

Практическая работа №2

**Электронная и кристаллическая структура тугоплавких
металлов**

Содержание

1. Электронное строение тугоплавких металлов.....
2. Общие особенности структуры и свойств тугоплавких металлов с ОЦК решеткой.....
3. Системы скольжения в ОЦК металлах.....

1. Электронное строение тугоплавких металлов

Характерные *физические, химические и механические свойства*, которые отличают тугоплавкие металлы (ТМ) от других элементов Периодической системы, определяются:

- *электронной структурой их атомов;*
- *природой межатомной связи;*
- *типом кристаллической решетки.*

Каждому элементу периодической таблицы приписывают определенный *атомный номер*, соответствующий положительному *заряду ядра Z* (Cr^{24} , Mo^{42} , W^{74}). Этот *заряд несут Z протонов (+)*, ядра содержат также нейтральные частицы – *нейтроны*.

Атом можно представить в виде положительно заряженного ядра, окруженного облаком отрицательно заряженных Z электронов (-).

Закон квантовой механики ограничивает число электронов в данном состоянии изолированного атома. Он не позволяет всем электронам занять энергетические состояния с минимальной энергией около ядра атома.

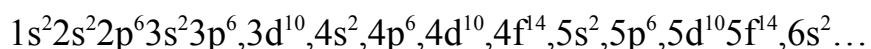
Распределение электронов по орбиталям подчиняется *принципу Паули*.

Согласно принципу Паули *в атоме не могут быть более двух электронов в одинаковых энергетических состояниях с четырьмя одинаковыми квантовыми числами*. На каждой орбите может находиться не более *двух электронов*, различающихся *спинами (спаренные электроны)*.

Поэтому в изолированном атоме *Z электронов распределяются по разрешенным орбитам* таким образом, чтобы *общая энергия атома была минимальной*.

Максимальное количество электронов в подоболочках s , p , d , f равно соответственно 2, 6, 10 и 14.

Так, что емкость каждого энергетического уровня составляет (рис.1):



* Тугоплавкие металлы относятся к переходным d-элементам с недостроенными nd и (n+1)s энергетическими уровнями

Рис. 1 – Схематическое изображение энергетического спектра изолированного атома

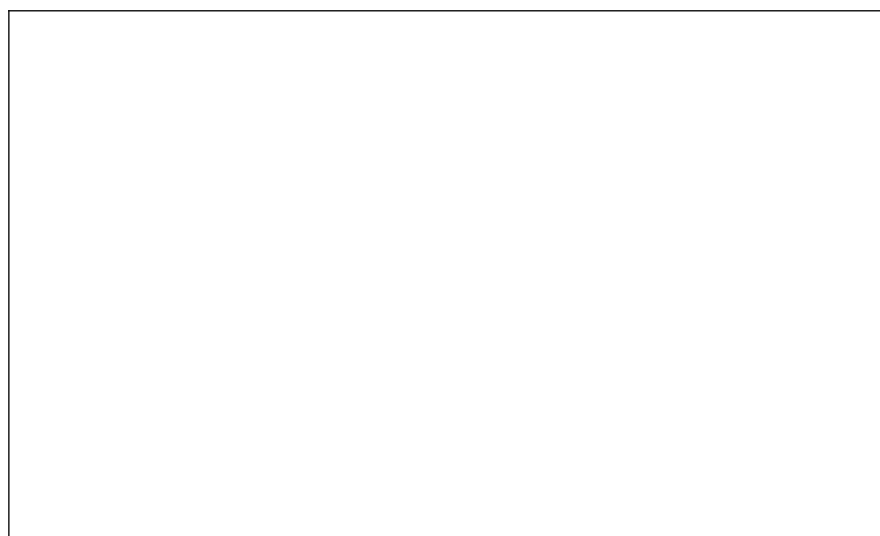


Рис. 2 – Схема размытия электронных 3d и 4s энергетических уровней при образовании кристаллов хрома

Переходные металлы – элементы побочных подгрупп Периодической системы элементов, в атомах которых появляются электроны на d- и f-орбиталях.

Тугоплавкие металлы относятся к переходным d-элементам с недостроенными nd и (n+1)s энергетическими уровнями, где n- натуральное целое число. У них начинает заполняться электронами более «высокий» (n+1)s-уровень, когда еще полностью не заполнен электронами более «низкий» nd – энергетический уровень:

V, Cr находятся в I большом периоде с недостроенными 3d-4s уровнями;

Zr, Nb, Mo находятся во II большом периоде с недостроенными 4d-5s уровнями;

Ta, W, Re находятся в III большом периоде с недостроенными 5d-6s уровнями.

В изолированных свободных атомах ТМ электронные орбитали имеют дискретные значения энергии E. При сближении атомов энергии орбиталей не остаются дискретными, а размываются в энергетические области, которые *называются энергетическими зонами*.

В кристаллах энергетические nd и (n+1)s – уровни перекрываются – происходит гибридизация орбит, как показано на рис.2 для хрома – переходного металла I большого периода. Энергия электронов 4s¹ уровня у этого металла выше, чем 3d⁵-уровня. Поэтому сначала заполняется 4s¹ уровень, но только одним, а не двумя электронами.

При образовании связей в кристаллах происходит размытие в полосу уровней не только валентных электронов, но и внутренних, незаполненных полностью энергетических d-уровней.

Поэтому в образовании связей в кристаллах ПМ участвуют электроны (d+s) - энергетических уровней. У металлов VI и VA групп равное количество электронов на d+s уровне, соответственно 5 и 6 электронов.

Наличие на внешних nd и $(n+1)S$ оболочках большого количества электронов с близкими энергиями и их участие в связи определяет высокую прочность межатомной связи в кристаллах тугоплавких металлов.

Высокие силы связи между атомами в кристаллах ТМ легко обнаруживаются по экстремальным значениям физических свойств, которые определяют прочность межатомной связи.

Из элементов трех больших периодов именно ТМ имеют наиболее высокие $T_{пл}$, E , $Q_{суб}$, $S_{пл}$ и минимальные значения коэффициентов сжимаемости (α) и ТКЛР. Это следует из рассмотрения рис.3.1, рис.3.2 и рис.3.3. Причем максимальные значения $T_{пл}$ и минимальный коэффициент сжимаемости имеют металлы VIA группы – Cr, Mo, W.

Переходные ТМ имеют неспаренные d -электроны с параллельными спинами (спин – это 4-е магнитное квантовое число, имеет только два значения $+1/2$ и $-1/2$, определяет магнитный момент вращение электрона вокруг своей оси).

Обозначения: - скомпенсированный спин
 или - некомпенсированный спин

Наличие у ТМ d -электронов с некомпенсированными спинами приводит к определенной направленности межатомной связи, которую рассматривают как ковалентную составляющую.

Поэтому у ***ТМ наряду с сильно выраженной металлической связью проявляется также ковалентная связь***, которая обеспечивает сильное взаимодействие между атомами в кристалле. Отсюда высокая прочность и модуль упругости, но ковалентная составляющая приводит к понижению пластичности (δ , ψ), вязкости (КС), способствующей хрупкому разрушению.

Порядок заполнения внешних энергетических уровней такой (правило Хунда), что ковалентная составляющая межатомной связи является максимальной у ПМ VIA группы у металлов трех больших периодов, где число d -электронов с неспаренными спинами максимально: 5 – у Cr и 4 – у Mo и W.

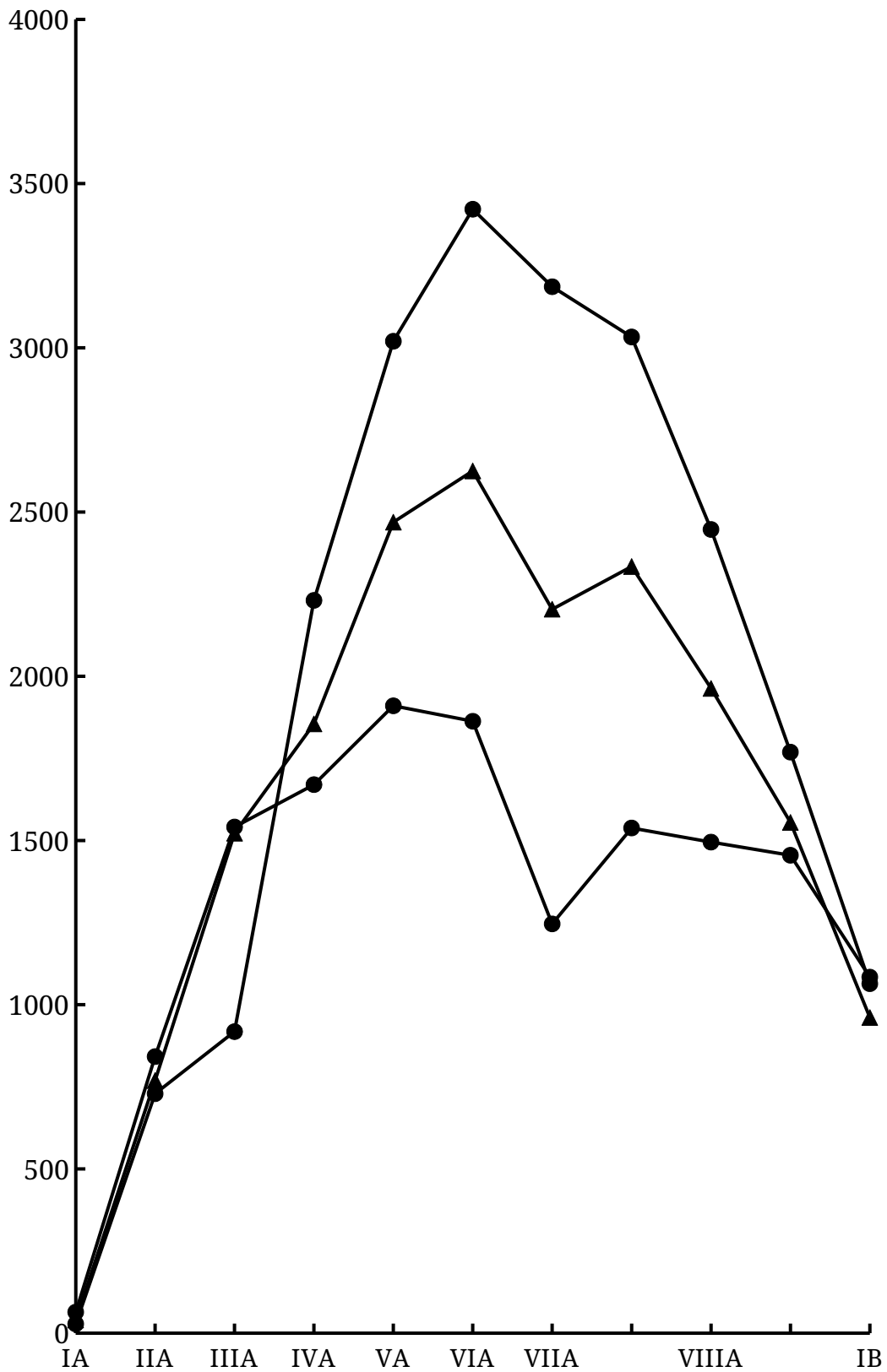


Рис. 3.1 – Изменение температуры плавления металлов трех больших периодов в зависимости от номера группы (по совокупности справочных данных)

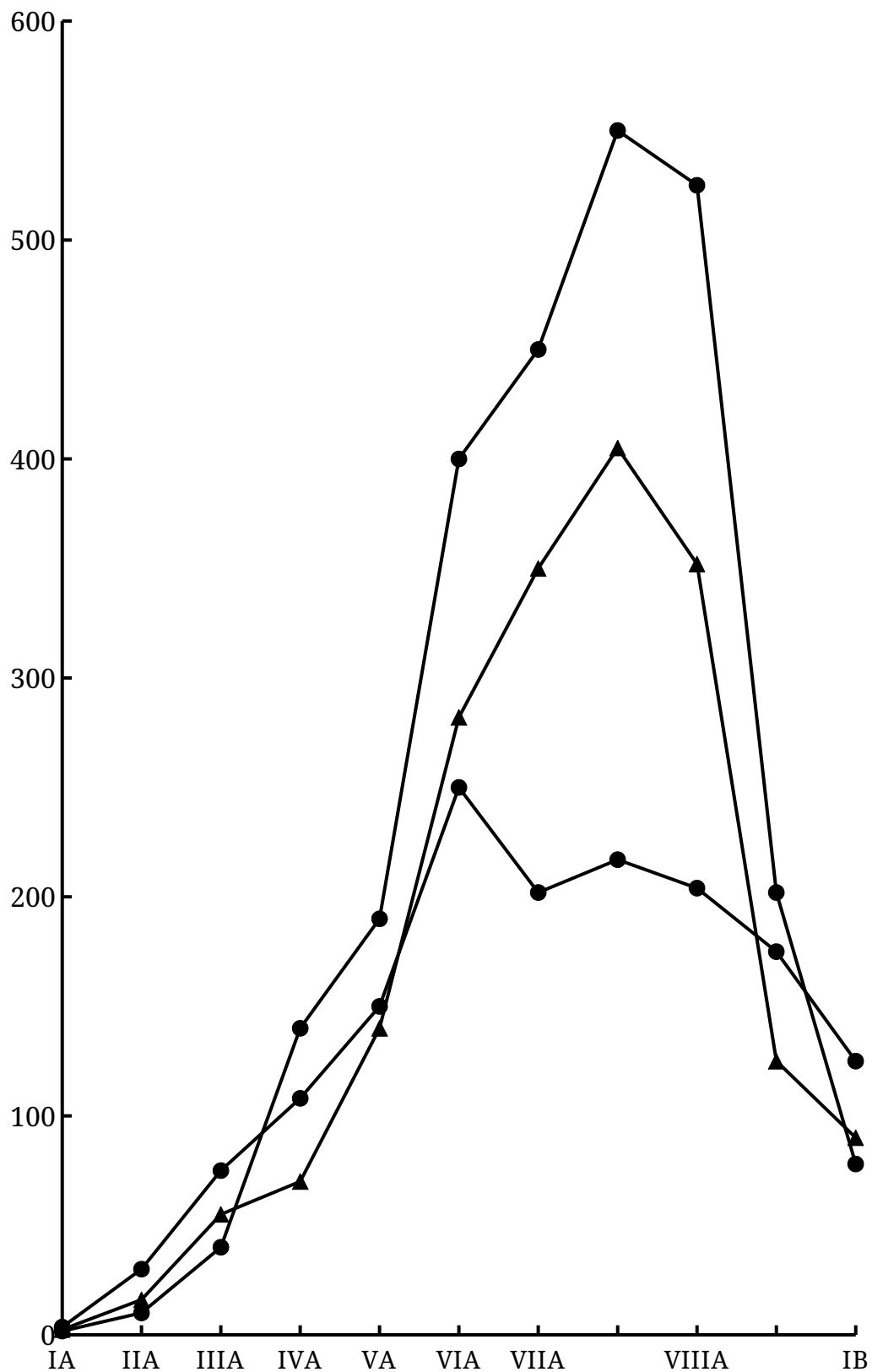


Рис. 3.2 – Изменение модуля упругости металлов трех больших периодов в зависимости от номера группы (по совокупности справочных данных)

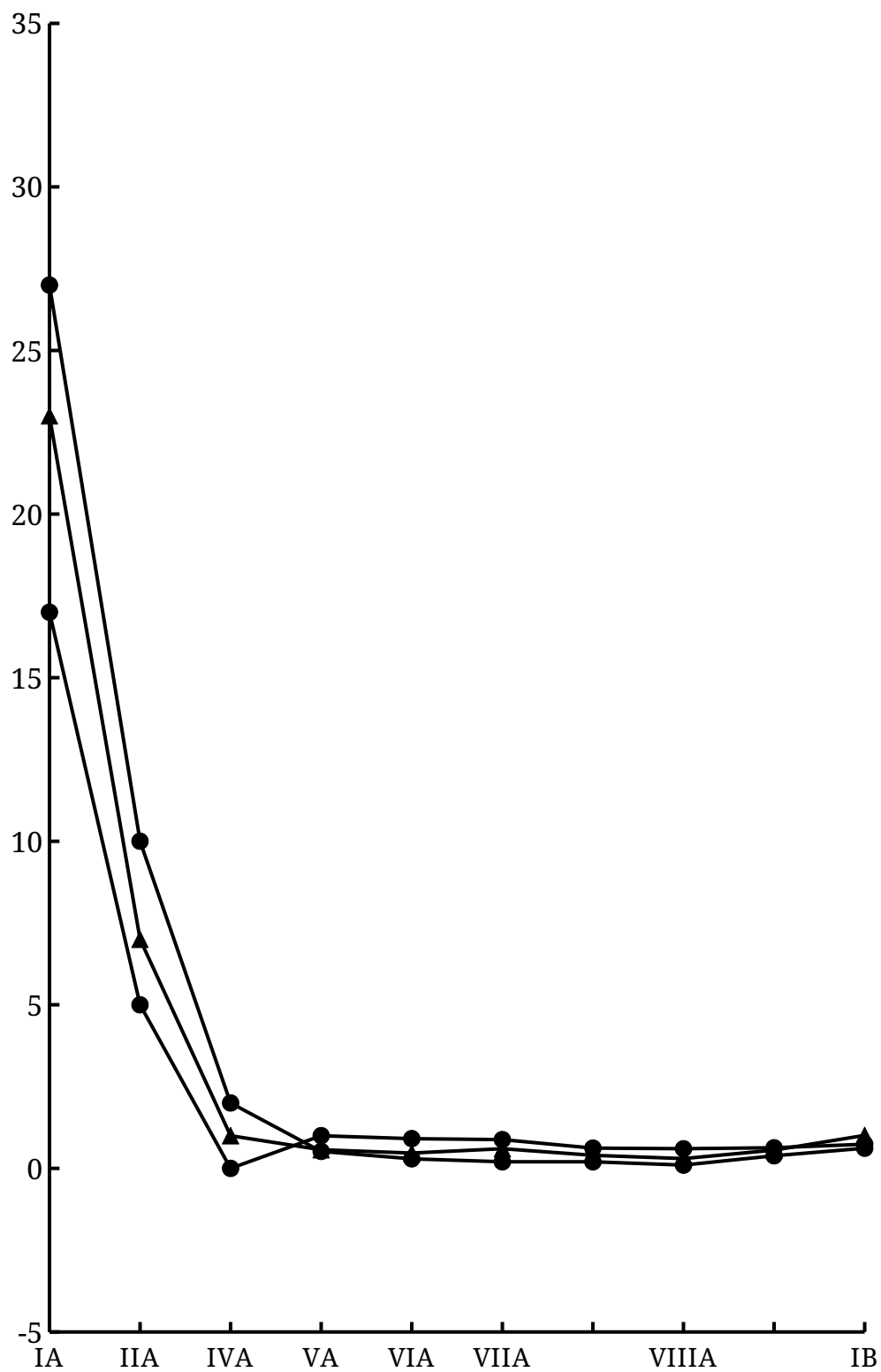


Рис. 3.3 – Изменение сжимаемости металлов трех больших периодов в зависимости от номера группы (по совокупности справочных данных)

Существование определенной доли ковалентной связи у ТМ и усиление ее при переходе от элементов VA к элементам VIA группы объясняет многие закономерности изменения физических, химических и механических свойств ТМ.

2. Общие особенности структуры и свойств тугоплавких металлов с ОЦК решеткой

Тугоплавкие металлы VA и VIA групп имеют близкое строение внешних $nd+(n+1)s$ электронных орбиталей, и поэтому *они имеют не только одинаковые кристаллические решетки, но и близкие параметры.*

Все они изоморфны и имеют ОЦК решетки.

Структура ОЦК является менее плотноупакованной, чем кубическая ГЦК. В ОЦК решетке нет плотноупакованных плоскостей, аналогичных плоскостям октаэдра $\{111\}$ в решетке ГЦК. Наиболее плотноупакованными являются 12 плоскостей ромбического додекаэдра $\{110\}$. В таких плоскостях имеются два плотноупакованных направления $\{111\}$, вдоль которых жесткие шары (атомы) будут соприкасаться.

Дефекты кристаллической решетки ОЦК металлов (точечные, линейные) имеют свои специфические особенности, которые в большой степени определяют поведение ТМ в процессе пластической деформации и сказываются на их свойствах.

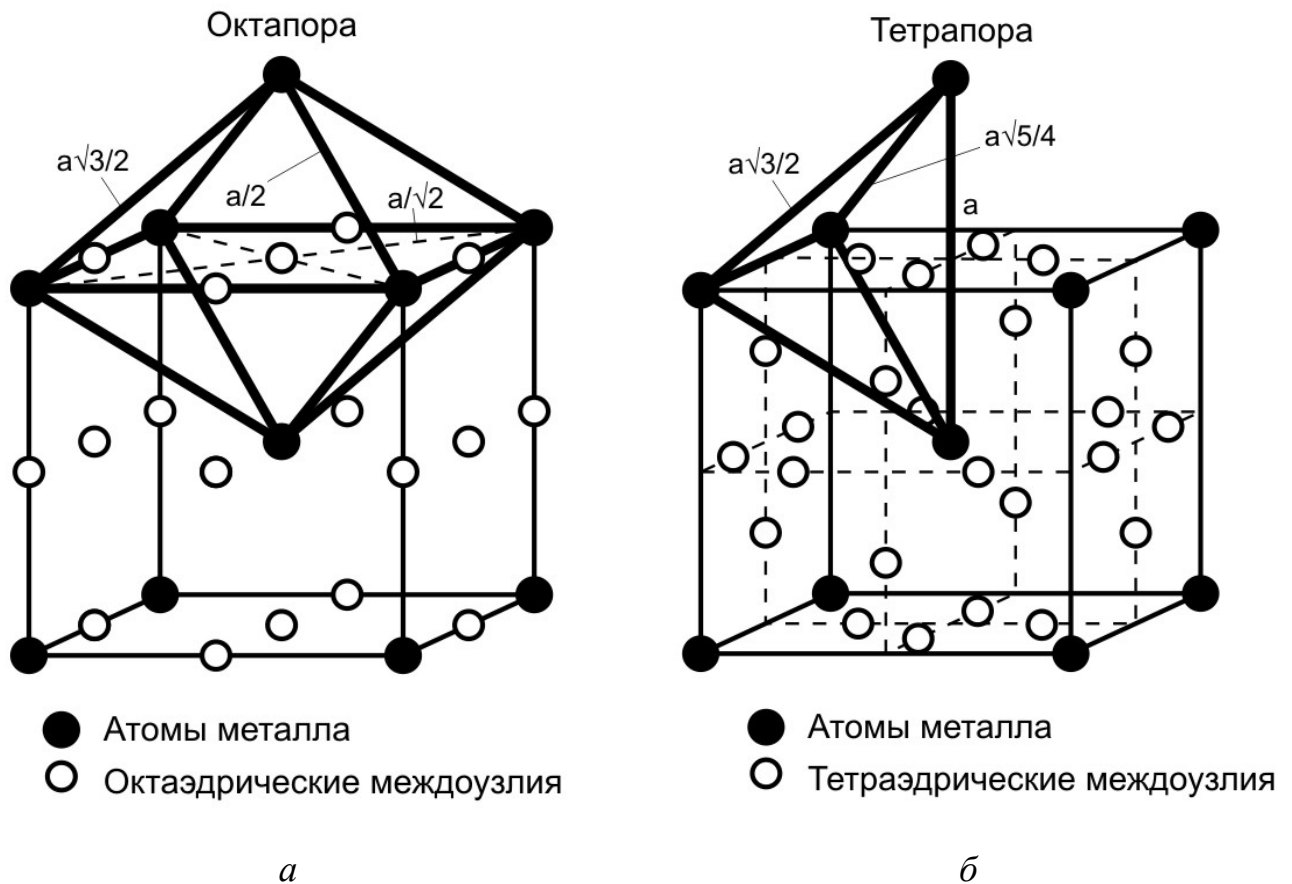


Рис. 4 – Октаэдрические и тетраэдрические пустоты в тугоплавких металлах с ОЦК-решеткой

a – октаэдрические пустоты
б – тетраэдрические пустоты

В структуре ОЦК решетки имеется два типа междуузлий (рис.4):
 октаэдрические и тетраэдрические поры (пустоты)

а) **Более мелкие октаэдрические пустоты** образуют шесть атомов (4+2): 4 – в вершинах куба; 2 – в центре соседних ячеек.

В ОЦК решетке на 1 атом приходится 3 октапоры: $R_{окт} = 0,154 R_{ат}$; 3 поры/ат.

б) **Более крупные тетраэдрические пустоты** расположены на гранях ячейки (по 4 поры на каждой грани). Они окружены 4-мя атомами: 2- в вершинах куба и 2- в центре объема соседних ячеек $R_{тетр} = 0,291 R_{ат}$; 6 поры/ат.

Особенности металлов с ОЦК решеткой.

1. *Тетраэдрические и октаэдрические поры в ОЦК решетке неравноосны, они не имеют шаровой симметрии.*

2. Несмотря на меньшую компактность ОЦК решетки, т.е. больший суммарный объем пустот по сравнению с плотноупакованной ГЦК решеткой, размер отдельных пор в ней меньше:

октаэдрическая пора в ГЦК решетке ($R_{окт}=0,412a_{ат}$) значительно больше по размерам наиболее крупной тетраэдрической поры ($R_{тетра}=0,291a_{ат}$) в ОЦК решетке.

Это является главной причиной малой предельной растворимости примесей внедрения в металлах с ОЦК решеткой.

3. Другой принципиальный вопрос – в каких порах располагаются элементы внедрения (H, N, O, C, B) в структуре ТМ, в более крупных тетрапорах ($0,291R_{ат}$) или в более мелких октапорах ($0,154R_{ат}$)? Несмотря на кажущуюся очевидность однозначного ответа на этот вопрос нет.

Дело в том, что *внедренные атомы с радиусом, превышающим размеры этих пор, вызывают неодинаковые искажения кристаллической решетки:*

- в более крупных тетрапорах атомы примеси вызывают смещение всех четырех атомов в направлении плотнейшей упаковки $\langle 111 \rangle$, что, естественно, вызывает сильные внутренние напряжения;

- в более мелких октапорах атомы примеси приводят к сдвигу в направлении ребра куба $\langle 010 \rangle$, где атомы уложены не так плотно и внутренние напряжения могут легко релаксироваться путем расширения решетки только в этом направлении.

4. *Атомы внедрения, расположенные в окта- и тетрапорах в ОЦК решетке ТМ, вызывают несимметричные искажения кристаллической решетки, т.е. возникающие вокруг этих атомов поля упругих напряжений не имеют шаровой симметрии.*

Несимметричные искажения кристаллической решетки приводит к тому, что *атомы примесей внедрения активно взаимодействуют с дислокациями всех видов в тугоплавких ОЦК металлах (включая и винтовые), образуя*

атмосферы на дислокациях (типа атмосфер Коттрелла). В плотноупакованных решетках ГЦК и ГП примеси внедрения почти не взаимодействуют с винтовыми дислокациями и не блокируют их.

В результате в ОЦК металлах возможна эффективная блокировка всех дислокаций примесями внедрения.

Отсюда резкое влияние примесей внедрения на механические свойства, которое проявляется:

- в резком упрочнении металла (повышаются: $HВ$, σ_v , $\sigma_{0,2}$);
- сильной температурной зависимости предела текучести от температуры ($\sigma_{0,2}(t)$), вплоть до $t \leq 0.2T_{пл}$, К.
- в снижении характеристик пластичности (δ , ψ) и вязкости (КС);
- в повышении склонности к хрупкому разрушению, в повышению температуры $T_{хр}$.

3. Системы скольжения в ОЦК металлах

В ОЦК металлах систем скольжения значительно больше, чем в плотноупакованных решетках: их 48; у металлов с ГЦК решеткой – 12 систем скольжения. Дислокации скользят по плоскостям: $\{101\}$, $\{112\}$ и возможно $\{123\}$:

$\{101\}\langle 11\bar{1}\rangle$ - 12 систем скольжения (6 пл x 2 напр)

$\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$ - 12 систем скольжения (12 пл x 1 напр)

$\{123\}\langle 11\bar{1}\rangle$ - 24 системы скольжения (24 пл x 1 напр)

Полные дислокации в решетке ОЦК имеют вектора Бюргенса – $\bar{V}_1 = a/2 \langle 111 \rangle$, $\bar{V}_2 = a \langle 101 \rangle$, $\bar{V}_3 = a \langle 110 \rangle$ (рис. 5). Минимальную энергию имеют дислокации с вектором Бюргенса $v_1 = a/2 \langle 111 \rangle$. Они наиболее устойчивы, и поэтому встречаются в плоскостях скольжения чаще других.

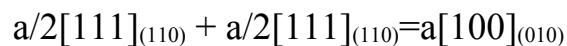
Рис.5 – Вектора Бюргерса единичных дислокаций в ОЦК-решетке

Энергия дефекта упаковки $\gamma_{уп}$ у ТМ с ОЦК решеткой очень велика. У металлов *VIА группы* она превышает 300 МДЖ/м² (против 70 МДЖ/м² у меди). В ТМ с ОЦК решеткой *легко осуществляется поперечное скольжение винтовых дислокаций*. Этому способствует большое число систем скольжения, а также малая склонность к расщеплению дислокации из-за высокой энергии дефекта упаковки.

Поэтому при пластической деформации у ТМ *легко формируется дислокационная ячеистая или полигонизованная структура*.

В тугоплавких металлах с ОЦК решеткой скользящие *дислокации при встрече могут вступать в различные реакции, результатом которых является торможение дислокаций и, как следствие, деформационное упрочнение*.

Наиболее важной дислокационной реакцией является взаимодействие двух полных дислокаций с векторами $a/2\langle 111 \rangle$, скользящих в двух пересекающихся плоскостях (110). В результате такого взаимодействия возникает неподвижная дислокация $a[100]$ (рис 6):



Поэтому *неподвижная дислокация $a[\bar{1}00]$ является эффективным препятствием для движения других дислокаций*. С практической точки

зрения важно, что такое *взаимодействие дислокаций может привести к образованию трещины.*

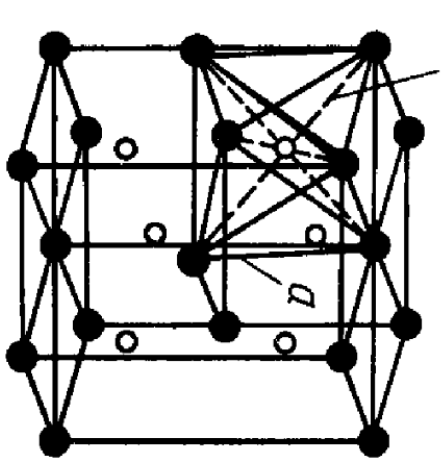
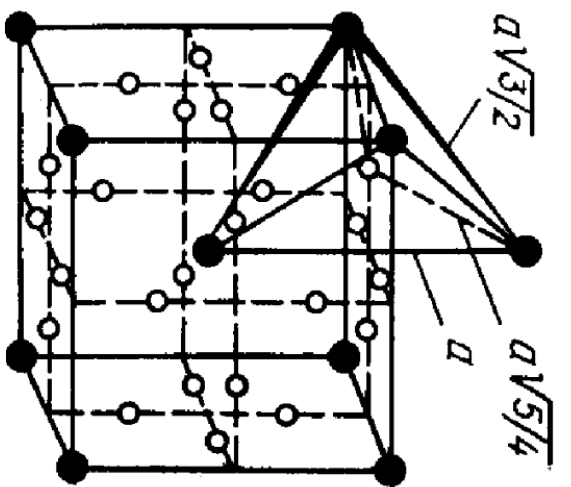
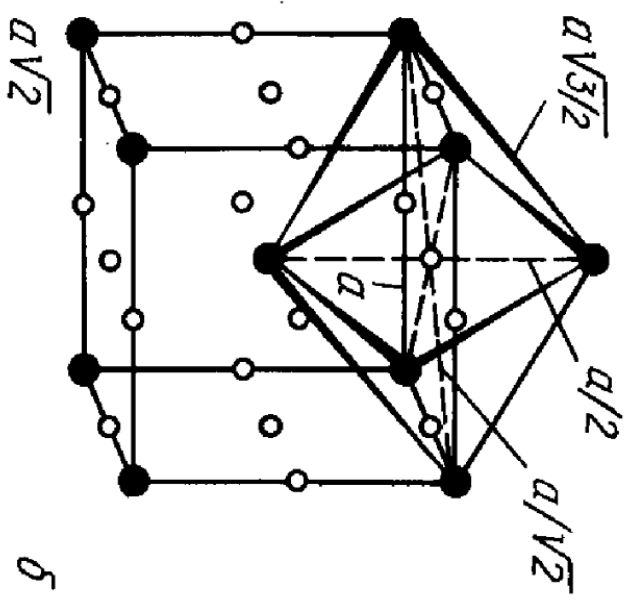
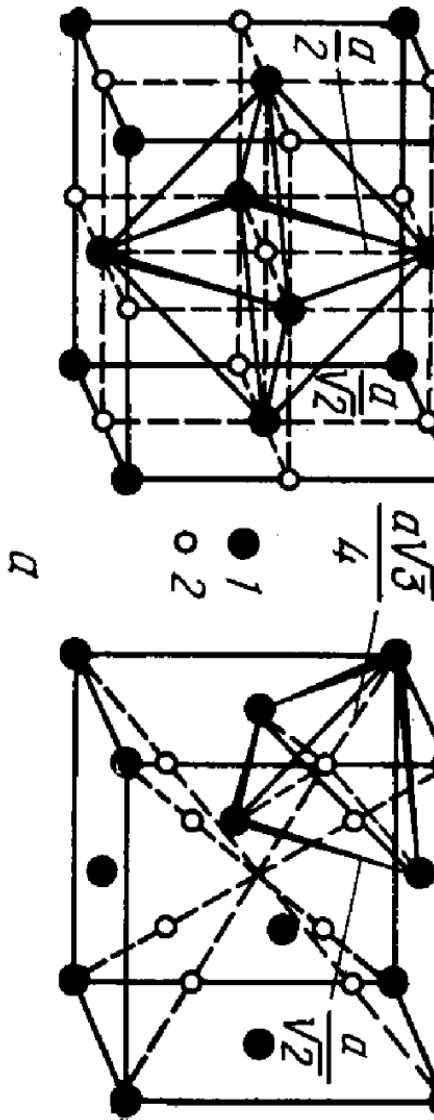
По модели, предложенной Коттреллом (рис. 7), многократное повторение данного взаимодействия между дислокациями приводит к слиянию дислокаций $a[\bar{1}00]$ в плоскости (010). *В результате дислокации $a[\bar{1}00]$ оказываются настолько сильно прижатыми друг к другу, что их экстраплоскости сливаются, и под ними образуется трещина.* Рассмотренный механизм не требует наличия барьеров в виде частиц избыточных фаз, границ зерен и субзерен и т.п.

Рис.6 – Вектора Бюргера дислокационной реакции

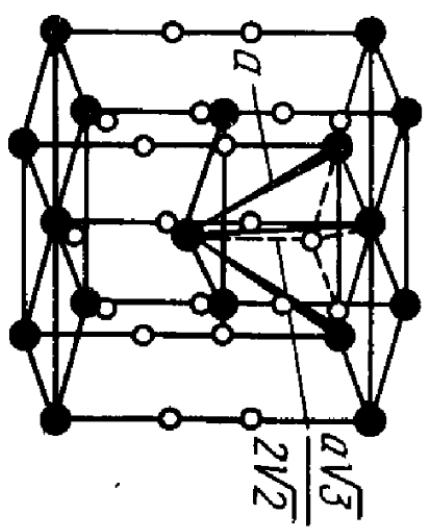
Рис.7 – Схема зарождения трещины при взаимодействии дислокаций $a/2\langle 111 \rangle$
(Коттрелл)

Вопросы для самоконтроля

1. Какие особенности строения ТМ отличают характерные физические, химические и механические свойства от других элементов ПС?
2. Какие законы физики определяют распределение электронов на орбиталях в изолированных атомах ТМ? В чем сущность принципа Паули при распределении электронов на орбиталях в изолированных атомах?
3. Какие отклонения от принципа Паули наблюдаются у ТМ VA и VIA группы?
4. Какое максимальное количество электронов находится на подоболочках s, p, d, f в изолированных атомах? Пр продемонстрируйте запись емкости энергетического уровня в изолированных атомах.
5. Какие металлы называются переходными?
6. Какие изменения претерпевают энергетические уровни электронов ТМ VA и VIA групп изолированных атомов при образовании кристаллов? Какие это уровни, сколько электронов находится на этих уровнях?
7. Чем различается электронное строение металлов VA и VIA групп? Как это сказывается на ТМ, важных для их практического использования?
8. Каковы важнейшие особенности ОЦК?
9. Какие системы скольжения имеют ТМ с ОЦК-решеткой, сколько их? Покажите вектора Бюргерса полных дислокаций в ТМ с ОЦК-решеткой?
10. К каким последствиям может привести дислокационные реакции при взаимодействии двух полных дислокаций с векторами $a/2 [111]$, скользящих в двух пересекающихся плоскостях $\{110\}$? Как это сказывается на свойствах ТМ с ОЦК-решеткой?



в



Г. ц. к. (а), о. ц. к. (б) и г. к. (в) решетки. Позиции ок-

