

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 15.05.2022 00:00:25
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668a41375d43c139e5f1e11e1b77ca843464e4851fd563089

МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий и инженерной физики

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
« 1 » 2018 г.



Материаловедение наноструктурированных материалов
Методические указания к выполнению практических работ
для студентов специальности 28.03.01

Курск 2018

УДК 51-72: 519.8: 530.1

Составители: А.М.Стороженко, И.А.Шабанова

Рецензент
Кандидат физико-математических наук,
доцент *А.Е. Кузько*

Материаловедение наноструктурированных материалов:
методические указания к выполнению практических работ для студентов
специальности 28.03.01 / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А.М.Стороженко,
И.А. Шабанова. - Курск, 2018. 19 с.

Содержат задания для практических работ по дисциплине
Материаловедение наноструктурированных материалов.

Материал предназначен для студентов направления подготовки 28.03.01
«Нанотехнологии и микросистемная техника», а также будет полезен
студентам всех других направлений подготовки, изучающих дисциплины
нанотехнологического цикла.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 1.03.18. Формат 60 x 84 1/16.
Усл. печ. л. 2,62. Уч.-изд. л. 2,37. Тираж 30 экз. Заказ 1281. Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

1. Структура кристалла. Пространственная решетка

Задание

1. Изобразите схему элементарной ячейки ОЦК и рассчитайте ее базис.

2. Какие металлы имеют кристаллическую решетку ОЦК?

При решении используйте данные таблицы 1.

3. Изобразите схему элементарной ячейки ГЦК и рассчитайте ее базис.

4. Какие металлы имеют кристаллическую решетку ГЦК?

При решении используйте данные таблицы 1.

Пояснение

Металлические материалы являются основными производственными материалами для машино- и приборостроения. Из 110 известных химических элементов (2000 г.) металлами являются более 80 элементов. По объему применения можно составить следующий ряд металлов (в порядке убывания): Fe (90%), Al (4%), Mg (1,5%), Cu (1%), Zn (1%) и остальные металлы в сумме $\approx 2,5\%$. В чистом виде в технике нашли применение алюминий и медь. Остальные металлы применяются в виде сплавов двух и более компонентов. Компонентами сплавов могут быть как металлы так и неметаллы.

Таблица 1- Типы кристаллических решеток некоторых металлов

Название, хим. символ	A_r^1 (№ в ПС ² ; атомный радиус, пм)	Кристаллические модификации ³ (параметры элемент.ячейки, пм)	Температура существования кристаллической модификации, °С
Алюминий Al	27 (13;143,1)	K12 (a=404,959)	до 660
Барий, Ba	137 (56;217,3)	K8 (a=502,5)	До 729
Бериллий, Be	9 (4;113,3)	Г12 (a=228,55; c=358,32)	До 1250
		K8 (a=255,15)	1250...1278

Ванадий, V	51 (23;132,1)	K8 (a=302,40)	до 1887
Висмут, Bi	209 (83;155)	Ромб. (a=454,95; c=1186,22)	до 271
Вольфрам, W	184 (74;137,0)	K8 (a=316,522)	до 3410
Железо, Fe	56 (26; Fe _a →124,1)	K8(a=286,645)	До 911
		K12(a=364,68)	911...1392
		K8(a=293,22)	1392...1539
Кадмий, Cd	112 (48;148,9)	Г12(a=297,94; c=561,86)	до 321
Кальций, Ca	40 (20;197,3)	K8(a=558,84)	до 300
		K8(a=448,0)	300...450
		Г12(a=397;c=649)	450...839
Кобальт, Co	59 (27;125,3)	K12(a=354,41)	до 477
		Г12 (a=250,7;c=406,9)	477...1430
Магний, Mg	24 (12;160)	Г12 (a=320,94;c=521,03)	до 651
Марганец, Mn	25 (55;124)	K8(a=891,39)	до 700
		K8(a=631,45)	700...1079
		K12(a=386,3)	1140...1079
		K8(a=308,1)	1140...1244
Медь, Cu	64 (29;127,8)	K12(a=361,47)	до 1083
Молибден, Mo	96 (42;136,2)	K8(a=314,7)	до 2617
Никель, Ni	59 (28;142,6)	K12(a=352,38)	до 1453
Ниобий, Nb	93 (41;142,9)	K8(a=329,86)	до 2450
Олово, Sn	119 (50;140,5)	Sn _a →Алмазн.(a=648,92)	до 13
		Sn _β →ОЦТ(a=583,16;c=468,43)	13-232
Свинец, Pb	207 (82;175)	K12(a=495)	до 327
Сурьма, Sb	122 (51;182)	Г12(a=336,9;c=533)	
Титан, Ti	48 (22;144,8)	Г12(a=295,11;c=468,43)	до 882
		K8(a=330,65)	882...1660
Хром, Cr	52 (24;124,9)	K8(a=288,46)	до 1850
Цинк, Zn	66 (30;133,2)	Г6(a=266,47;c=494,69)	до 419

Цирконий, Zr	91 (40;160)	Г12(a=323,21;c=514,77)	до 862
		К8(a=361,6)	862...1852
<p>Примечания:1A_r-относительная атомная масса;2ПС-периодическая система элементов Д.И.Менделеева;3-наименование и характеристика кристаллических модификаций металла; К12-кубическая гранецентрированная (число атомов на ячейку (базис) n=4; коэффициент компактности η=74%; координационное число k=12); К8-кубическая объемноцентрированная (n=2, η=68%; k=8); Ромб.-ромбоэдрическая; Г12-гексогональная плотноупакованная (n=6, η=74%; k=12; коэффициент тетрагональности c/a=1,663); Алмазн.-алмазна; ОЦТ-объемноцентрированная; Г6-гексагональная (n=6; k=6; c/a=1,663). Параметры элементарной ячейки указаны в пикометрах 1пм=10⁻¹²м.</p>			

5. Рассчитайте коэффициент самодиффузии по уравнению Аррениуса для железа при рабочей температуре 20 и 500°С. Прокомментируйте полученный результат. При решении используйте данные таблиц 3, 4. 2.1.9, 2.1.10

Таблица 2 - Дефекты кристаллического строения металлов

Наименование дефекта	Проявление дефекта
Вакансии	Реализация явления диффузии
Дислокации	Явление упрочнения
Границы зерен	Зернистость структуры влияет на прочность металла
Количественные соотношения, связанные с проявлением дефектов	
<p>Закон Фика. Количество вещества, диффундирующего через единицу площади поверхности раздела в единицу времени, прямо пропорционально градиенту концентрации</p> $m = -D(dc/dx) \quad (1)$ <p>здесь D[м²/с]-коэффициент самодиффузии.</p>	

<p>Формула Аррениуса для определения коэффициента самодиффузии</p> $D = D_0 e^{-Q/RT}, \quad (2)$ <p>D_0 [м²/с]-предэкспоненциальный множитель; Q [Дж/моль]-энергия активации; $R=8,31$ Дж/(моль*град)-универсальная газовая постоянная; T [К]-температура.</p>
<p>Плотность дислокаций ρ [см⁻²] характеризует суммарную длину дислокаций в единице объема металла</p> $\rho = 1/V.$ <p>Влияние ρ в кристаллической решётке сплавов на их прочность характеризует диаграмма И.А. Одингга [4, с.68]. Увеличения прочности металла можно добиться уменьшением плотности дислокаций менее 10^6 см⁻² (бездислокационные кристаллы) или увеличением ρ более 10^8 см⁻² (сплавы, упрочнённые легированием, термообработкой и др.)</p>
<p>Закон Холла-Петча характеризует влияние зернистости микроструктуры металла на его прочность</p> $\sigma_T = \sigma_0 + k d^{-1/2}, \quad (3)$ <p>здесь σ_T-предел текучести металла, σ_0-постоянное слагаемое, k-размерный множитель, d-размер зерна микроструктуры;</p>

Таблица 3 - Значение параметров самодиффузии для некоторых металлов

Металл (символ)	$T_{пл}$, К	D_0 , м ² /с	Q , кДж/моль
Вошльфрам (W)	3653	$5,4 \cdot 10^{-5}$	504,5
Тантал (Ta)	3273	$2,0 \cdot 10^{-4}$	460,5
Молибден (Mo)	2873	$5,0 \cdot 10^{-5}$	405,7
Хром (Cr)	2148	$2,0 \cdot 10^{-5}$	308,6
Железо (Fe)	1812	$2,0 \cdot 10^{-4}$	251,2

Примечания: $T_{пл}$ - температура плавления, D_0 - предэкспоненциальный множитель в уравнении для коэффициента диффузии (см формулу для определения коэффициента самодиффузии в табл. 2), Q - энергия активации

2 Обратная кристаллическая решетка. Решение кристаллографических задач с помощью сетки Вульфа

При работе с сеткой Вульфа придерживаются следующих правил:

1. Все работы выполняются на кальке, не допускаются никакие отметки на самой сетке (рис.1).

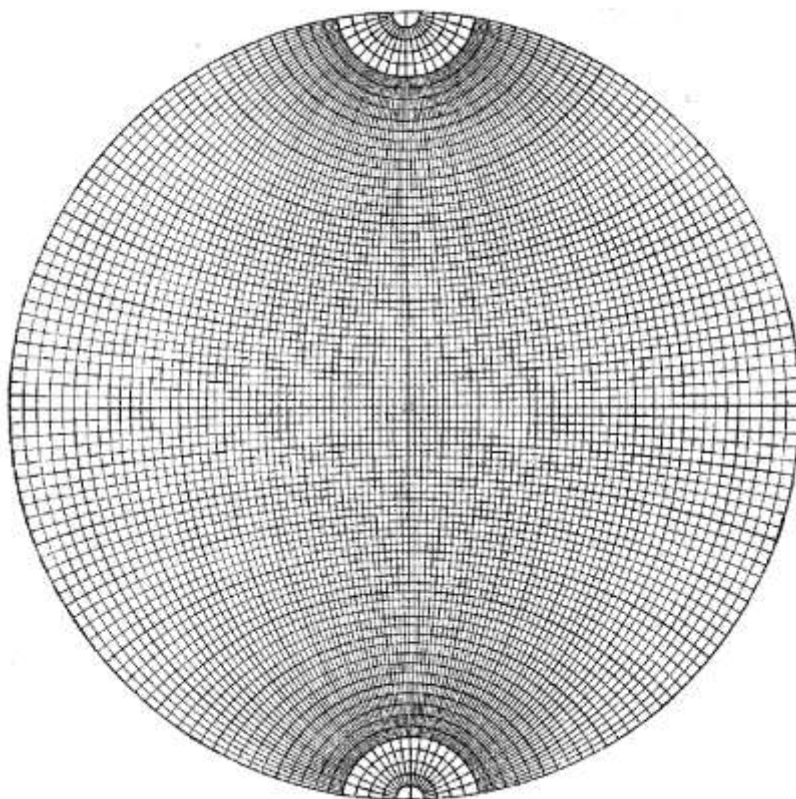


Рис. 1 - Сетка Вульфа

2. Сетку располагают так, чтобы её экватор был горизонтален. На сетку кладут кальку, крестиком отмечают центр проекции, а горизонтальной чёрточкой на правом конце экватора сетки – нулевую точку. По этим двум отметкам чертёж всегда можно привести в исходное положение (рис. 2).

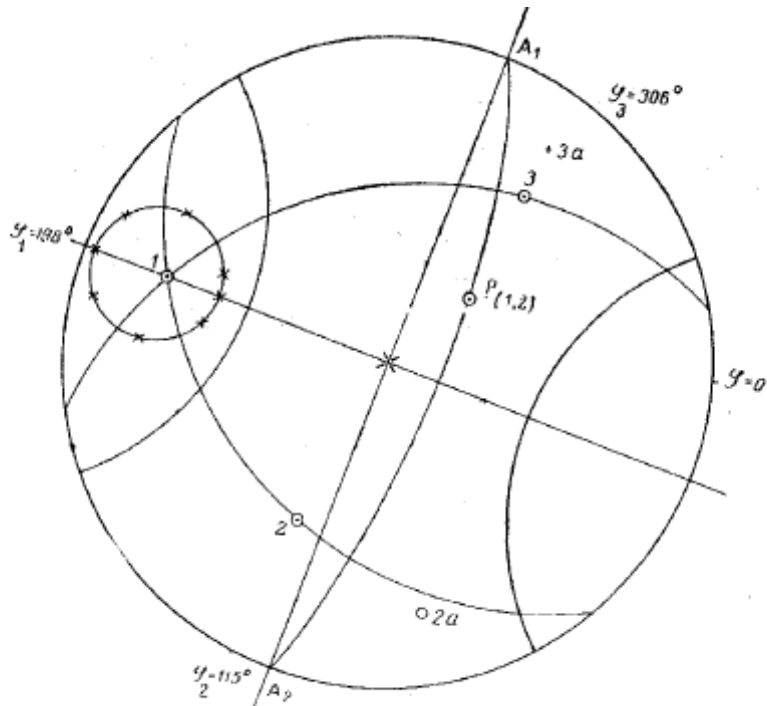


Рис. 2-Схема решения кристаллографических задач на сетке Вульфа

3. Все построения производятся путём концентрического вращения кальки. При отсчётах надо всё время следить за тем, чтобы центральная отметка, сделанная на кальке, точно совпадала с центром сетки.

4. Верхние грани принято обозначать точками, обведёнными маленькой окружностью, точки нижнего полушария – крестиками, рядом с точкой ставят цифру, например $\odot(4)$. Чем меньше будет серединная точка значка \odot , тем точнее окажется работа.

Задача 1. Построение стереографической проекции точек заданными координатами φ и ρ .

Например, пусть точки 1 и 2 заданы следующими координатами; $\varphi_1 = 198^\circ$, $\rho_1 = 73^\circ$; $\varphi_2 = 115^\circ$, $\rho_2 = 58^\circ$.

Решение: 1) накладываем кальку на сетку, отмечаем крестиком центр проекции и чёрточкой нулевой индекс для φ ;

- 2) отсчитываем заданные углы $\varphi_1 = 198^\circ$ и $\varphi_2 = 115^\circ$ от нулевого индекса ($\varphi_0 = 0$) по основному кругу проекций по часовой стрелке и делаем вспомогательные отметки на основном круге
- 3) поворачиваем кальку так, чтобы одна из найденных вспомогательных отметок $\varphi_1 = 198^\circ$ попала на конец ближайшего диаметра сетки (при вращении необходимо следить, чтобы центр кальки совпадал с центром сетки);
- 4) по данному диаметру отсчитываем $\rho = 73^\circ$, ведя отсчёт от центра сетки ($\rho = 0$) и отмечаем найденную точку небольшим кружком и цифрой.
- 5) повторяя операции 3 и 4, наносим точку с координатами
- 5) повторяя операции 3 и 4, наносим точку с координатами $\varphi_2 = 115^\circ$ и $\rho_2 = 58^\circ$. Для точек нижней полусферы полярные расстояния превышают 90° . Такие ρ отсчитываются от центра круга до круга проекций и далее назад от круга проекций к центру. Получающиеся при этом проекции отмечаются крестиком

В таблице 4 представлены варианты контрольных заданий.

Таблица 4 - Варианты контрольных заданий

Вариант	Координаты в градусах							
	φ_1	ρ_1	φ_2	ρ_2	φ_3	ρ_3	φ_4	ρ_4
1.	212	64	108	18	348	82	22	124
2.	224	56	160	52	280	38	24	136
3.	236	77	146	48	337	74	27	128
4.	207	69	112	56	302	37	28	137
5.	172	81	84	55	309	48	31	108
6.	168	78	71	49	317	52	33	162

3 Плотнейшие шаровые упаковки, проекции ячеек, тип решетки

Принцип плотной упаковки атомов

Атомы и ионы большинства химических элементов обладают сферической симметрией. Если атомы представить в виде малых твердых несжимаемых шаров, между которыми действуют силы взаимного притяжения и отталкивания, то особенности строения большинства кристаллов можно условно рассматривать как пространственную упаковку таких шаров. Шары укладываются так, чтобы упаковка обладала наибольшей симметрией и компактностью. Это условие выполняется, если каждый шар соприкасается с шестью шарами. При этом в плоском слое каждый шар окружен шестью треугольными лунками (пустотами), а каждая из лунок – тремя шарами (рис. 3). Обозначим шары буквами А, а пустоты – буквами В и С.

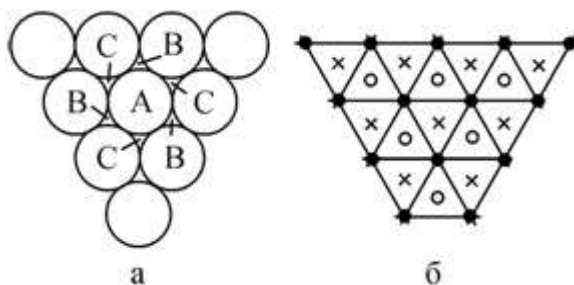


Рис. 3- Плотная упаковка шаров: а – плоский слой шаров одинакового радиуса; б – тот же слой, представленный в виде сетки, узлами которой являются центры треугольных пустот, образуемых шарами А

Каждая из пустот типа В и С окружена тремя шарами, следовательно, каждому из этих трех шаров она принадлежит на одну треть. Значит, на каждый шар приходится $\frac{1}{3} \cdot 6 = 2$ пустоты. Если укладывать следующий слой шаров, то их можно располагать так, чтобы каждый шар следующего слоя лег бы в лунку, образованную тремя соседними шарами. Поскольку треугольных пустот в два раза больше, чем шаров, то следующий слой можно расположить

двумя способами: либо в углублениях В, либо С. Такая ситуация возникает при укладке каждого следующего слоя, следовательно, существует бесконечное число возможностей упаковывать шары, причем каждой из них должна соответствовать одна и та же плотность заполнения пространства шарами, равная 74,05 %.

Однако среди большого числа реальных кристаллических структур число таких упаковок ограничено. Чаще всего встречаются *плотнейшая гексагональная* (рис. 4) и *плотнейшая кубическая* (рис. 5) упаковки. В гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре слой В повернут на 60° относительно слоя А. Последовательность укладки в этой структуре *АВАВАВ...* или *АСАСАС...* В кубической упаковке слои располагаются перпендикулярно направлению $[111]$ в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке и чередование слоев имеет вид *АВСАВСАВС...*

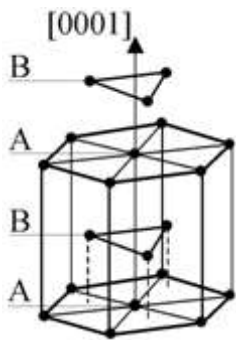


Рис.4 -Гексагональная плотнейшая упаковка¹

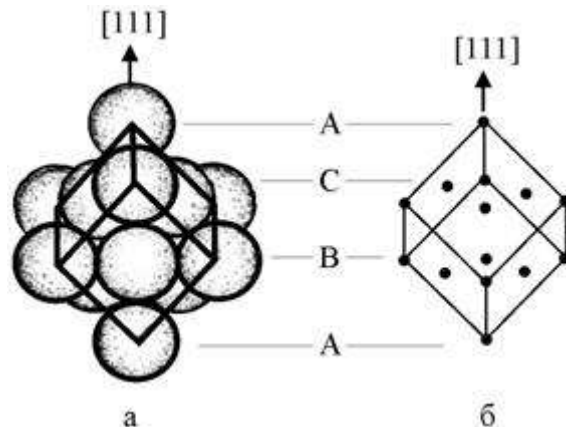


Рис.5- Кубическая плотная упаковка:
а – упаковка шаров в ГЦК структуре;
б – кубическая гранецентрированная элементарная ячейка

Для использования принципа плотной упаковки в качестве модели структуры кристаллов необходимо учитывать число и вид пустот, окружающих каждый атом. В плоском слое на шар приходится две треугольные пустоты, в пространстве каждый шар окружают пустоты двух

сортов: тетраэдрические и октаэдрические.

Если треугольную пустоту плоского слоя прикрыть сверху третьим шаром, то пустота в обоих слоях оказывается окружена четырьмя шарами, центры которых образуют правильный тетраэдр. Такая пустота называется *тетраэдрической* (рис. 6 а). Если же треугольная пустота второго слоя шаров находится над пустотой первого слоя, тогда возникающая при этом пустота окружена шестью шарами, располагающимися по вершинам октаэдра. Соответственно пустоту называют *октаэдрической* (рис. 6б).

Число тетраэдрических пустот в плотнейшей упаковке в два раза больше числа октаэдрических. Докажем это утверждение. Каждая октаэдрическая пустота окружена в пространстве шестью атомами, а каждый атом окружен шестью октаэдрическими пустотами. Таким образом, каждая такая пустота принадлежит данному атому на $\frac{1}{6}$ и, следовательно, на каждый атом приходится $6 \cdot \frac{1}{6} = 1$ октаэдрическая пустота. С другой стороны, каждый атом одновременно окружен восемью тетраэдрическими пустотами, а каждая из них окружена четырьмя атомами. Следовательно, на каждый атом приходится $8 \cdot \frac{1}{4} = 2$ тетраэдрические пустоты.

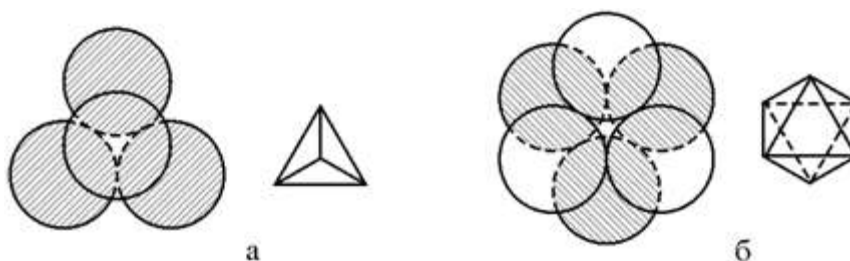


Рис.6-Пустоты в плотной упаковке шаров:

а – тетраэдрическая; б – октаэдрическая пустоты (шары нижнего слоя заштрихованы)

Доля пространства, занимаемого атомами элементарной ячейки от

объема ячейки называется *коэффициентом упаковки* $\eta = \frac{V_{\text{ат}} \cdot n_{\text{ат}}}{V_{\text{яч}}}$ [%], где $V_{\text{ат}}$ – объем, занимаемый атомом, $n_{\text{ат}}$ – количество атомов, приходящихся на элементарную ячейку, $V_{\text{яч}}$ – объем элементарной ячейки.

Важной характеристикой кристаллической структуры является *координационное число* n , которое равно числу ближайших соседей, окружающих данный атом. Например, в кубической и гексагональной плотных упаковках $n=12$, а коэффициент упаковки $\eta=74,04\%$. В кубической объемноцентрированной структуре $n=8$, $\eta=68,1\%$.

В модели плотноупакованной структуры существует возможность размещения между основными атомами атомов меньшего размера так, чтобы они касались окружающих атомов. Если принять радиус основного шара за единицу, то радиусы шаров, которые можно разместить в тетраэдрических и октаэдрических пустотах составляют соответственно 0,22 и 0,41.

Принцип плотной упаковки атомов играет важную роль в определении типа кристаллических структур различных классов веществ. Этот принцип определяет конфигурацию частиц в тех случаях, когда между ними действуют *ненасыщенные* и *ненаправленные* связи. В этих случаях энергетически более выгодны структуры с возможно большими координационными числами. С точки зрения плотнейшей упаковки, например, особенно просто описываются структуры оксидов сульфидов и галогенидов, основу плотнейшей упаковки в которых составляют крупные анионы кислорода, серы и галогенов. Катионы, входящие в кристалл, распределяются в пустотах плотнейшей упаковки по определенному симметричному узору.

4 Дифракция рентгеновских лучей. Уравнение Брэгга - Вульфа. Индексы узловых сеток. Межплоскостные расстояния.

Дифракцией рентгеновских лучей называют явление рассеяния этих лучей при помощи кристаллов или молекул газов и жидкостей, при котором появляются вторичные отклоненные пучки, имеющие равные с первоначальным длины волн.

Вторичные пучки возникают в результате взаимодействия рентгеновских лучей с электронами среды. Строение рассеивающего объекта определяет направления и интенсивности полученных пучков. Пучки, полученные в результате дифракции, являются частью всего рентгеновского излучения, которое рассеяло вещество.

Впервые дифракцию рентгеновских лучей наблюдали в 1913 г. Лауэр, Фридрих и Книппинг. Они рассматривали дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах. В кристаллах выполняется условие, при котором период дифракционной решетки больше длины рентгеновского излучения. Дифракция рентгеновских лучей от кристаллов используется для изучения состава спектра рентгеновского излучения (рентгеновская спектроскопия) и при исследовании кристаллических структур (рентгеноструктурный анализ).

Находя направления максимумов, которые получаются при дифракции рассматриваемого рентгеновского излучения от кристаллов, структура которых известна, находят длины волн. Проще всего для нахождения длин волн использовать кристаллы кубической системы. Межплоскостные расстояния при этом находят из плотности и относительной молекулярной массы кристалла.

Ю.В. Вульф, У.Г. Брэгг и У.Л. Брэгг показали, что расчет картины дифракции от кристаллической решетки можно реализовать следующим способом. Провести через узлы кристаллической решетки параллельные равноотстоящие плоскости (их еще называют атомными слоями). Если

падающая на кристалл волна является плоской, то огибающая вторичных волн, порождаемых атомами в атомном слое, является плоскостью. Результирующее действие атомов, которые находятся в одном слое — это плоская волна. Она отразилась от поверхности, которая усеяна атомами, в соответствии с законом отражения.

Плоские вторичные волны, отражающиеся от разных атомных слоев, будут когерентными и способны интерферировать, как волны, которые посылали бы в данном направлении щели дифракционной решетки. Вторичные волны будут практически полностью гасить друг друга во всех направлениях, кроме тех, для которых разность хода соседних волн кратна длине волны (λ). Направления, в которых возникают максимумы дифракции, определяет формула Вульфа – Брэгга:

$$2d\sin\theta = \pm m\lambda, m=1,2,\dots \quad (1)$$

где d – период идентичности кристалла в направлении перпендикулярном рассматриваемым слоям; θ — угол дополнительный к углу падения (угол скольжения) падающих лучей.

Атомные слои в кристалле можно провести множеством способов. Любая система слоев даст максимум дифракции, если для нее выполнено условие (1). Но следует отметить, что существенную интенсивность дают только максимумы, которые получены за счет отражений от слоев, густо заполненных атомами.

Задание 1. Узкий параллельный пучок рентгеновского излучения, имеющего одну длину волны, падает на грань кристалла. Расстояние между атомными слоями равно d . Какова длина волны излучения, если под углом θ к плоскости грани наблюдают дифракционный максимум первого порядка (рис. 7) ?

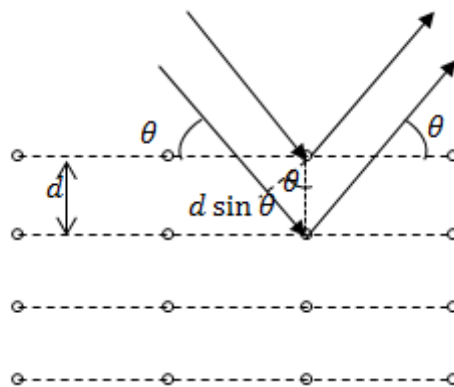


Рис. 7

Задание 2. Узкий пучок рентгеновского излучения, имеющий длину волны (λ), падает под некоторым углом на естественную грань кристалла NaCl, его молярная масса равна μ , плотность ρ . Каков угол скольжения, если при зеркальном отражении от данной грани наблюдают максимум второго порядка?

5 Нанодисперсные магнитные жидкости

Задание 1. Методы измерения магнитных параметров микро-нанодисперсных систем.

1.1 Привести описание магнитогранулометрического метода.

1.2 Рассчитать значения «максимального» и «минимального» магнитного момента, а также соответствующих значений диаметра наночастицы магнетита по начальному и конечному участкам кривых намагничивания (рис. 8-11):

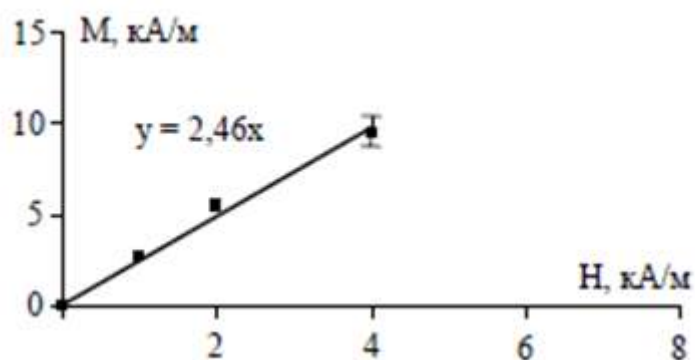


Рис.8-Начальный участок кривой намагничивания для образца МЖ5

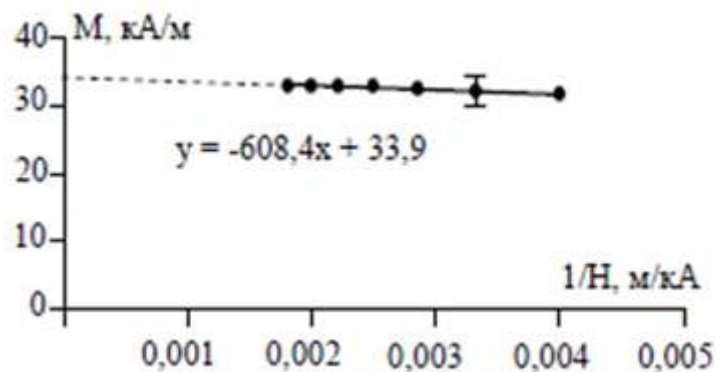


Рис.9-Конечный участок кривой намагничивания для образца МЖ5

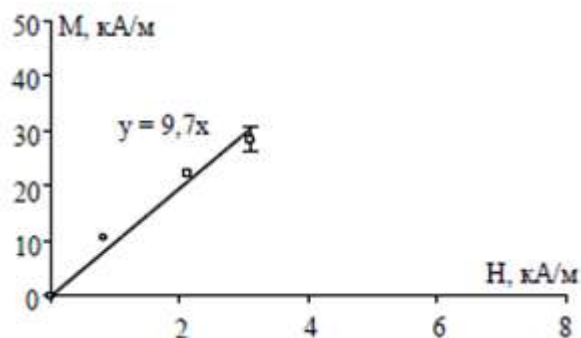


Рис.10-Начальный участок кривой намагничивания для образца MF-3

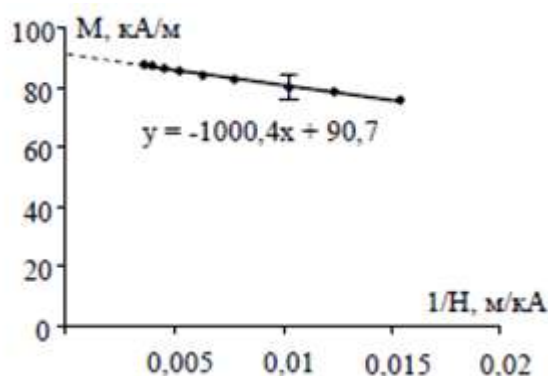


Рис.11-Конечный участок кривой намагничивания для образца MF-3

Литература

1. Буланов, В. А. Решение кристаллографических задач с помощью стереографических проекций : учеб. пособие / В. А. Буланов, М. А. Юденко. – Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 2006. – 175 с.
2. Елисеев, Андрей Анатольевич. Функциональные наноматериалы [Текст] : учебное пособие / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 452 с.
3. Наноинженерия химических компонентов систем очистки и регенерации воздуха [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н. Ф. Гладышев [и др.] ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет». – Тамбов : Издательство ФГБОУ ВПО

«ТГТУ», 2015. – 116 с. // Режим доступа – <http://biblioclub.ru/>

4. Материаловедение и технология конструкционных материалов [Текст] : учебник / под ред. В. Б. Арзамасова, А. А. Черепахина. – 3-е изд., стер. – М.: «Академия», 2011. – 448 с.