раніше, ГЩУ та ГЦК кристалічні структури є щільноупакованими структурами. Тобто їхні атоми, які вважаються приблизними «сферами», упаковані один до одного якомога щільніше, щоб

досягти атомного коефіцієнта K_a=0,74. Площини (111) ГЦК кристалічної структури (рис. 3.18, а), мають розташування упаковування ідентичне площинам (0001) ГЩУ кристалічної структури (рис. 3.18, б). Однак тривимірні ГЦК та ГЩУ кристалічні структури не ідентичні, оскільки існує різниця в розташуванні їхніх атомних площин, що найкраще можна описати, розглядаючи упаковування твердих сфер, що представляють атоми. Як корисну аналогію можна уявити накладання площин кульок однакового розміру одна на одну, мінімізуючи простір між кульками.



а) б)

Рис. 3.18. Порівняння ГЦК кристалічної структури (а), що демонструє щільноупаковану площину (111) та ГЩУ кристалічної структури (б), яка показує щільноупаковану площину (0001).

Розглянемо спочатку площину щільноупакованих атомів, позначену площиною *A*, як показано на рис. 3.19. Зауважте, що між атомами є два різних типи порожніх просторів або пустот. Порожнини, спрямовані до верхньої частини, позначаються як *a*, а ті, що вказані нижче – *b*. Другу площину атомів можна розмістити над порожнинами *a* або *b*, і буде створена та сама тривимірна структура. Розмістимо площину *B* над порожнинами *a* (3.19, б). Тепер, якщо третю площину атомів розташувати над площиною *B*, щоб сформувати щільноупаковану структуру, можна сформувати дві різні щільноупаковані структури. Однією з можливостей є розміщення атомів третьої площини в порожнинах *b*, площини *B*. Тоді атоми цієї третьої площини будуть лежати

безпосередньо над атомами площини *A* і, таким чином, можуть бути позначені іншою площиною *A* (рис. 3.19, в). Якщо наступні площини атомів вміщаються у таку саму структуру чергування, то послідовність упаковування утвореної тривимірної структури можна позначити як: *ABABAB*.... Така послідовність упаковування призводить до ГЩУ кристалічної структури (рис. 3.18, б).

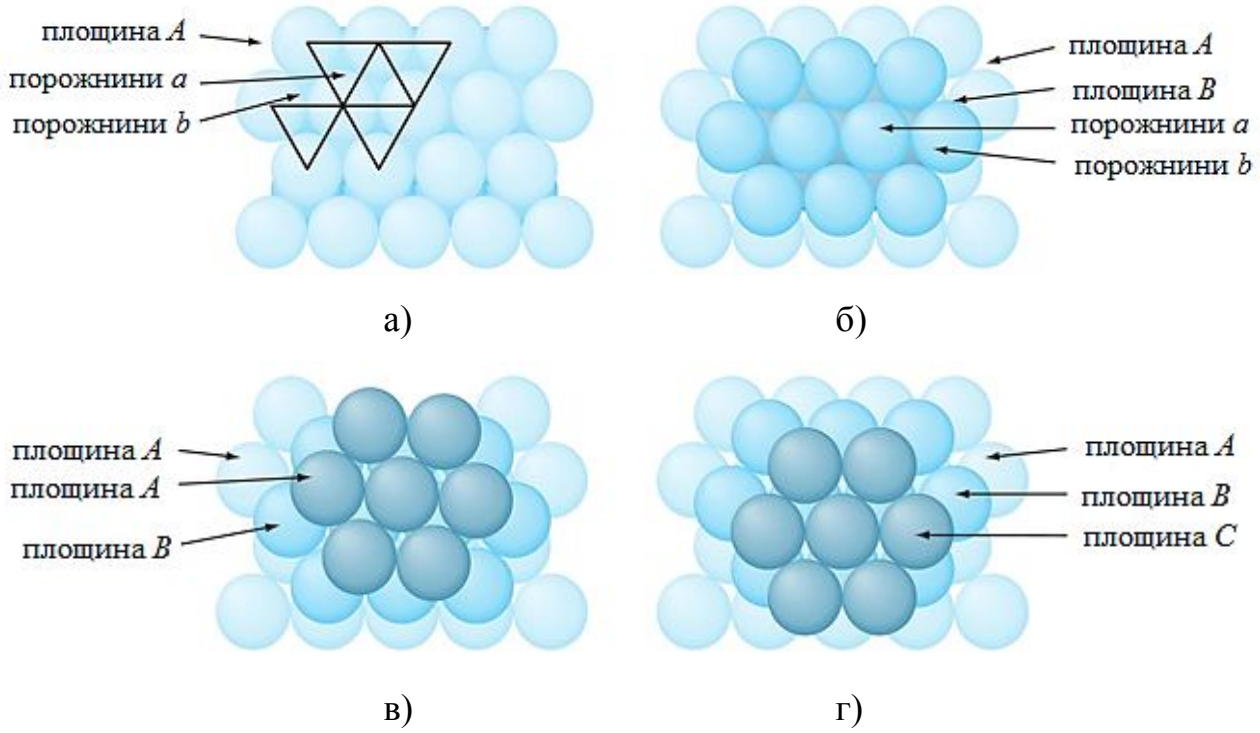
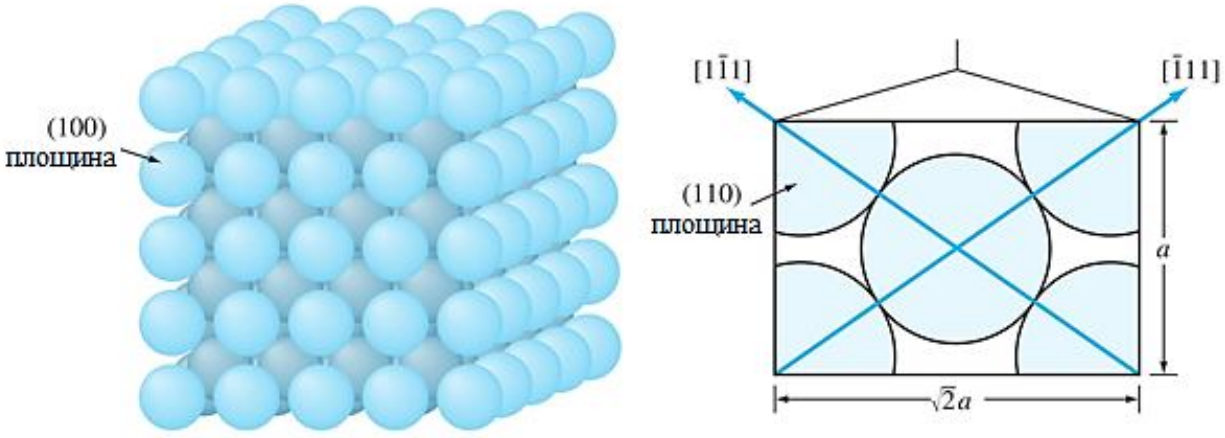


Рис. 3.19. Формування ГЩУ та ГЦК кристалічних структур упаковуванням атомних площин: а) – площина, що показує порожнини *a* і *b*; б) – площина *B*, розміщена в порожнинах площини *A*; в) – третя площина, розміщена в порожнинах *b* площини *B*, утворюючи іншу площину *A* та ГЩУ кристалічну структуру; г) – третя площина, розміщена в порожнинах *a* площини *B*, утворюючи нову площину *C* і формуючи ГЦК кристалічну структуру.

Друга можливість для формування простої щільноупакованої структури полягає в розміщенні третьої площини в порожнинах площини *B* (рис. 3.19, г). Ця третя площина називається площиною *C*, оскільки її атоми не лежать безпосередньо над атомами площин *B* або *A*. Таким чином, послідовність укладання в цій щільноупакованій структурі позначається *ABCABCABC*... та призводить до ГЦК структури, показаної на рис 3.18, а.

3.8.2. ОЦК кристалічна структура

ОЦК структура не є щільноупакованою структурою і, отже, не має щільно упакованих площин, таких як площини {111} у ГЦК структурі та площини {0001} в ГЩУ структурі. Найбільш щільноупакованими площинами в структурі ОЦК є сімейство площин {110}, з яких площина (110) показана на рис. 3.20, б. Однак атоми в ОЦК структурі мають щільноупаковані напрямки вздовж діагоналей куба, які є напрямками ⟨111⟩.



а) б)

Рис. 3.20. ОЦК кристалічна структура, що показує площину (100) (а) та розріз площини (110) (б).

Зауважте, що це не щільноупакована структура, але діагоналі мають щільно упаковані напрямки (рис. 3.20, б).

3.9. Розрахунки об'ємної, площинної та лінійної щільності в елементарній комірці

3.9.1. Об’ємна щільність

Використовуючи атомну модель твердої сфери для елементарної комірки кристалічної структури металу та значення атомного радіуса матеріалу,

отриманого з рентгенівського дифракційного аналізу, можна отримати значення об’ємної щільності металу за допомогою рівняння:

$$\rho_V = \frac{m}{V_K}, \tag{3.6}$$

де m – маса елементарної комірки;

V_K – об'єм елементарної комірки.

3.9.2. Площинна атомна щільність

Іноді важливо визначити атомну щільність на різних кристалічних площинах. Для цього, за допомогою співвідношення, обчислюється величина, яка називається площинною атомною щільністю:

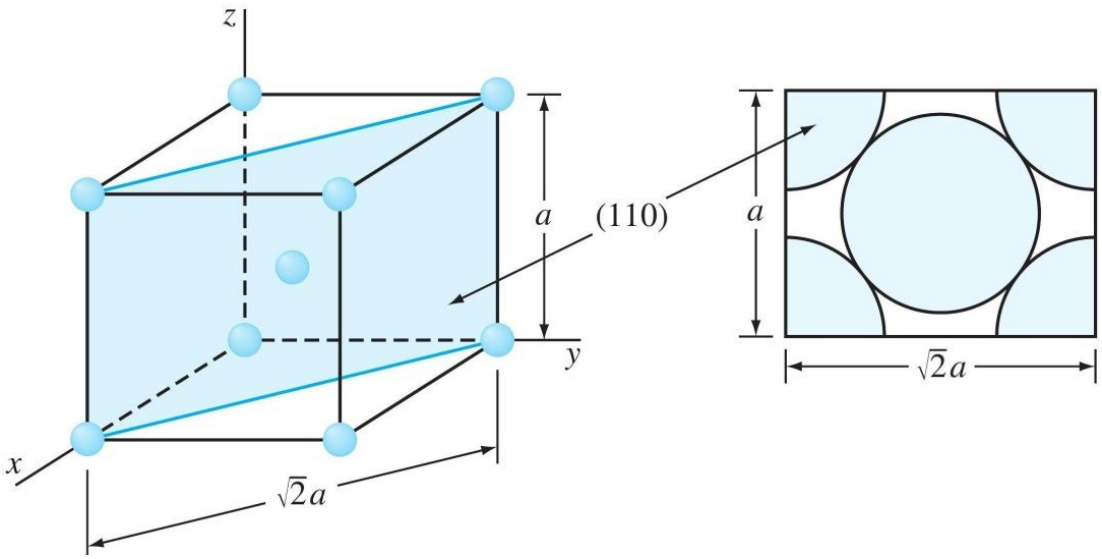
$$\rho_П = \frac{n_a}{S}, \tag{3.7}$$

де n_a – еквівалентна кількість атомів, центри яких перетинає вибрана площина, виражена в площі поверхні всередині елементарної комірки;

S – площа, яку перетинає площина всередині елементарної комірки (вибрана область).

Для зручності в цих розрахунках зазвичай використовується площа площини, яка перетинає елементарну комірку.

Як показано, наприклад, на рис. 3.21 для площини (110) в елементарній комірці ОЦК ґратки.



а) б)

Рис. 3.21. Елементарна комірка ОЦК ґратки з атомними вузлами (а), що показує заштриховану площину (110) та площі атомів в елементарній комірці ОЦК ґратки (б), перетнуті площиною (110).

3.9.3. Лінійна атомна щільність і повторювана відстань

Іноді важливо визначити атомні щільності в різних напрямках кристалічних структур. Для цього, за допомогою співвідношення, обчислюється величина, яка називається лінійною атомною щільністю:

$$\rho_l = \frac{n_{a_d}}{l}, \tag{3.8}$$

де n_{a_d} – кількість атомних діаметрів, які перетинає лінія, в напрямку перетину;

l – вибрана довжина лінії.

3.10. Поліморфізм та алотропія

Багато елементів і сполук існують у більш ніж одній кристалічній формі, за різних умов температури та тиску. Це явище називається *поліморфізмом* або

алотропією. Багато промислово важливих металів, таких як залізо, титан і кобальт, зазнають алотропних перетворень за підвищених температур та атмосферного тиску.

У таблиці 3.5 наведено деякі метали, які демонструють алотропні перетворення та структурні зміни, що відбуваються.

Таблиця 3.5. Алотропні кристалічні форми деяких металів

Метал	Кристалічна структура при кімнатній температурі	При інших температурах
Ca	ГЦК	ОЦК (>447 °C)
Co	ГЩУ	ГЦК (>427 °C)
Hf	ГЩУ	ОЦК (>1742 °C)
Fe	ОЦК	ГЦК (912–1394 °C) ОЦК (>1394 °C)
Li	ОЦК	ГЩУ (<−193 °C)
Na	ОЦК	ГЩУ (<−233 °C)
Tl	ГЩУ	ОЦК (>234 °C)
Ti	ГЩУ	ОЦК (>883 °C)
Y	ГЩУ	ОЦК (>1481 °C)
Zr	ГЩУ	ОЦК (>872 °C)

Залізо існує як у ОЦК, так і ГЦК кристалічних структурах, в діапазоні температур від кімнатної до температури плавлення при 1539°C, як показано на рис. 3.22. Альфа (*α*) залізо існує від -273 °C до 912 °C і має ОЦК кристалічну структуру. Гамма (*γ)* залізо існує від 912 °C до 1394 °C і має ГЦК кристалічну структуру. Дельта (*δ*) залізо існує від 1394 °C до 1539 °C, що є температурою плавлення заліза. Кристалічна структура *δ*-заліза також є ОЦК, але з більшою сталою ґратки, ніж у *α*-заліза.

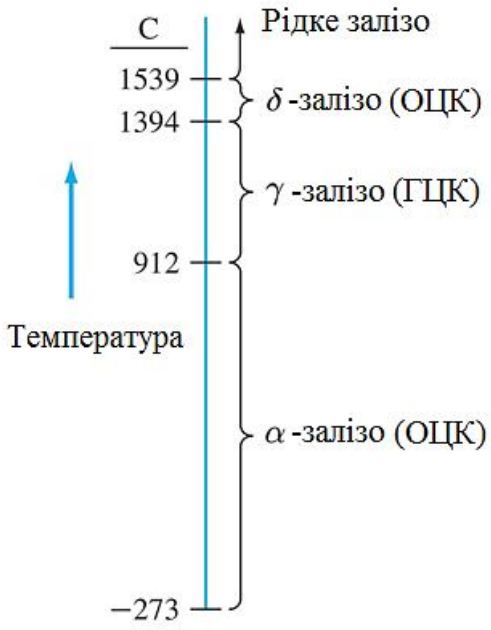


Рис. 3.22. Алотропні криста.лічні форми заліза в діапазонах температур при атмосферному тиску

3.11. Аналіз кристалічної структури

Нинішні знання про кристалічні структури були отримані, в основному, за допомогою методів рентгенівської дифракції, які використовують рентгенівські промені, довжина хвилі яких дорівнює відстані між площинами кристалічної ґратки. Поте, перш ніж обговорювати спосіб дифракції рентгенівських променів у кристалах, розглянемо, як рентгенівські промені утворюються для експериментальних цілей.

3.11.1. Джерела рентгенівського випромінювання

Рентгенівські промені, які використовуються для дифракції, являють собою електромагнітні хвилі з довжиною в діапазоні 0,05…0,25 нм (0,5…2,5Å). Для порівняння, довжина хвилі видимого світла становить близько 600 нм (6000 Å). Для створення рентгенівського випромінювання, задля дифракційних цілей, необхідна напруга близько 35 кВ, яка прикладається між катодом і металевим

зразком (анодним об’єктом), обидва розміщуються у вакуумі, як показано на рис. 3.23. Коли вольфрамова нитка катода нагрівається, електрони вивільняються за допомогою термоіонної емісії та прискорюються через вакуум завдяки великій різниці напруг між катодом і анодом, отримуючи таким чином кінетичну енергію. Коли електрони стикаються з металевим зразком (наприклад, молібденом), випромінюється Х-промені. Однак більша частина кінетичної енергії (близько 98 %) перетворюється на тепло, тому металевий зразок (об’єкт) необхідно охолоджувати зовні.

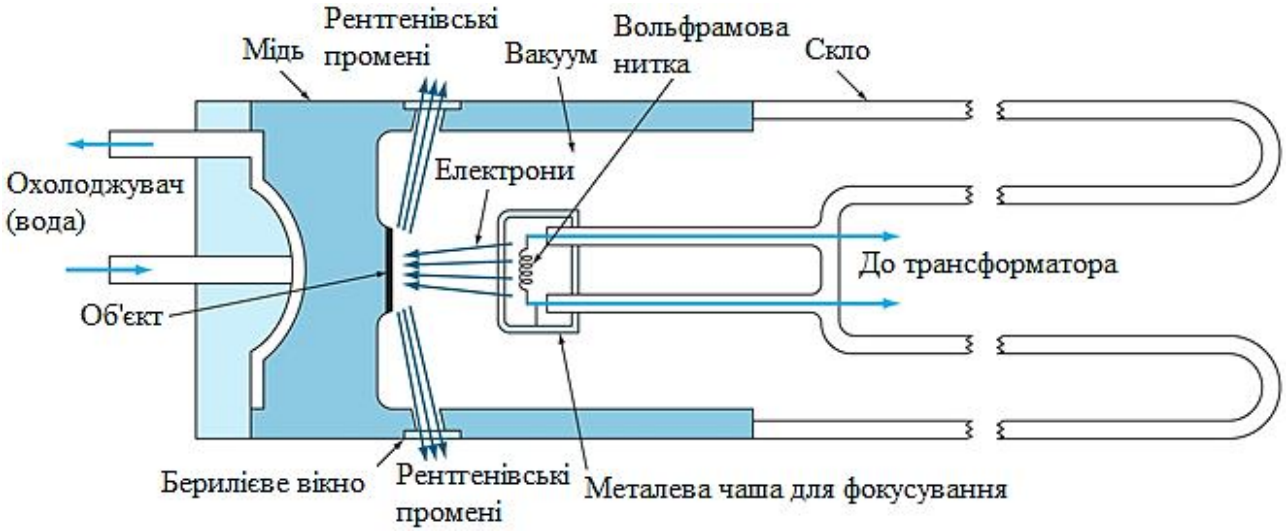


Рис. 3.23. Принципова схема поперечного перерізу рентгенівської трубки з герметичною ниткою.

Спектр рентгенівського випромінювання при 35 кВ з використанням об’єкту – металевого зразка молібдену, представлений на рис. 3.24. Спектр показує безперервне рентгенівське випромінювання в діапазоні довжин хвиль приблизно від 0,2 до 1,4 Å (0,02 до 0,14 нм) і два сплески характеристичного випромінювання, які позначаються лініями K_α і K_β. Характерними для елемента є довжини хвиль ліній K_α і K_β. Для молібдену лінія K_α знаходиться на довжині хвилі близько 0,7Å (0,07 нм). Походження характеристичного випромінювання пояснюється наступним чином: спочатку електрони K (електрони в оболонці n=1) вибиваються з атома високоенергетичними електронами, які бомбардують об’єкт (зразок), залишаючи збуджені атоми. Далі деякі електрони у вищих оболонках (тобто n=2 або n=3) падають на нижчі енергетичні рівні, щоб

замінити втрачені електрони K, випромінюючи енергію характерної довжини хвилі. Перехід електронів з L (n=2) оболонки на K (n=1) створює енергію довжини хвилі лінії K_α, як показано на рис. 3.25.

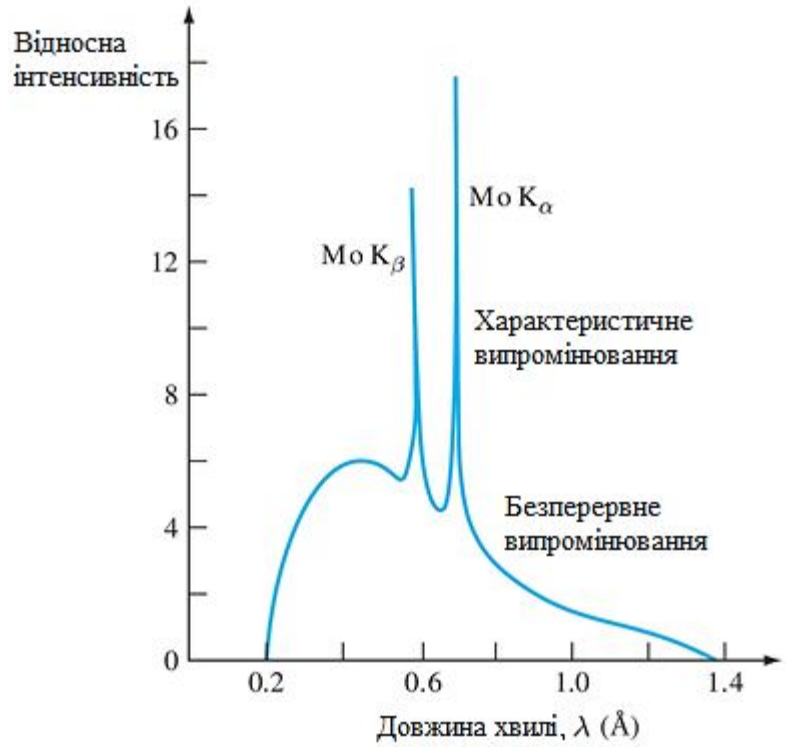


Рис. 3.24. Спектр рентгенівського випромінювання, отриманий, коли метал (молібден) використовується як об’єкт, в рентгенівській трубці, що працює при 35 кВ.

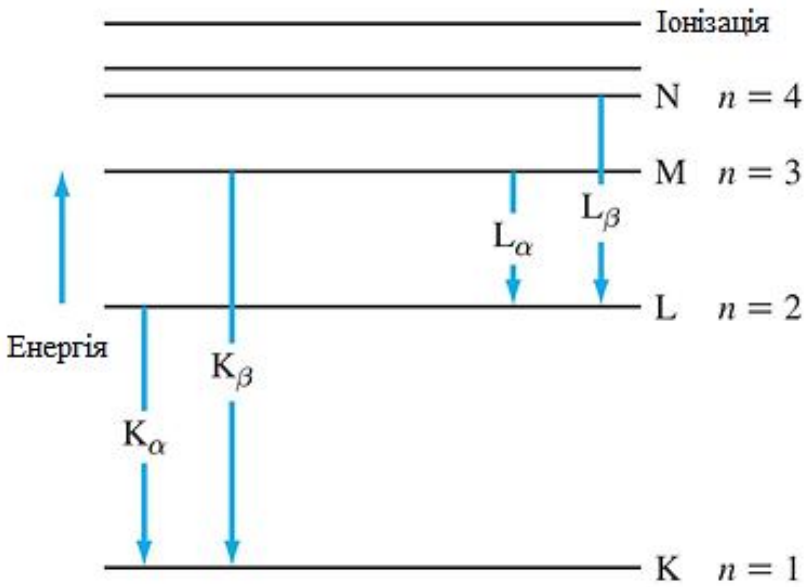


Рис. 3.25. Рівні енергії електронів у молібденовому зразку, показують походження випромінювання K_α і K_β.

3.11.2. Рентгенівська дифракція

Оскільки довжини хвиль деяких рентгенівських променів приблизно дорівнюють відстані між площинами атомів у кристалічних твердих тілах, посилені дифракційні піки випромінювання різної інтенсивності можуть виникати, коли Х-промінь потрапляє на кристалічну тверду речовину. Проте, перш ніж розглядати застосування методів дифракції рентгенівських променів, для аналізу кристалічної структури, вивчимо геометричні умови, необхідні для створення дифрагованих або посилених пучків відбитих рентгенівських променів.

Розглянемо монохроматичний (з однією довжиною хвилі) пучок рентгенівського випромінювання, що падає на кристал, як показано на рис. 3.26. Для спрощення, замінимо кристалічні площини атомних центрів розсіювання – кристалічними площинами, які діють як дзеркала при відображенні падаючого рентгенівського променя. На рис. 3.26 горизонтальні лінії представляють набір паралельних кристалічних площин з індексами Міллера (*hkl*). Коли падаючий промінь монохроматичного рентгенівського випромінювання, з довжиною хвилі λ, потрапляє на даний набір площин під таким кутом, що хвилеві візерунки променя, які виходять з різних площин, не є у фазі, посилений промінь не утворюється (рис. 3.26, а). Таким чином, відбувається деструктивне втручання. Якщо відбиті хвилеві візерунки променя, що виходить з різних площин, знаходяться в фазі, то відбувається підсилення променя або конструктивна інтерференція (рис. 3.26, б). Тепер розглянемо падаючі рентгенівські промені 1 і 2, як показано на рис. 3.26, в. Щоб ці промені були у фазі, додаткова відстань проходження променя 2 дорівнює $MP+PN$, що має бути цілим числом довжин хвиль λ. Таким чином:

$$n\lambda=MP+PN, \tag{3.9}$$

де n – порядок дифракції (n=1, 2, 3,...).

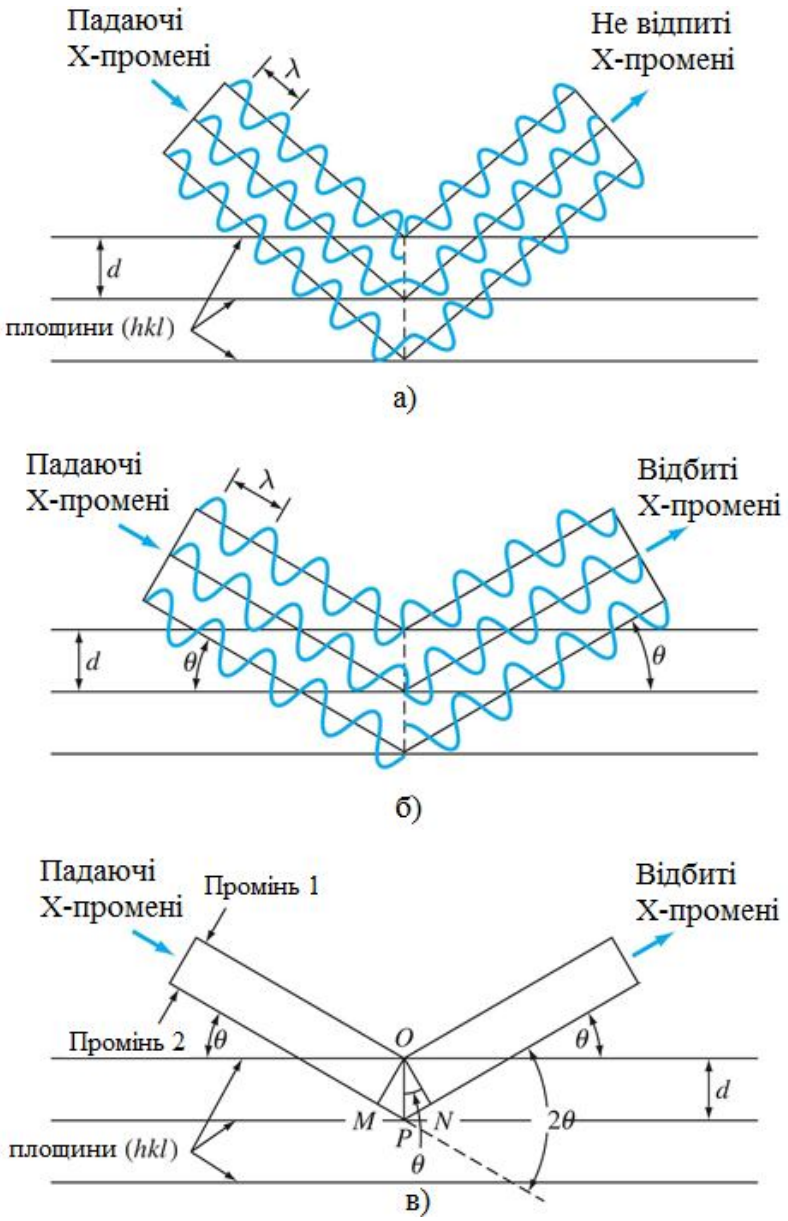


Рис. 3.26. Відбиття рентгенівського променя площинами (*hkl*) кристала: а) – відбитий промінь не створюється під довільним кутом падіння; б) – під кутом Брегга θ відбиті промені знаходяться в фазі та підсилюють один одного; в) – подібно до (б), без демонстрації хвилі.

Оскільки *MP* і *PN* дорівнюють $d_{hkl}\sin\theta$, де d_{hkl} – міжплощинна відстань кристалічних площин індексів (*hkl*), умова для конструктивної інтерференції (тобто створення дифракційного піку інтенсивного випромінювання) має бути:

$$n\lambda=2d_{hkl}=\sin\theta. \qquad (3.10)$$

Дане рівняння, відоме як закон Брегга, визначає зв'язок між кутовими положеннями посилених дифрагованих променів, в умовах довжини хвилі λ вхідного рентгенівського випромінювання та міжплощинних відстаней d_{hkl} площин кристалів. У більшості випадків використовується перший порядок дифракції, де n=1. Тому, для цього випадку закон Брегга набуває вигляду:

$$\lambda=2d_{hkl}=\sin\theta. \qquad (3.11)$$

3.11.3. Рентгеноструктурний аналіз кристалічних структур

Порошковий метод рентгеноструктурного аналізу. Найпоширенішим методом рентгенівської дифракції є порошковий метод. У цій техніці використовується порошкоподібний зразок, щоб мати випадкову орієнтацію багатьох кристалів та гарантувати, що деякі частинки будуть орієнтовані в рентгенівському промені відповідно до умов дифракції закону Брегга. Сучасний рентгенівський аналіз кристалів використовує – рентгенівський дифрактометр, який має лічильник випромінювання для визначення кута та інтенсивності дифрагованого пучка (рис. 3.27).

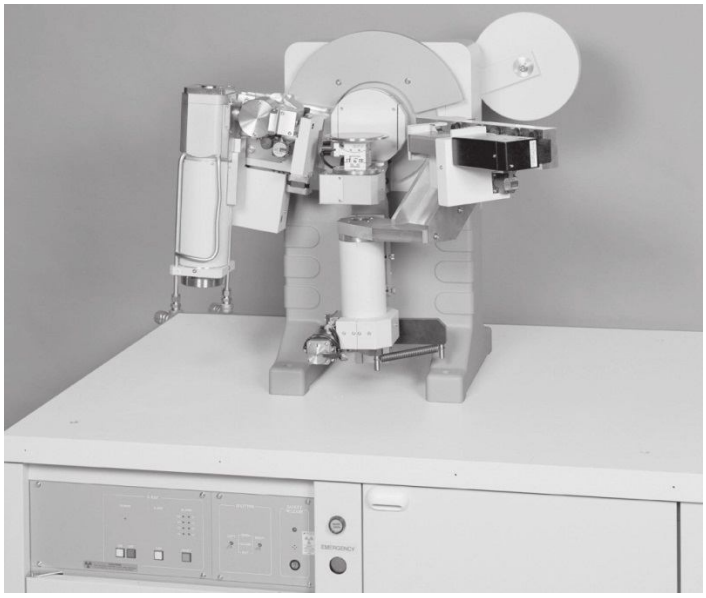


Рис. 3.27. Рентгенівський дифрактометр (зі знятими екранами від рентгенівського випромінювання).

Самописець автоматично будує графік інтенсивності дифрагованого променя, коли лічильник рухається по колу гоніометра (рис. 3.28), який синхронізується зі зразком у діапазоні значень 2θ.

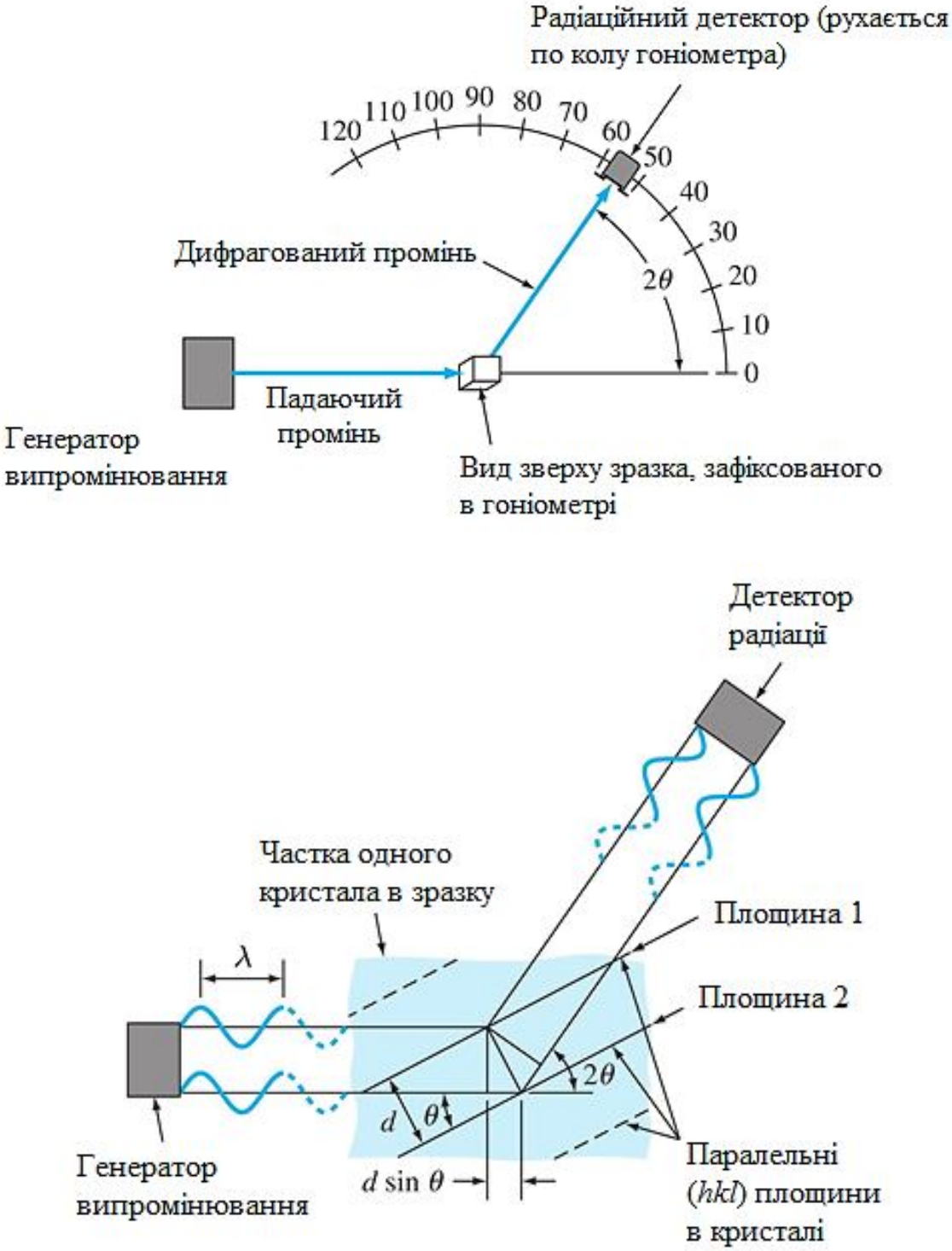


Рис. 3.28. Схематичне зображення дифрактометричного методу аналізу кристалів і умов, необхідних для дифракції.

На рис. 3.29 показана діаграма рентгенівського дифракційного реєстратора для залежності інтенсивності дифрагованого променя від кутів дифракції 2θ, для порошкоподібного зразка чистого металу. Таким чином, можна одночасно реєструвати як кути дифрагованих променів, так і їх інтенсивність. Іноді замість дифрактометра використовують порошкову камеру з діафільмом, але цей спосіб набагато повільніший і в більшості випадків менш зручний.

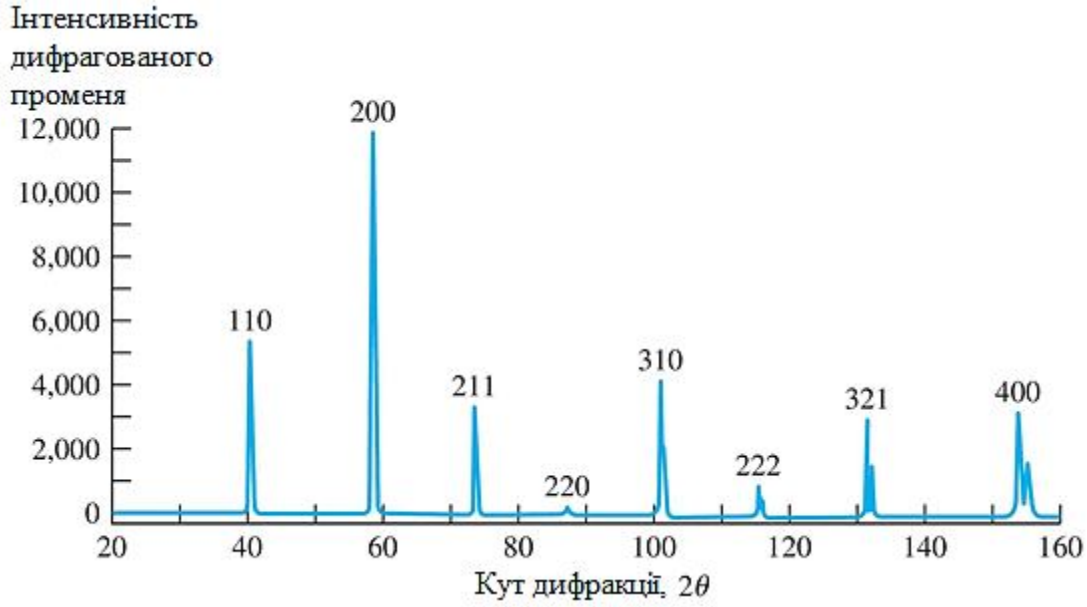


Рис. 3.29. Запис кутів дифракції вольфрамового зразка, отриманих за допомогою дифрактометра (з мідним анодом).

Умови дифракції кубічних елементарних комірок. Методи рентгенівської дифракції дозволяють визначити структуру кристалічних твердих тіл. Інтерпретація даних рентгенівської дифракції для більшості кристалічних речовин є складною і виходить за рамки даного посібника. Тому, буде розглянуто лише простий випадок дифракції в чистих кубічних металах. Аналіз даних дифракції рентгенівських променів для кубічних елементарних комірок можна спростити, поєднавши вираз 3.5:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

з рівнянням Брегга $\lambda=2d\cdot\sin\theta$, що дає:

$$\lambda = \frac{2a \cdot \sin\theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \qquad (3.12)$$

Це рівняння можна використовувати разом із даними рентгенівської дифракції, щоб визначити, чи є кубічна кристалічна структура об'ємноцентрованою чи гранецентрованою.

Щоб використовувати рівняння 3.12 для дифракційного аналізу, необхідно знати, які площини кристала є площинами дифракції для кожного типу кристалічної структури. Для простої кубічної ґратки можливі відбиття від усіх (*hkl*) площин.

Проте, для об'ємноцентрованої кубічної (ОЦК) структури дифракція відбувається лише на площинах, у яких індекси Міллера при сумі (*h*+*k*+*l*) дають парне число (табл. 3.6).

Таблиця 3.6. Правила визначення дифрагуючих площин {*hkl*} в кубічних кристалах

Ґратка Браве	Відбиття присутні	Відбиття відсутні
ОЦК	(*h*+*k*+*l*)= парний	(*h*+*k*+*l*)= непарний
ГЦК	(*h*, *k*, *l*) всі непарні або всі парні	(*h*, *k*, *l*) не всі непарні або всі парні

Таким чином, для ОЦК кристалічної структури основними дифрагуючими площинами є {110}, {200}, {211} тощо, які наведені в таблиці 3.7. У випадку ГЦК кристалічної структури основними дифрагуючими площинами є ті, чиї індекси Міллера або парні, чи всі непарні (нуль вважається парним). Таким чином, для ГЦК кристалічної структури дифрагуючими площинами є {111}, {200}, {220} тощо, які наведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7. Показники Міллера дифрагуючих площин для ОЦК та ГЦК ґраток

Кубічні площини $\{hkl\}$	$h^2+k^2+l^2$	Сума $\Sigma[h^2+k^2+l^2]$	Кубічні площини дифракції $\{hkl\}$	
			ГЦК	ОЦК
{100}	$1^2+0^2+0^2$	1		
{110}	$1^2+1^2+0^2$	2	…	100
{111}	$1^2+1^2+1^2$	3	111	
{200}	$2^2+0^2+0^2$	4	200	200
{210}	$2^2+1^2+0^2$	5		
{211}	$2^2+1^2+1^2$	6	…	211
…		7		
{220}	$2^2+2^2+0^2$	8	220	220
{221}	$2^2+2^2+1^2$	9		
{310}	$3^2+1^2+0^2$	10	…	310

Інтерпретація експериментальних даних рентгенівської дифракції металів з кубічною кристалічною структурою. Можемо використовувати дані рентгенівського дифрактометра для визначення кристалічних структур. Простий випадок, щоб проілюструвати, як можна використовувати цей аналіз, полягає в тому, щоб розрізнити ОЦК та ГЦК кристалічні структури кубічного металу. Припустімо, що маємо метал із ОЦК або ГЦК кристалічною структурою та можемо ідентифікувати головні площини дифракції і відповідні їм значення 2θ, як показано для вольфрамового зразка на рис. 3.29.

Піднісши обидві частини рівняння 3.12 до квадрата, і розв'язуючи $\sin^2\theta$, отримуємо:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2\left(h^2+k^2+l^2\right)}{4a^2}. \qquad (3.13)$$

З даних рентгенівської дифракції можемо отримати експериментальні значення 2θ для ряду головних дифракційних площин $\{hkl\}$. Оскільки довжина хвилі вхідного випромінювання та постійна ґратки a є константами, можемо усунути ці величини, сформувавши співвідношення двох значень $\sin^2\theta$ як:

$$\frac{\sin^2\theta_A}{\sin^2\theta_B} = \frac{h_A^2 + k_A^2 + l_A^2}{h_B^2 + k_B^2 + l_B^2}, \tag{3.14}$$

де θ_A, θ_B – два кути дифракції, пов'язані з головними площинами дифракції $\{h_Ak_Al_A\}$ і $\{h_Bk_Bl_B\}$ відповідно.

Використовуючи рівняння 3.14 та індекси Міллера для перших двох наборів головних площин дифракції, наведених у таблиці 3.7 ОЦК та ГЦК кристалічних структур, можемо визначити значення для відношень $\sin^2\theta$ зазначених структур.

Для кристалічної структури ОЦК першими двома наборами головних дифракційних площин є площини {110} і {200} (табл. 3.7). Підставляння індексів Міллера $\{hkl\}$ цих площин у рівняння. 3.14 дає:

$$\frac{\sin^2\theta_A}{\sin^2\theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0{,}5. \tag{3.15}$$

Таким чином, якщо кристалічна структура невідомого кубічного металу є ОЦК, то відношення значень $\sin^2\theta$, які відповідають першим двом головним площинам дифракції, становитиме 0,5.

Для кристалічної структури ГЦК першими двома наборами основних дифракційних площин є площини {111} і {200} (табл. 3.7). Підставляння індексів Міллера $\{hkl\}$ цих площин у рівняння. 3.15 дає:

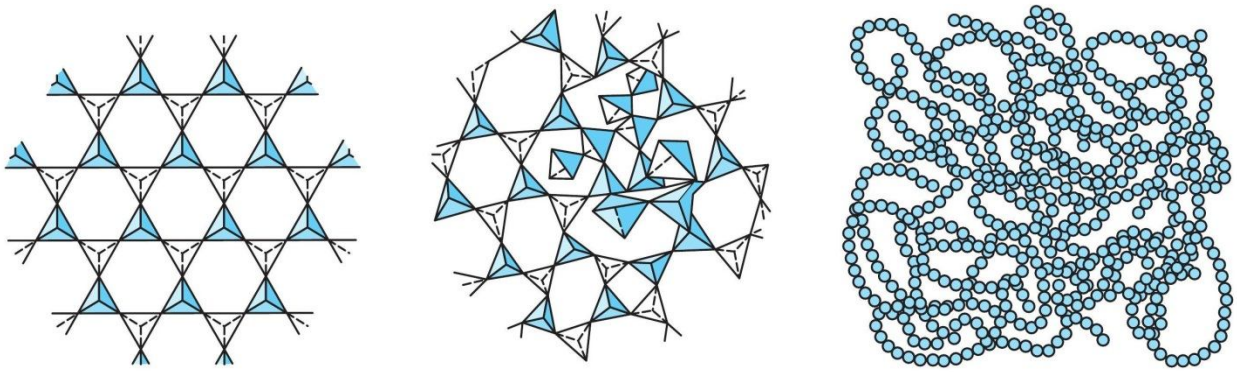
$$\frac{\sin^2\theta_A}{\sin^2\theta_B} = \frac{1^2+1^2+1^2}{2^2+0^2+0^2} = 0{,}75. \qquad (3.16)$$

Таким чином, якщо кристалічна структура невідомого кубічного металу є ГЦК, відношення значень $\sin^2\theta$, які відповідають першим двом головним площинам дифракції, становитиме 0,75.

3.12. Аморфні матеріали

Як обговорювалося раніше, деякі матеріали називаються аморфними або некристалічними, оскільки в їхній атомній структурі відсутній дальній порядок. Слід зазначити, що загалом матеріали мають тенденцію до досягнення кристалічного стану, оскільки це найбільш стабільний стан і відповідає найнижчому енергетичному рівню. Однак атоми в аморфних матеріалах зв’язані невпорядкованим чином через фактори, які перешкоджають утворенню періодичного розташування. Таким чином, атоми в аморфних матеріалах займають випадкові просторові позиції на відміну від конкретних позицій у кристалічних твердих тілах.

Для ясності різні ступені впорядкованості (або безладу) показані на рис. 3.30. Більшість полімерів, скло та деякі метали належать до аморфного класу матеріалів. У полімерах вторинні зв'язки між молекулами не дозволяють утворювати паралельні та щільноупаковані ланцюги під час затвердіння (охолодження). У результаті такі полімери, як полівінілхлорид, складаються з довгих скручених молекулярних ланцюгів, які переплутані, утворюючи тверду речовину з аморфною структурою (рис. 3.30, в). У деяких полімерах, таких як поліетилен, молекули більш ефективно і щільно упаковані в деяких ділянках матеріалу та створюють вищий ступінь далекого порядку. В результаті ці полімери часто класифікують як напівкристалічні.



а) б) в)

Рис. 3.30. Схема, що показує різні ступені впорядкованості матеріалів: а) – дальній порядок у кристалічному кремнеземі; б) – кварцове скло без дальнього порядку;в) – аморфна структура в полімерах.

Неорганічне скло на основі склоутворюючого оксиду кремнезему (SiO_2) зазвичай характеризується як керамічний матеріал (керамічне скло) і є іншим прикладом матеріалу з аморфною структурою. У цьому типі скла основною субодиницею в молекулах є тетраедр SiO_4^{4-}. Ідеальну кристалічну структуру цього скла зображено на рис. 3.30, а. На схемі показано тетраедри *Si–O*, з'єднані кут до кута, щоб утворити дальній порядок. У в'язкому рідкому стані молекули мають обмежену рухливість і зазвичай кристалізація відбувається повільно. Тому, невелика швидкість охолодження пригнічує утворення кристалічної структури, і натомість тетраедри з'єднуються кут до кута, формуючи сітку без дальнього порядку (рис. 3.30, б).

Окрім полімерів і скла, деякі метали також мають здатність утворювати аморфні структури (металеве скло) у жорстких і часто важкодоступних умовах. На відміну від скла, метали мають дуже маленькі та рухливі структурні блоки, в розплавлених умовах. У результаті важко запобігти кристалізації металів. Однак такі сплави, як 78%*Fe*–9%*Si*–13%*B*, які містять високий відсоток напівметалів, кремній (*Si*) та бор (*B*), можуть утворювати «металеве скло» шляхом стрімкого затвердіння при швидкості охолодження, що перевищує 10^8°C/c. При таких високих швидкостях охолодження атоми просто не встигають утворити кристалічну структуру і замість цього утворюють метал з аморфною

структурою, тобто вони сильно невпорядковані. Теоретично будь-який кристалічний матеріал може утворювати некристалічну структуру, якщо досить швидко затвердіє (охолоне) з розплавленого стану.

Аморфні матеріали завдяки своїй структурі володіють чудовими властивостями. Наприклад, металеве скло має вищу міцність, кращі корозійні характеристики та магнітні властивості порівняно з їх кристалічними аналогами. Нарешті, важливо зазначити, що аморфні матеріали не демонструють різких дифракційних картин при аналізі, за допомогою методів рентгенівської дифракції. Це пов’язано з відсутністю порядку та періодичності в структурі атома.

Висновки

Розташування атомів у кристалічних твердих тілах можна описати сукупністю ліній, яка називається просторовою ґраткою. Кожну просторову ґратку можна описати, вказавши позиції атомів у повторюваній елементарній комірці. Кристалічна структура складається з просторової ґратки та основи. Кристалічні матеріали, такі як більшість металів, мають дальній атомний порядок. Але деякі матеріали, такі як полімери і скло, мають лише ближній порядок. Такі матеріали називають напівкристалічними або аморфними. Існує сім кристалічних систем, заснованих на геометрії осьових довжин і міжосьових кутів елементарних комірок. Дані сім систем мають загалом 14 підграток (елементарних комірок), заснованих на внутрішньому розташуванні атомних вузлів всередині комірок.

У металах найпоширенішими елементарними складовими кристалічної структури є: об’ємноцентрована кубічна (ОЦК), гранецентрована кубічна (ГЦК) і гексагональна щільноупакована (ГЩУ), що є щільним варіантом простої гексагональної структури.

Кристалічні напрямки в кубічних кристалах – це векторні компоненти напрямків, розділені вздовж кожної з осей компонентів і приведені до

найменших цілих чисел. Вони позначаються як [*uvw*]. Сімейства напрямків позначаються індексами напрямків, розміщеними в гострих дужки як ⟨*uvw*⟩.

Кристалічні площини, в кубічних кристалах, індексуються зворотними величинами осьових перетинів площини (з подальшим усуненням дробів) як (*hkl*). Кубічні кристалічні площини форми (сімейства) індексуються фігурними дужками як {*hkl*}. Площини твердих тіл у гексагональних кристалах зазвичай позначаються чотирма індексами *h*, *k*, *i* та *l*, розміщеними в дужки як (*hkil*). Ці індекси є величинами, зворотними точкам перетинання площини на осях a_1, a_2, a_3 і *c* елементарної комірки гексагональної кристалічної структури. Кристалічні напрями в гексагональних кристалах є векторними компонентами напрямку, розділеними вздовж кожної з чотирьох координатних осей і зведеними до найменших цілих чисел як [*uvtw*].

Використовуючи модель твердих сфер для атомів, можна обчислити об'ємну, площинну та лінійну щільність атомів в елементарних комірках. Площини, в яких атоми розташовані максимально щільно, називаються щільноупакованими площинами, а напрямки, у яких атоми знаходяться в найбільш тісному контакті, називають щільноупакованими напрямками. Коефіцієнти упаковування атомів для різних кристалічних структур також можна визначити, беручи до уваги атомну модель твердої сфери. Деякі метали мають різні кристалічні структури в різних діапазонах температури і тиску, дане явище називається поліморфізмом.

Контрольні запитання та завдання

1. Дайте визначення наступним термінам: твердий кристал, дальній порядок, ближній порядок, аморфний.

2. Дайте визначення наступним термінам: кристалічна структура, просторова ґратка, точка ґратки, елементарна комірка, постійні ґратки.

3. Що таке 14 елементарних комірок Браве?

4. Які три найпоширеніші кристалічні структури металів? Перелічіть п’ять металів, які мають кожну з цих кристалічних структур.

5. Для елементарної комірки ОЦК ґратки: скільки атомів міститься в елементарній комірці, яке координаційне число для атомів, що таке атомний коефіцієнт упаковування?

6. Для елементарної комірки ГЦК ґратки: скільки атомів міститься в елементарній комірці, яке координаційне число для атомів?

7. Для елементарної комірки ГЩУ ґратки (розглянемо примітивну комірку): скільки атомів міститься в елементарній комірці, яке координаційне число для атомів, яке ідеальне співвідношення *c/a* для металів ГЩУ ґратки?

8. Як розташовані позиції атомів у кубічних елементарних комірках?

9. Перелічіть позиції атомів для восьми кутових і шести гранецентрованих атомів елементарної комірки ГЦК ґратки.

10. Як визначаються індекси для кристалографічного напрямку в кубічній елементарній комірці?

11. Як визначаються індекси Міллера для кристалографічної площини в кубічній елементарній комірці?

12. Яке позначення використовується для сімейства або форми кубічних кристалографічних площин?

13. Як позначаються кристалографічні площини в елементарних комірках ГЩУ ґратки?

14. Яка різниця в розташуванні щільноупакованих площин у кристалічній структурі ГЩУ та ГЦК ґратки?

15. Які найбільш щільноупаковані напрямки в структурі ОЦК, ГЦК та ГЩУ ґратки?

16. Що таке поліморфізм по відношенню до металів?

17. Що таке рентгенівські промені та як вони утворюються?

18. Накресліть принципову схему рентгенівської трубки, яка використовується для дифракції рентгенівських променів, і вкажіть на ній шлях електронів і випромінювання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Callister W.D., Rethwisch D.G. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach. Wiley. 3 edition. 2007. 882 p.
2. Smith W.F., Hashemi J. Foundations of Materials Science and Engineering. 7th Edition. McGraw-Hill, 2023. 1137 p.
3. Callister W.D., Rethwisch D.G. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach. 5th Edition. Wiley, 2015. 964 p.
4. Callister W.D., Rethwisch D.G. Materials Science and Engineering: An Introduction. 10h Edition. Wiley, 2018. 975 p.
5. Gilmore Charles. Materials Science and Engineering Properties. Cengage Learning, 2014. 752 p.
6. Gladysz G.M., Chawla K.K. Voids in Materials: From Unavoidable Defects to Designed Cellular Materials. 2nd edition. Elsevier, 2021. 329 p.
7. Gupta K.M. Engineering Materials: Research, Applications and Advances. CRC Press, 2014. 636 p.
8. Szymura T. Chemia w inżynierii materiałów. Podręcznik. Lublin: Politechnika Lubelska, 2015. 286 s.
9. Readey D.W. Kinetics in Materials Science and Engineering. Taylor & Francis Group, LLC, 2017. 636 p.
10. Архіпова Т. Ф., Осадчук А. Ю. Прикладне матеріалознавство : навч. посіб. Вінниця : ВНТУ, 2013. 60 с.
11. Бірюкович Л. О. Кристалографія, кристалохімія та мінералогія : підручник. Київ : КПІ ім. І. Сікорського, 2018. 234 с.
12. Власенко А. М. Матеріалознавство та технологія металів : підручник. Київ : Літера ЛТД, 2019. 224 с.
13. Данильченко С. М., Кузнецов В. М., Проценко І. Ю. Рентгенодифракційні методи дослідження кристалічних матеріалів : навч. посіб. Суми : Сумський державний університет, 2019. 135 с.

14. Казіміров В. П., Русанов Е. Б. Рентгенографія кристалічних матеріалів : навч. посіб. Київ : ВПЦ «Київський університет», 2016. 287 с.

15. Мудрий С. І., Кулик Ю. О., Якимович А.С.. Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві : навч.-метод. посіб. Львів : ЛНУ ім.. І. Франка, 2017. 226 с.

16. Саввова О. В., Воронов Г. К., Фесенко О. І. та ін. Структура склокерамічних матеріалів : монографія. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. 152 с.

17. Саданов Є. В. Структурні характеристики, надміцність і радіаційна стійкість нано- та пікорозмірних об'єктів : дис. ... д-ра фіз.-мат. наук : 01.04.07. Харків, 2021. 361 с.

18. Тарасова Л. Д. Матеріалознавство та конструкційні матеріали : практикум. Київ : КПІ ім. І. Сікорського, 2022. 143 с.

19. Шемет В. Я., Гулай О. І. Хімія твердого тіла : навч. посіб. Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2015. 212 с.

ЗМІСТ

ВСТУП …3
РОЗДІЛ 1. ВСТУП ДО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА …4
1.1. Історична перспектива …4
1.2. Матеріалознавство та інженерія матеріалів …5
1.3. Чому необхідно вивчати матеріалознавство? …8
1.4. Класифікація матеріалів …9
1.5. Сучасні матеріали …16
1.6. Сучасні потреби в матеріалах …18
Контрольні запитання та завдання …20
РОЗДІЛ 2. АТОМНА БУДОВА ТА МІЖАТОМНИЙ ЗВ'ЯЗОК …22
2.1 Вступ …22
2.2. Основні поняття …22
2.3. Електрони в атомах …23
2.4. Періодична система хімічних елементів …33
2.5. Сили та енергії зв'язку …34
2.6. Первинні міжатомні зв'язки …37
2.7. Вторинний зв’язок або Ван-дер-Ваальсовий зв'язок …44
2.8. Молекули …47
Висновки …48
Контрольні запитання та завдання …49
РОЗДІЛ 3. КРИСТАЛІЧНА ТА АМОРФНА СТРУКТУРА МАТЕРІАЛІВ …51
3.1. Просторова ґратка та елементарні комірки …51
3.2. Кристалічні системи та ґратки Браве …53
3.3. Основні кристалічні структури металів …55
3.3.1. Об’ємноцентрована кубічна (ОЦК) кристалічна структура …58
3.3.2. Гранецентрована кубічна (ГЦК) кристалічна структура …60
3.3.3. Гексагональна щільноупакована (ГЩУ) кристалічна структура …62

3.4. Позиції атомів у кубічних елементарних комірках …64
3.5. Напрямки в кубічних елементарних комірках …65
3.6 Індекси Міллера для кристалографічних площин в кубічних елементарних комірках …67
3.7. Кристалографічні площини та напрямки в гексагональній кристалічній структурі …71
3.7.1. Індекси для кристалічних площин в елементарних комірках ГЩУ ґратки …71
3.7.2. Індекси напрямку в елементарних комірках ГЩУ ґратки …73
3.8. Порівняння ГЦК, ГЩУ та ОЦК кристалічних структур …74
3.8.1. ГЦК та ГЩУ кристалічні структури …74
3.8.2. ОЦК кристалічна структура …77
3.9. Розрахунки об'ємної, площинної та лінійної щільності в елементарній комірці …77
3.9.1. Об’ємна щільність …77
3.9.2. Площинна атомна щільність …78
3.9.3. Лінійна атомна щільність і повторювана відстань …79
3.10. Поліморфізм та алотропія …79
3.11. Аналіз кристалічної структури …81
3.11.1. Джерела рентгенівського випромінювання …81
3.11.2. Рентгенівська дифракція …84
3.11.3. Рентгеноструктурний аналіз кристалічних структур …86
3.12. Аморфні матеріали …92
Висновки …94
Контрольні запитання та завдання …95
ЛІТЕРАТУРА …97