

Г Л А В А XII

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 46. Кристаллические и аморфные тела

В отличие от жидкостей *твердые тела обладают упругостью формы*. Прикладывая к твердому телу внешние силы, можно изменить его форму тем сильнее, чем больше приложенные усилия. При этом, если не перейден некоторый уровень деформации, то при снятии нагрузки твердое тело принимает свою первоначальную форму. На рис. 3.41 изображена типичная для твердых тел упругая деформация сдвига. Подобная деформация в жидкости является

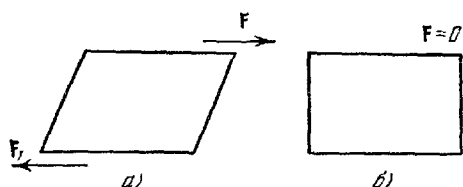


Рис. 3.41.

неупругой. Если заставить жидкость течь, то, как мы указывали в предыдущей главе, между движущимися с различной скоростью слоями жидкости появляются силы трения, препятствующие этому движению. Однако при прекращении действия сил, вызвавших движение, сдвиг

нувшиеся друг относительно друга слои жидкости в отличие от твердых тел не возвращаются в исходное положение.

Эти качественные различия жидкого и твердого состояний вещества обусловлены различием в их молекулярном строении и в характере теплового движения молекул. При нагревании твердое тело при определенных условиях переходит в жидкое состояние — плавится. Жидкость при понижении температуры затвердевает.

Поместим кусок твердого тела в пробирку и будем нагревать ее на горелке. Термомпара, опущенная в пробирку и касающаяся поверхности твердого тела, будет отмечать его температуру (рис. 3.42).

С течением времени t температура T твердого тела непрерывно растет, как это показано на рис. 3.43. По достижении некоторой, характерной для данного вещества температуры $T_{пл}$ тело начинает

плавиться, и при дальнейшем нагревании температура его остается постоянной. Все подводимое тепло при этом затрачивается на плавление твердого тела. Величина скрытой теплоты плавления $q_{пл}$ обычно в несколько раз меньше скрытой теплоты испарения. Так, для воды $q_{исп} = 2,25 \cdot 10^6$ Дж/кг при 100°C , а для льда $q_{пл} = 3,31 \cdot 10^5$ Дж/кг при 0°C .

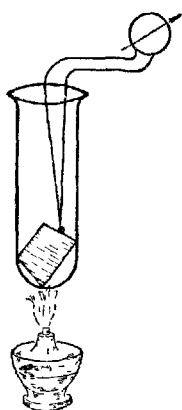


Рис. 3.42.

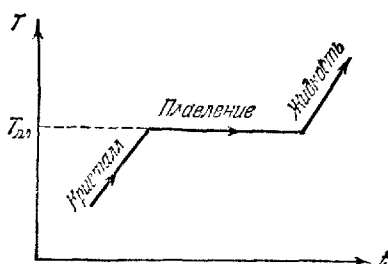


Рис. 3.43.

Температура смеси твердого тела с его расплавом остается постоянной и равной температуре плавления до тех пор, пока все твердое тело не превратится в жидкость. При дальнейшем нагревании температура жидкости начнет опять расти, как показано на рис. 3.43.

Если прекратить нагревание, жидкость начнет охлаждаться, и температура ее со временем будет падать, как это показано на рис. 3.44. По достижении температуры плавления жидкость должна начать кристаллизоваться. Практически, однако, при отсутствии затравки в чистой жидкости образование первоначальных микрокристалликов, являющихся центрами кристаллизации, затруднено и вещество, оставаясь в жидком состоянии, остынет до температуры $T < T_{пл}$.

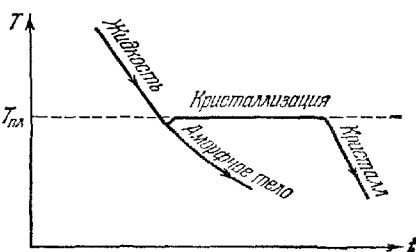


Рис. 3.44.

При достаточном переохлаждении через некоторое время в жидкости появятся центры кристаллизации, которые начнут расти. При этом выделяется скрытая теплота плавления или кристаллизации $q_{пл}$, и температура расплава поднимается вновь до $T_{пл}$. После этого на кривой охлаждения появляется такая же горизонтальная линия, как и при плавлении. Когда вся жидкость закри-

сталлизуется, скрытая теплота кристаллизации перестанет выделяться, и образовавшиеся кристаллики будут в дальнейшем остывать.

При кристаллизации металлов переохлаждение расплава не превышает нескольких долей градуса. В других случаях возможны переохлаждения расплава на градусы и десятки градусов.

Ряд веществ, как, например, стекло, могут быть переохлаждены на сотни градусов. Вязкость этих сильно переохлажденных жидкостей с падением температуры возрастает столь сильно, что перемещения атомов в них и образование центров кристаллизации становятся почти невозможными.

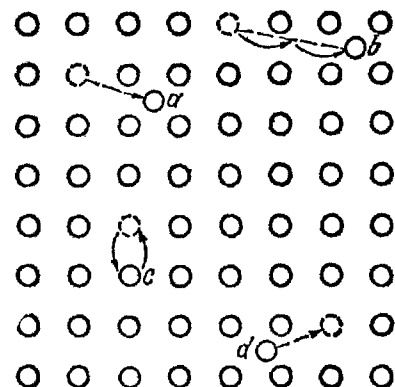


Рис. 3.45.

Такие сильно переохлажденные жидкости практически теряют текучесть и постепенно приобретают твердость и другие свойства твердого тела. Подобные тела носят название а м о р ф н ы х т в е р д ы х т е л.

Возможны случаи, когда одно и то же вещество, в зависимости от условий охлаждения, может быть получено как в кристаллическом, так и аморфном твердом состоянии. Например, стекло при очень медленном охлаждении рас-

плава может кристаллизоваться (как говорят, «зарухать»). При этом на границах мелких образовавшихся кристалликов будет происходить многократное отражение и рассеяние света, и закристаллизовавшееся стекло потеряет свое самое важное свойство — прозрачность.

И в кристаллическом и в аморфном состоянии твердого тела атомы находятся в определенных положениях равновесия. Под действием внешних сил атомы несколько смещаются из этих положений и по снятии нагрузки возвращаются в них обратно, если эти смещения не превышают определенной, характерной для данного тела величины. Этим и обусловлена упругость формы твердых тел.

При нагревании твердого тела от абсолютного нуля его атомы начинают совершать малые колебания около своих положений равновесия; энергия и амплитуда этих колебаний возрастают с температурой. Благодаря хаотичности теплового движения отдельные атомы, обладающие случайным избытком тепловой энергии, срываются со своих мест и проталкиваются между соседями (рис. 3.45). Сорванный со своего места атом попадает во временное, менее устойчивое положение равновесия (атом *a*) и после ряда ко-

лебаний перескакивает далее, в соседнее положение временного равновесия (атом *b*). В оставшуюся на месте сорванного атома «дырку» (вакансию), т. е. незаполненное положение устойчивого равновесия, может перескочить соседний атом, и тем самым формально дырка тоже будет «перемещаться» в твердом теле (атом *c*). При встрече сорванного со своего места атома и дырки возможна их взаимная рекомбинация (атом *d*).

Такое перемещение отдельных сорванных атомов и дырок обуславливает возможность самодиффузии и диффузии в твердых телах. Поскольку число таких атомов и дырок составляет лишь небольшую долю от всех атомов твердого тела, то коэффициенты

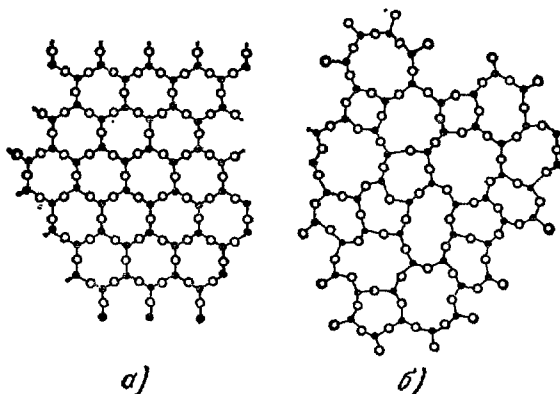


Рис. 3.46.

диффузии в твердых телах во много раз меньше, чем в жидкостях, и обычно имеют порядок 10^{-14} м²/с $\approx 10^{-9}$ м²/сут.

С ростом температуры концентрация подобных дефектов в строении твердого тела сильно возрастает, что приводит к соответствующему росту коэффициентов диффузии.

В аморфных твердых телах ближайшие соседние атомы располагаются в определенном порядке на определенных расстояниях, зависящих от строения атомов и характера возникающих между ними связей. Если рассматривать некоторый из атомов как центральный, то атомы ближайшего к нему слоя расположатся в определенном порядке по отношению к этому центральному. Атомы второго слоя будут располагаться в определенном порядке и на определенных расстояниях от атомов первого слоя, но их порядок относительно центрального атома уже несколько нарушается. Это нарушение быстро возрастает с удалением от «центра», и взаимное расположение атомов, удаленных друг от друга на 3—5 диаметров, может быть весьма различным, подчиняясь закону случая, как это схематически изображено на рис. 3.46, б.

Таким образом, в аморфных телах существует лишь ближний порядок во взаимном расположении соседних атомов. В этом отношении аморфные тела по своей структуре похожи на жидкости и отличаются от последних лишь малой подвижностью своих атомов. С ростом температуры эта подвижность возрастает и аморфное тело постепенно и непрерывно переходит в жидкое состояние. Так же как и жидкость, аморфное тело изотропно, т. е. свойства его во всех направлениях одинаковы.

В твердом кристалле атомы располагаются в определенном порядке во всем теле (рис. 3.46, а). Атом, находящийся в n -м слое от данного центрального атома, всегда находится от него на расстоянии, точно в два раза меньшем, чем атом $2n$ -го слоя.

В отличие от аморфных тел и жидкостей в кристаллах существует, как это схематически показано на рис. 3.47, дальний порядок в расположении атомов всего твердого тела. Атомы

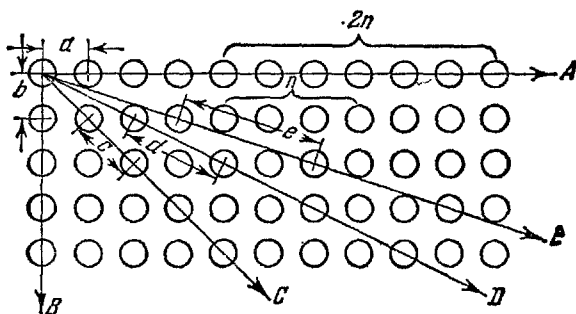


Рис. 3.47.

в этом случае располагаются в узлах правильной пространственной сетки, так называемой кристаллической решетки. Для любого направления в пространстве A, B, C, D, E, \dots , проходящего через центры атомов, расстояния между центрами двух соседних атомов (a, b, c, d, e, \dots , соответственно) остаются неизменными вдоль всей прямой (но отличаются для разных прямых!).

Как указывалось выше, с увеличением температуры возрастает число атомов, сорванных со своих нормальных положений равновесия, и число «дырок». Однако наличие подобных дефектов в отдельных местах кристаллической решетки не нарушает дальнего порядка вплоть до температуры плавления. При плавлении дальний порядок скачкообразно разрушается и в жидкости остается лишь ближний порядок расположения атомов.

Как видно из рис. 3.47, расстояние между соседними атомами в кристалле зависит от направления. В соответствии с этим и многочисленные физические свойства — упругие, механические, тепловые, электрические, магнитные, оптические и другие свойства

кристаллов будут различными по различным направлениям. В отличие от аморфных тел кристаллы анизотропны. Всем известны листочки слюды, которые легко скалываются и расщепляются в одном направлении и с трудом режутся в перпендикулярном к нему.

Анизотропия кристаллов резко проявляется и в процессе их роста. При образовании кристаллика из расплава или раствора скорости роста различных его граней отличаются в определенное число раз друг от друга. Это, в частности, обуславливает правильную форму возникающих кристалликов. На рис. 3.48 показано, как растут грани кристалла, имеющие различные скорости роста v_1 и v_2 .

На рис. 3.49 изображены одиночные кристаллы (так называемые монокристаллы) некоторых

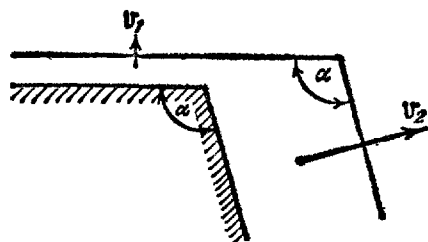


Рис. 3.48.

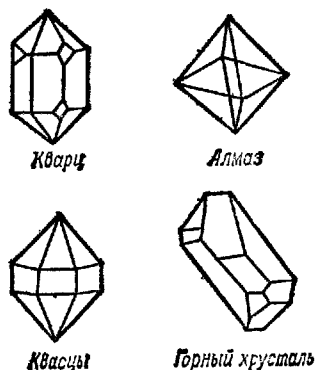


Рис. 3.49.

веществ. Монокристаллы различных веществ имеют разное число граней и разные углы между гранями и заметно различаются по внешнему виду. В зависимости от условий роста некоторые грани кристалликов могут «зарастать», так что внешний вид кристаллов одного и того же вещества может оказаться различным, и только тщательное измерение углов между соответствующими гранями сможет выявить принадлежность этих кристаллов к одному и тому же веществу и тождественность строения их кристаллической решетки.

Выращивание крупных правильных монокристаллов представляет собой трудную задачу. Ряд методов и приемов выращивания кристаллов различных веществ (широко используемых в технике) был разработан Бриджменом, Толмэном и А. В. Шубниковым.

При кристаллизации металлов обычно в расплаве возникает сразу много зародышей кристаллизации, расположенных хаотически и растущих до соприкосновения. Поэтому затвердевший металл представляет собой совокупность большого числа

сцепленных друг с другом мелких кристалликов или зерен, ориентированных различным образом (так называемое поликристаллическое тело).

Различная ориентация зерен приводит к тому, что свойства поликристаллического тела по всем направлениям в среднем одинаковы.

§ 47. Типы кристаллических решеток

Правильное расположение атомов в кристалле обуславливает их правильное очертание и другие свойства. Порядок расположения атомов в пространстве может быть различным, но не любым. Из рис. 3.50, а, б и в видно, что, например, прямоугольники, ромбы или правильные шестиугольники могут полностью покрыть плоскость без пустот, сохраняя дальний порядок взаимного расположения. В противоположность этому совокупность правильных

пятиугольников (рис. 3.50, г) не может повсюду плотно заполнить плоскость и сохранить дальний порядок, характерный для кристаллического тела.

Для кристаллических решеток характерно наличие симметрии по отношению к определенным направлениям и плоскостям. В соответствии с вышесказанным число различных возможных элементов и типов симметрии также ограничено.

Как показал А. В. Гадоллин, существует 32 различных класса симметрии кристаллов. Знаменитый рус-

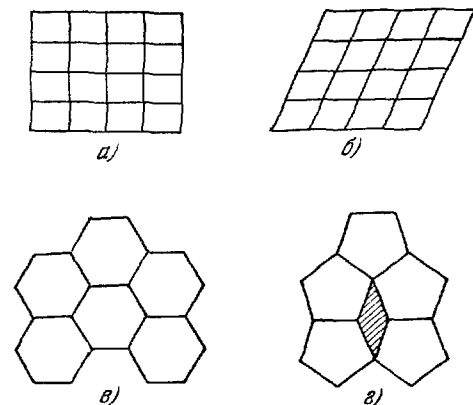


Рис. 3.50.

ский кристаллограф Е. С. Федоров установил, что эти классы в свою очередь подразделяются на 230 видов, и указал свойства каждого из последних. Последующее изучение сотен тысяч кристаллических тел, как природных, так и искусственных, позволило найти представителей каждого из этих 230 видов и подтвердило вывод Федорова. Видов, отличных от одного из 230 федоровских, обнаружено не было.

Структурными элементами кристаллической решетки могут являться отдельные атомы, группы атомов, молекул или ионов. По типу сил взаимодействия между элементами можно разделить решетки на четыре основные группы.