**ЛЕКЦИЯ 3. СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ**

**Основные понятия, термины, определения**

В строительном материаловедении под *структурой* понимается совокупность устойчивых связей тела, обеспечивающих его целостность. Такое определение является достаточно общим. Поэтому его стараются конкретизировать, например, путем введения дополнительных понятий: кристаллическая структура, стеклообразная структура, аморфно-кристаллическая структура. Часто при рассмотрении материалов употребляют термины «плотная» или «пористая» структура. Различают микро- и макроструктуру.

При изучении макроструктуры материалов часто используют термин «текстура», который уточняет наше отношение к данному материалу. Например, для уточнения характера структуры применяют термины «волокнистая», «зернистая», «чешуйчатая» текстуры.

*Текстура материала –*это преимущественно ориентированное расположение элементов, составляющих материал, характеризующих рисунок его внутренних слоев или поверхности. Текстура, в отличие от структуры, не имеет такой логической связи с составом, химическими связями и свойствами и является дополнением к более широкому понятию – «структура материала».

**Внутреннее строение матерпалов**

В зависимости от агрегатного состояния и устойчивости твердые вещества могут иметь строго упорядоченное строение – кристаллическое, или неупорядоченное, хаотическое строение – аморфное.

Природа частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и преобладающие силы взаимодействия (химические связи) определяют характер кристаллической решетки: атомный с ковалентными связями, молекулярный с ван-дер-ваальсовыми и водородными связями, ионный с ионными связями, металлический с металлическими связями.

*Атомная решетка* состоит из нейтральных атомов, связанных между собой ковалентными связями. Вещества с ковалентными связями отличаются высокой твердостью, тугоплавкостью, нерастворимостью в воде и в большинстве других растворителях. Примером атомных решеток являются  алмаз и графит. Энергия ковалентных связей составляет от 600 до 1000 кДж/моль

*Молекулярная решетка* построена их молекул (I2, Cl2, CO2 и т.д.), связанных друг с другом межмолекулярными или водородными связями. Межмолекулярные связи имеют небольшую величину энергии, не более 10кДж/моль; несколько большую величину имеют водородные связи (20-80 кДж/моль), поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют невысокую прочность, низкую температуру плавления, высокую летучесть. Такие вещества не проводят ток. К веществам с молекулярной решеткой относятся органические материалы, благородные газы, некоторые неорганические вещества.

*Ионная решетка*образуется атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности. Она характерна для соединений щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами. Ионные кристаллы могут состоять и из многоатомных ионов (например, фосфаты, сульфаты и пр.). В такой решетке каждый ион окружен определенным числом его противоионов. Например, в кристаллической решетке NаCl каждый ион натрия окружен шестью  ионами хлора, а каждый ион хлора – шестью ионами натрия. Вследствие ненаправленности и ненасыщенности ионной связи кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу, а обычное понятие молекулы здесь утрачивает свой смысл. Вещества с ионной решеткой характеризуются высокой температурой плавления, малой летучестью, высокой прочностью и значительной энергией кристаллической решетки. Эти свойства сближают ионные кристаллы с атомными. Энергия связи ионной решетки примерно равна, по некоторым источникам меньше,  энергии ковалентной решетки.

*Металлические решетки*образуют металлы. В узлах решеток находятся ионы металлов, а валентные электроны делокализованы по всему кристаллу. Такие кристаллы можно рассматривать как одну огромную молекулу с единой системой многоцентровых молекулярных орбиталей. Электроны находятся на связывающих орбиталях системы, а разрыхляющие орбитали образуют зону проводимости. Так как энергия связи связывающих и разрыхляющих орбиталей близка, электроны легко переходят в зону проводимости и перемещаются в пределах кристалла, образуя как бы электронный газ.  В табл. 3.1 в качестве примера приведены энергии связи для кристаллов с разным типом связи.

Упорядоченное расположение частиц в кристалле сохраняется  на больших расстояниях, а в случае идеально образованных кристаллов – во всем объеме материала. Такая упорядоченность строения твердых тел носит название *дальний порядок.*

##  ТАБЛИЦА 3.1. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Кристалл | Ar | CH4 | Алмаз | SiC | LiF | NaCl | Fe | Na |
| Энергия связи кДж/моль | 7,5 | 10 | 750 | 1180 | 1000 | 750 | 390 | 110 |
| Тип связи | Ван-дер-вальсовская | Ковалентная | Ионная | Металлическая |

 В телах с менее упорядоченным или хаотичным расположением частиц, что свойственно аморфным телам, имеет место лишь местная упорядоченность, которая не распространяется дальше данной совокупности частиц. В этом случае говорят, что имеет место *ближний порядок*. Хаотичность расположения частиц свидетельствует о неустойчивом агрегатном состоянии системы, способном изменяться как под действием внутренних, так и внешних факторов. Аморфные тела, например, не имеют определенной точки плавления.

Каждому агрегатному состоянию соответствует определенное соотношение между потенциальной и кинетической энергиями частиц вещества. У твердых тел потенциальная энергия частиц больше кинетической. Поэтому они занимают в теле вполне определенное положение относительно других частиц и лишь колеблются около этих положений.

В газах кинетическая энергия частиц превышает потенциальную, поэтому молекулы газов всегда находятся в состоянии хаотического движения. Силы сцепления между молекулами отсутствуют, вследствие чего газ заполняет весь предоставленный ему объем.

У жидкостей соотношение между энергиями стремится к единице, т. е. частицы связаны друг с другом, но не жестко. Поэтому жидкости обладают текучестью, но имеют при данной температуре постоянный объем. По строению жидкости напоминают аморфные твердые тела; каждая частица жидкости окружена одинаковым количеством ближайших соседних частиц, т.е. для жидкостей характерен «ближний порядок» взаимодействия частиц.

Итак, что же такое микроструктура и макроструктура? Иногда в строительном материаловедении упоминают «мезоструктуру». Обобщая имеющиеся высказывание по данному вопросу. Г.И. Горбунов справедливо, по нашему мнению, предлагает различать только*микроструктуру* и *макроструктуру*строительных материалов. Микроструктура – это структура материала, которую можно рассматривать, изучать с помощью оптических, электронных, рентгеновсих и пр. приборов; Макроструктура – это структура материала, которую можно видеть невооруженным глазом. Традиционно микроструктуру подразделяют на кристаллическую, аморфную и аморфно-кристаллическую.

 **Микроструктура**

  **Кристаллическая структура**

Изложенное выше позволяет дать следующее определение понятию «кристаллическая структура». Кристаллическая структура – это такая структура, которой свойственно упорядоченное расположение частиц в строго определенных точках пространства, которые образуют кристаллическую решетку. Эта упорядоченность позволяет экспериментально и теоретически полностью изучить структуру твердого состояния и явления, связанные с природой сил взаимодействия в кристаллических телах.

Для каждого кристалла характерна *анизотропность* и резко выраженная температура перехода в жидкое состояние. Кристаллы характеризуются внешней симметрией в расположении частиц, которая выражается наличием трех элементов симметрии: центра, оси и плоскости симметрии. *Центр симметрии –* точка, делящая пополам все соединительные между внешними поверхностями кристалла прямые линии, проведенные через нее по любому направлению.*Плоскость симметрии*делит кристалл на две части, относящиеся друг к другу, как предмет к своему зеркальному отражению. *Ось симметрии*– это такая линия, при повороте вокруг которой на определенный угол получается полное совпадение нового положения с прежним. Чем больше элементов симметрии, тем выше внешняя симметрия кристалла. Идеально симметричной фигурой является шар.

В настоящее время все многообразие кристаллических форм по сочетанию элементов симметрии (сингонии) сводится к семи типам: правильная (кубическая), тригональная, гексагональная, тетрагональная, ромбическая, моноклинная и триклинная. В таблице 3.2. приведена классификация кристаллов по сингонии.

Таблица 3.2. Классификация кристаллов по сингонии

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Сингония | Класс | Название | Соотношение ребер | Соотношение углов | Название минералов |
| Высшая | VII | Кубическая | а=в=с | α=β=γ=90о | АЛМАЗ, ГАЛИТ |
| Средняя | VI | Тетрагональная | а=в≠с | α=β=γ=90о | Апатит |
| V | Гексагональная | а=в≠с | α=β=90о; γ=120о | Циркон |
| IV | Тригональная | а=в=с | α=β=γ≠90о | Кварц |
| Низшая | III | Ромбическая | а≠в≠с | α=β=γ=90о | Муллит |
| II | Моноклинная | а≠в≠с | α=β=90о; γ≠90о | Гипс, авгит |
| I | Триклинная | а≠в≠с | α=β=γ≠90о | Полевой шпат |

Кристаллы низшей сингонии характеризуются меньшей симметрией; кристаллы  более высокой категории сингонии имеют более совершенную форму кристаллической решетки и, следовательно, являются более устойчивыми в определенных условиях существования.

Многим веществам в кристаллическом состоянии характерен *полиморфизм*, т.е. способность вещества существовать в виде нескольких кристаллических структур с различными свойствами. Полиморфизм простых веществ называется *аллотропией*.  Известны полиморфные модификации углерода (алмаз, графит), кварца (α-кварц, β-кварц), железа, вольфрама и др.

Если два разных вещества имеют одинаковую кристаллическую структуру, похожую химическую формулу и не очень сильно различаются по размеру составляющих их частиц, то они могут образовывать смешанные кристаллы. Такие вещества называют изоморфными, их способность образовывать смешанные кристаллы – изоморфизмом. Пример: сходные по составу и структуре, но разные по свойствам являются кристаллы каолинита Al2O3.2SiO2.2H2O, пирофиллита Al2O3.4SiO2.2H2O и монтмориллонита Al2O3.4SiO2.3H2O.

*Реальные кристаллы.*В свей практической деятельности мы имеем дело с реальными кристаллми, которые отличаются от идеальных нарушениями (дефектами) кристаллической решетки, образующимися в результате изменения равновесных условий роста кристаллов, захвата примесей при кристаллизации, а также под влиянием различного рода внешних воздействий.

**ристаллическая структура**

Различают следующие дефекты:

-          точечные или нульмерные – это вакансии, междуузельные атомы и пр;

-          линейные или одномерные – это дислокации (краевые, винтовые);

-          поверхностные или двумерные – это границы зерен и двойников, межфазные границы, дефекты упаковки частиц, трещины на поверхности (трещины Гриффитса);

-          объемные или трехмерные – это пустоты, включения второй фазы и пр.

*Точечные дефекты*подразделяются на энергетические, электронные и атомные.

К энергетическим дефектам относят фононы – кванты тепловых колебаний, которые заполняют кристаллы и распределяются в них соответственно условиям теплового равновесия. К этому же типу дефектов относят возбуждения решетки в результате облучения кристаллов световыми, рентгеновскими и прочими лучами.

К электронным дефектам относят наличие избыточных электронов или их недостаток.

К атомным дефектам относят нарушения в виде вакансий (дефекты по Шотки), смещений (дефекты по Френкелю), избытка или недостатка атомов, а также примеси посторонних атомов.

*Дислокациями*называют линейные дефекты, возникшие в процессе роста или пластической деформации кристалла. Различают краевые и винтовые дислокации.

Образование дислокаций в процессе роста кристаллов происходит в тех случаях, когда растущие навстречу блоки и зерна повернуты друг относительно друга. При срастании таких блоков образуются избыточные атомные плоскости – дислокации.

В процессе пластической деформации происходит не одновременный сдвиг атомов данной плоскости, а последовательное перемещение связей между атомами, лежащими по обе стороны линии скольжения. Такое перераспределение связей предопределяет движение дислокаций от одной группы атомов к другой. Количество дислокаций в твердых кристаллических телах очень велико. Число дислокаций пересекающих 1см2 площади внутри кристалла может достигать 104 –106 и более.

Наличие дислокаций значительно снижает прочность кристаллов, на несколько порядков. Дислокации влияют на электрические, оптические, магнитные и другие свойства материалов.

Вместе с тем замечено, что при определенных условиях дислокации и другие дефекты кристаллов увеличивают прочность материалов. Это происходит тогда, когда накоплено значительное количество дислокаций, которые, взаимодействуя друг с другом, мешают своему развитию и перемещению. Перемещению дислокаций препятствуют также атомы примесей, границы блоков, различные обособленные включения в решетки. Отсюда ряд исследователей делают вывод о положительном влиянии дислокаций на прочностные свойства материалов. Видимо, все таки, лучше вообще не иметь дефектов, чем иметь их в огромном количестве, которое несколько увеличивает прочность материала по сравнению с некоторой минимальной прочностью, которую имеет материал при неблагоприятном числе дефектов. Прочность бездефектного материала в сотни раз больше прочности материала с «оптимальным» количеством дефектов. Необходимо также отметить возможность локального скопления дислокаций, которые могут вызвать местные концентрации напряжений, которые способны образовать зародыши микротрещин (трещины Гриффитса).

**Аморфная структура**

Аморфная структура является одним из физических состояний твердых тел, Аморфные вещества характеризуются двумя особенностями. Во-первых, свойства таких веществ при обычных условиях не зависят от выбранного направления, т.е. они - *изотропны*. Во-вторых, при повышении температуры происходит размягчение аморфного вещества и постепенный переход его в жидкое состояние. Точное значение температуры плавления отсутствует.

Общим  для кристаллического и аморфного состояний веществ является отсутствие поступательного перемещения частиц и сохранение только их колебательного движения около положения равновесия. Различие между ними состоит в наличии геометрически правильной решетки у кристаллов и отсутствии дальнего порядка в расположении атомов у аморфных веществ.

Аморфное состояние вещества, по сравнению с кристаллическим, всегда менее устойчиво и обладает избыточным запасом внутренней энергии. В связи с этим, при определенных условиях, самопроизвольно осуществляется переход из аморфного состояние в кристаллическое.

Твердые тела в аморфном состоянии можно получить двумя путями. Первый путь – быстрое охлаждение расплавов кристаллических веществ, преимущественно ионного и ковалентного строения. Типичный представитель таких аморфных тел – силикатные стекла, битумы, смолы и пр.

Второй путь – диспергация кристаллических структур. В результате диспергации кристаллических тел образуются аморфизованные дисперсии в виде коллоидов и растворов. Разрушаясь или конденсируясь, дисперсии изменяют свое агрегатное состояние. Пересыщенные растворы, например, могут превратиться в гель и образовать полимер или кристаллизоваться.

Аморфные вещества подразделяют на витроиды (стекла), дисперсные системы и полимеры.

*Витроиды*– это твердые тела в аморфном состоянии, имеющие стекловидную структуру. Как уже отмечалось, стекла образуются в результате быстрого охлаждения, преимущественно силикатных расплавов. Быстрое охлаждение препятствует созданию упорядоченной структуры. Особенно, если молекулы громоздки, а скорость охлаждения велика.

*Дисперсные системы*– мельчайшие частицы размером 10-7-10-9 м. к ним относятся коллоиды, золи (органозоли, гидрозоли), пасты, клеи мастики краски, латексы и пр. К дисперсным аморфным системам относятся также некоторые горные породы (диатомит, опоки), имеющие общую формулу SiO2.nH2O; а также активный кремнезем, который образуется в результате разложения глин при их нагревании.

*Полимеры*– вещества, характерной особенностью которых является большой размер и большая молекулярная масса молекул. Кроме того, молекулы объединены в структурные единицы, включающих 103-105 молекул-мономеров.