

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Курсовая работа

**Теоретическое определение твёрдости кристалла.
Возможно ли это?**

Научный руководитель:

Доктор химических наук,
профессор Еремин Н.Н.

Выполнила студентка 1 курса
112 группы Цховребова А.Р.

Москва 2015

Оглавление

Введение.....	
I. История изучения твёрдости кристаллов.....	
1) Методы изучения.....	
2) Связь твёрдости с природой вещества.....	
3) Шкала Мооса.....	
4) Модификация шкалы Мооса.....	
II. Современные методы определения твёрдости.....	
1) Современный метод исследования твёрдости кристаллических структур USPEX.....	
III. Расчет и формулы.....	
IV. Вывод.....	
Литература.....	

Введение

Строгая количественная оценка одного из наиболее характерных и практически важных свойств твердых веществ - твердость остается до сих пор и одной из неясных современной физике и химии твердого тела. Напомним, что под этим термином понимают способность материала оказывать сопротивление упругому и пластическому деформированию или разрушению.

В данной курсовой работе мы рассмотрим эволюцию методов определения твёрдости. Как известно, есть два способа определения – практический и теоретический. Мы проверим один из современных Теоретических методов и проведём практическую проверку, чтобы ответить на вопрос, возможно ли определить твёрдость кристалла теоретически.

I. История изучения твёрдости минералов

Методы изучения

Твёрдость минералов и минеральных агрегатов стала известна человеку еще в самом начале развития человеческого общества. Когда пришлось выбирать материал для оружия, человек научился достаточно хорошо разбираться в твёрдости и прочности пород. По сути твёрдость минералов является тем замечательным свойством, которое когда-то помогало нашим предкам выживать и спасаться от хищников, а сейчас открыло путь на широкую дорогу преобразователя природы.

Многие тысячелетия спустя при обработке и шлифовке цветных камней, люди научились оценивать твёрдость минералов и различать сходные самоцветы путём царапания одного другим. Ученик Аристотеля Теофраст в трактате «О Камнях» подробно описал применение твёрдых минералов для полировки и шлифовки драгоценных и поделочных камней. В качестве наиболее твёрдых минералов он чаще всего упоминает алмаз и рубин.. Теофраст так же отмечал, что некоторые камни легко раскалываются и мало пригодны для изготовления инструментов.

Алмаз



В
века
стал

Рубин



средние
метод
царапания
очень

распространенным для испытания твёрдости минералов. Особенно он развивается в Малой и Средней Азии, где процветает торговля самоцветами и драгоценными камнями. Появились первые шкалы твердости.

В 1690 Х.Гюйгенс в своем «Трактате о свете» на основе молекулярного строения кристаллов, установил, что твёрдость последних заметно изменяется с направлением царапания.

В 1722 Р.Реомюр предложил новый способ определения твёрдости, используя метод вдавливания ребер.

В 1729 П. ван Мушенброк измерял твёрдость числом ударов шара по рукояти специального ножа. Число ударов, деленное на удельный вес материала принималось за меру его твёрдости.

М.В.Ломоносов уделял больше внимание теории твёрдости и считал её важным свойством, отмечая ее наряду с ковкостью, упругостью и т.д. В трактате «О слоях земных» отмечает большую твёрдость у алмаза и рубина, предлагает в качестве эталона брать стекло и вводит новый способ измерения твёрдости. Этот способ является прообразом современных методов, в которых изучаемый предмет подвергался шлифованию на «точиле».

Первую довольно подробную шкалу твёрдости предложил шведский ученый Квист в 1768г. Попытку унифицировать и упорядочить эту шкалу сделал известный минералог Л.Н. Панснер. Он определил твёрдость около 400 минеральных видов и разновидностей. И наконец в 1812 Ф. Моос предложил детальную и несомненно более удачную десятибалльную шкалу от талька до алмаза. Особенно широкое распространение шкала твёрдости получила после выхода книги Ф. Мооса «Основания минералогии». Там автор приводит описание методики определения твёрдости. Он же предложил в качестве эталонов шкалы ноготь, железную иглу и стекло.

Таким образом, в начале XX века стало ясно, что шкала твёрдости Мооса сильно вошла у науку как рациональный набор ступеней с последовательной повышающейся твёрдостью. Метод определения твёрдости путём царапания эталонов шкалы стал именоваться специальным минералогическим методом.

Связь твёрдости с природой вещества

Первые попытки объяснить различие в твёрдости разных веществ возникли уже в древней Греции, основоположниками были Демокрит и Эпикур. Они связывали свойства тел с разной формой атомов и различными способами «сцепливания» их друг с другом. Так, например, большая твёрдость или плотность тел объяснялась крючковатой формой атомов, связанных между собой подобно веткам. И только в XVII – XVIII вв. появляются иные концепции, в которых механические и прочие свойства тел объясняются уже не своеобразием форм атомов, а силами взаимодействия между сферическими молекулами. Эти взгляды были чётко высказаны в работах М.В. Ломоносова и Р.И. Бошковича. В «Курсе физической химии» М.В. Ломоносов пишет: «От различного сцепления частичек прежде всего происходят тела твёрдые и жидкие», а в другой работе указывает «...твёрдые тела различаются степенью твёрдости» и «чем твёрже тело, тем прочнее связываются частицы его, и наоборот».

По Р.И. Бошковичу, атомы представляют непротяженные материальные точки, являющиеся центром сил. И свойства тел связаны именно с этими силами.

Ж.Б. Роме-Делиль строго придерживался идеи молекулярного строения кристаллов и, по его мнению, именно это единство могло объяснять замечательную правильность форм и многообразие свойств. А твёрдость он считал определенным и существенным свойством, таким же как и удельный вес и форма, и что она зависит от природы и относительных размеров элементов, связывающих молекулы между собой.

Все эти выводы о причинах твёрдости были доказаны лишь в начале XX в., когда с помощью рентгеновского анализа кристаллических веществ было доказано их атомное строение и получены все основные пространственные параметры структуры вещества в численном виде.

В течение же всего XIX в. и в первой четверти XX в. в силу неизученности внутренней структуры кристаллических тел, исследователи стремились установить связь твёрдости с их химическим составом, либо выразить их косвенно через другие свойства этих тел.

А.Кенгот (1852) заметил, что между плотностью и твёрдостью есть тесная зависимость. Сравнивая минералы, обладающие сходным химическим составом, он нашел, что более твёрдые всегда обладают меньшим атомным объемом, то

есть относительно более плотные. Этим он косвенно доказал обратную зависимость твёрдости от межатомных расстояний в минерале.

В 1868г. А. Штрауф подтвердил наблюдения Кенгота и дополнительно отметил, что для полиморфных модификаций твёрдость всегда прямо пропорциональна удельному весу минерала. А в рядах изоморфных веществ твёрдость, по Штрауфу, обратно пропорциональна удельному объему.

В 1873 г. С. Боттоне установил, что твёрдость прямо пропорциональна атомной концентрации и выразил эту зависимость уравнением:

$$H = K d/A \quad (1)$$

где K – коэффициент пропорциональности, d – плотность, а A – атомный вес, который вычисляется путём деления молекулярного веса на число атомов в соединении. С.Боттоне нашел, что минералы с совершенной спайностью не подчиняются общей закономерности. Позже это подтвердил И. Шредер ван дер Кольк (1901)

В. Пёшль (1908; 1909), изучая зависимость между твёрдостью, удельным весом и кристаллической формой минералов, пришел к выводу, что между ними существует не простое соотношение. В общем удельный вес оказывает большее влияние на твёрдость минералов, чем их симметрия. А сочетание высокой симметрии с максимальным удельным весом обуславливает, по Пёшлю, наивысшую твёрдость в ряду полиморфных модификаций.

В 1918 г. П.П. Лазарев теоретически обосновал вывод Боттоне об изменении твёрдости пропорционально атомной концентрации элементов, подчеркнув, что это подходит только для аморфных твёрдых тел.

А.Райс и Л.Циммерман (1922) первыми попытались найти зависимость между твёрдостью и химической конституцией кристаллических веществ. Они установили, что:

- 1) в ионных соединениях твёрдость в основном определяется величиной зарядов ионов и межионными расстояниями.
- 2) в органических соединениях твёрдость возрастает с увеличением остаточного сродства в молекулах.

Э.Фридрих (1926) провел исследования, принимая в качестве главных факторов, определяющие твёрдость веществ, валентность и атомный объем. Он предположил следующие уравнения:

$$F_1 = w/AV \quad (2)$$

$$F_2 = w^2/AV^{2/3} \quad (3)$$

$$F_3 = w^3/AV^{2/3} \quad (4)$$

где w – валентность и AV - атомный и молекулярный объем, выраженный через отношение удельного веса к атомному или молекулярному весу вещества. Рассчитав по формуле F_1 твёрдость 147 минералов, Э. Фридрих убедился в неприменимости её к сложным и комплексным соединениям.

Однако, Э. Фридрих сделал весьма важные выводы, полученные на основе анализа бинарных соединений:

- 1) твёрдость кристаллических тел является следствием электростатического притяжения атомов в решетке на основе закона Кулона.
- 2) атомные решетки ведут себя так, как если бы они были ионными.
- 3) комплексные соединения обладают твёрдостью значительно ниже расчетной, это вызывается ослаблением сил взаимодействия атомов.

Анализ твёрдости кристаллических веществ проводил также и В.М. Гольдшмидт и в результате пришел к выводу, что главными её факторами являются валентность ионов и межатомные расстояния. На основании этого он предложил общую формулу бинарных соединений:

$$H = a(e_A e_X / r^m) \quad (5),$$

Где a – константа, e_A и e_X – заряды аниона и катиона, r – межатомные расстояния, m – показатель степени, изменяющийся от 4-6 до 5-15. Но слишком широкие колебания показателя степени m свидетельствуют о том, что закон твёрдости полностью не раскрыт.

Шкала Мооса

Шкала Мооса – набор эталонных минералов для определения твёрдости методом царапания. В качестве эталонов выбраны 10 минералов, расположенных в порядке возрастания твёрдости. Предложил Фридрих Моос в 1811г.

Значения шкалы от 1 до 10 соответствуют 10 достаточно распространённым минералам от талька до алмаза. Предназначена для грубой сравнительной оценки твёрдости материалов по системе мягче-твёрже. Испытываемый материал либо царапает эталон и его твёрдость по шкале Мооса выше, либо царапается эталоном и его твёрдость ниже эталона. Таким образом, шкала Мооса информирует только об относительной твёрдости минералов.

Эталонный минерал	Твёрдость	Обрабатываемость	Другие минералы с аналогичной твёрдостью
Тальк	1	Царапается ногтем	Графит
Гипс	2	Царапается ногтем	Хлорит, галит
Кальцит	3	Царапается ножом	Биотит, золото, серебро
Флюорит	4	Царапается ножом	Доломит, сфалерит
Апатит	5	Царапается ножом	Гематит, лазурит
Ортоклаз	6	Царапается напильником	Опал, рутил
Кварц	7	Поддаются обработке алмазом, царапают стекло	Гранат, турмалин
Топаз	8		Берилл, шпинель
Корунд	9		—
Алмаз	10	Режет стекло	—



Модификация шкалы Мооса

Десятибалльная шкала за 150 лет выдержала испытание временем и метод царапания является в минералогии основным для определения твёрдости. И всё же бесспорно, что шкала Мооса может быть усовершенствована в отдельных её частях. Эти улучшения могут идти в двух направлениях: в виде исправления ступеней путём замены одних эталонов другими, и шкала остаётся десятибалльной, и в виде дополнения ступеней путём введения новых, промежуточных эталонов, но в этом случае она расширяется и становится более многоступенчатой.

1) Улучшение шкалы Мооса.

Наиболее ходовой частью шкалы являются 1-9 эталоны. Установлено, что шкала в этой части обладает параболической равномерностью, на основании чего оказалось возможным вычислять твёрдость большинства минералов по специальным уравнениям.

Однако, такие эталоны как гипс, кальцит, апатит, ортоклаз и кварц «выпадают» по средним значениям микротвёрдости из положения нормальной кривой. (табл.) Некоторые из величин микротвёрдости для одних эталонов вполне соответствуют их номеру по шкале, а другие, наоборот, оказываются слишком высокими. Для улучшения этой части шкалы Мооса необходимо наряду с заменой самых неудачных эталонов у остальных выбрать надлежащие плоскости для испытания, наиболее соответствующие номинальной плоскости. При замене старых эталонов, новые стоит выбирать так, чтобы коэффициент анизотропии эталона был минимальным.

Рассмотрим шкалу Мооса и твёрдость каждого минерала.

- 1) Тальк. Олицетворяет собой наинизшую твёрдость. Тальк отвечает по макро- и микротвёрдости первой ступени шкалы Мооса. Замены *не требует*.
- 2) Гипс. Резко выраженная структурная анизотропия твёрдости, поэтому происходит большой разброс величин микротвёрдости. Заменяется *галитом*.
- 3) Кальцит. Как и гипс имеет резко выраженную анизотропию твёрдости. Вместо кальцита следует предпочесть *галенит*.
- 4) Флюорит. Относительно слабая анизотропия твёрдости. Твёрдость флюорита вполне удовлетворяет четвертой ступени шкалы Мооса.

- 5) Апатит. Установлена заметная анизотропия твёрдости. Определение твёрдости путём вдавливания в данной ситуации приводит к весьма противоречивым результатам. Может быть заменен на *шеелит*.
- 6) Ортоклаз. Заменяется на *магнетит*.
- 7) Кварц. Заметно анизотропен, он лишь немного твёрже, чем это необходимо для эталона. Кварц может быть 7ым эталоном.
- 8) Топаз. Методами микровдавливания топаз слабо изучен, но по своей твёрдости на плоскости спайности(001) топаз вполне соответствует эталону номер восемь.
- 9) Корунд. Измерение микротвёрдости корунда подтверждают хорошее соответствие его местоположению в шкале Мооса. И следовательно подходит на номер 9 шкалы.

2) Расширение шкалы Мооса.

Поводом для попыток дополнения шкалы новыми эталонами явился факт неравномерности её ступеней, установленный на основе применения более чувствительных методов определения твёрдости. Особенно большой интервал обнаружился между корундом и алмазом. Этот разрыв подтверждается всеми современными методами как и экспериментальными, так и вычислительными. Последние дают значения для корунда и алмаза 9 и 15 соответственно.

Так, в 1836г. А.Брейтгаупт предложил дополнить шкалу двумя дополнительными эталонами: флогопитом, между гипсом и кальцитом, и скаполитом, между апатитом и ортоклазом. Позже с подобными идеями выступали многие учебные, среди них был Ф.Ауэрбах, который предложил вставить между ступенями 1-9 множество промежуточных веществ и таким образом из 10-балльной шкалы получил 40-балльную.

Однако стремление выровнять шкалу не встретило поддержки на практике, так как для этого не существовало тогда ни практической необходимости, ни теоретических обоснований.

Первое предложение о расширении шкалы Мооса путём заполнения пустующего интервала было сделано в 1933г. Р. Риджуэем, А. Болардом и Б. Бейли, которые на основе эмпирических методов составили 15-балльную шкалу твёрдости. Это заметно видоизменило шкалу. Однако исправления, сделанные Риджуэем, заключали ошибки в подборе ряда эталонов. Например, гранат не может быть твёрже топаза. И если отбросить все неудачные промежуточные эталоны, то останется 12-балльная шкала, в которой между корундом и алмазом находятся две последовательные ступени – карбид кремния и карбид бора.

В 1949г. Шрейнер, сопоставляя величины твёрдости эталонов и применяя формулу П.А. Ребиндера, доказал, что существующая шкала должна быть расширена до 18-балльной. Таким образом, заполнен эталонами большой интервал шкалы между корундом и алмазом и получена 15-балльная шкала твёрдости Мооса, пригодная для определения твёрдости любых кристаллических веществ методом царапания.

II. Современные методы определения твёрдости

USPEX

Одним из современных способов определения твёрдости является метод, основанный на эволюционном алгоритме USPEX* (УОСЭК, Универсальное Определение Структуры: Эволюционная Кристаллография) и на электроотрицательной модели твёрдости. В работе Ляхова и Оганова используется методология, согласно которой, используя данные о величинах электроотрицательностей входящих в кристаллическую структуру атомов, ковалентных радиусов и межатомных расстояний, для многих простых структур (алмаз, графит, рутил, коттунит, стишовит и др.) удается достичь отличного согласия предсказанных значений твердости и соответствующих экспериментальных значений.

В своей работе авторы предложили улучшенную эмпирическую модель для прогнозирования твердости материалов на основе только их кристаллической структуры. В сочетании с эволюционным алгоритмом прогнозирования структуры USPEX, предоставляется возможность систематического открытия новых твердых материалов. Результаты показывают, что алмаз является самым твердым аллотропом углерода. Также есть несколько sp^3 аллотропов углерода с очень высокими твердостями, простыми структурами, и достаточно низкими энергиями. Они могут быть синтезированы. Та же самая концепция гибридной глобальной оптимизации, как используется в данной работе для вычисления твердости, может применяться для улучшения других свойств материалов, а также в ближайшем будущем станет основой вычисления для открытия материалов.

В приложении к эволюционному пакету USPEX присутствует даже online сервис для расчета твердости кристаллической структуры, который мы использовали для проверки данного метода определения твёрдости, взяв за основу минералы шкалы Мооса.

III Расчет и формулы

В работе USPEX Ляхов и Оганов подробно объясняют формулы, их зависимость друг от друга. Метод основан на эволюционном алгоритме. Авторы взяли на рассмотрение атом Li. Введём n – число различных связей в ячейке и пометим это индексом $k = [1, \dots, n]$. Модель вычисляет электроотрицательность каждого атома, как $\chi = 0.481n_i/R_i$, где n_i и R_i – число валентных электронов и ковалентный радиус атома, соответственно. Для того, чтобы учесть зависимость электроотрицательности от окружающей среды, а отклонения фактической длины связи от R_k от суммы ковалентных радиусов, исправляют электроотрицательность атомов i и j , участвующих в связи k ,

$$\chi_i^k = 0.481 \frac{n_i}{R_i + \Delta_k/2}, \quad \chi_j^k = 0.481 \frac{n_j}{R_j + \Delta_k/2} \quad (1)$$

и одинаково распределяют $k = R_k - R_i - R_j$ (in Å) между связанными атомами. Это представляет явную зависимость электроотрицательности и твёрдости от длины связей. Координационное число, которое описывает валентность атома, включено в каждую связь и задаётся как $CN_i^k = v_i/s_i^k$, где v_i – валентность атома i (в основном не равная n_i), и s_i^k – валентность связи атома, которая может быть вычислена с помощью модели Брауна:

$$s_i^k = \frac{v_i \exp(-\Delta_k/0.37)}{\sum_{k'} \exp(-\Delta_{k'}/0.37)}$$

Здесь сумма берётся по всем связям k , в которых участвует атом i . Это определение включает в себя перенормализацию для соответствия точной сумме.

$\sum_{k'} s_i^k = v_i$. Обратите внимание на то, что CN_i^k является непрерывной функцией структуры и может принять удобные целые значения (в отличие от классических координационных чисел), которые очень удобны для глобальной оптимизации. Теперь подставим эти обобщённые формулы в оригинальные формулы для твёрдости. Средняя, удерживающая электроны, энергия связи и её индикатор ионов определены, как в исходной работе с Li и др.

$$X_k = \sqrt{\frac{\chi_i^k \chi_j^k}{CN_i^k CN_j^k}}, \quad f_k = \frac{|\chi_i^k - \chi_j^k|}{4\sqrt{\chi_i^k \chi_j^k}}, \quad (2)$$

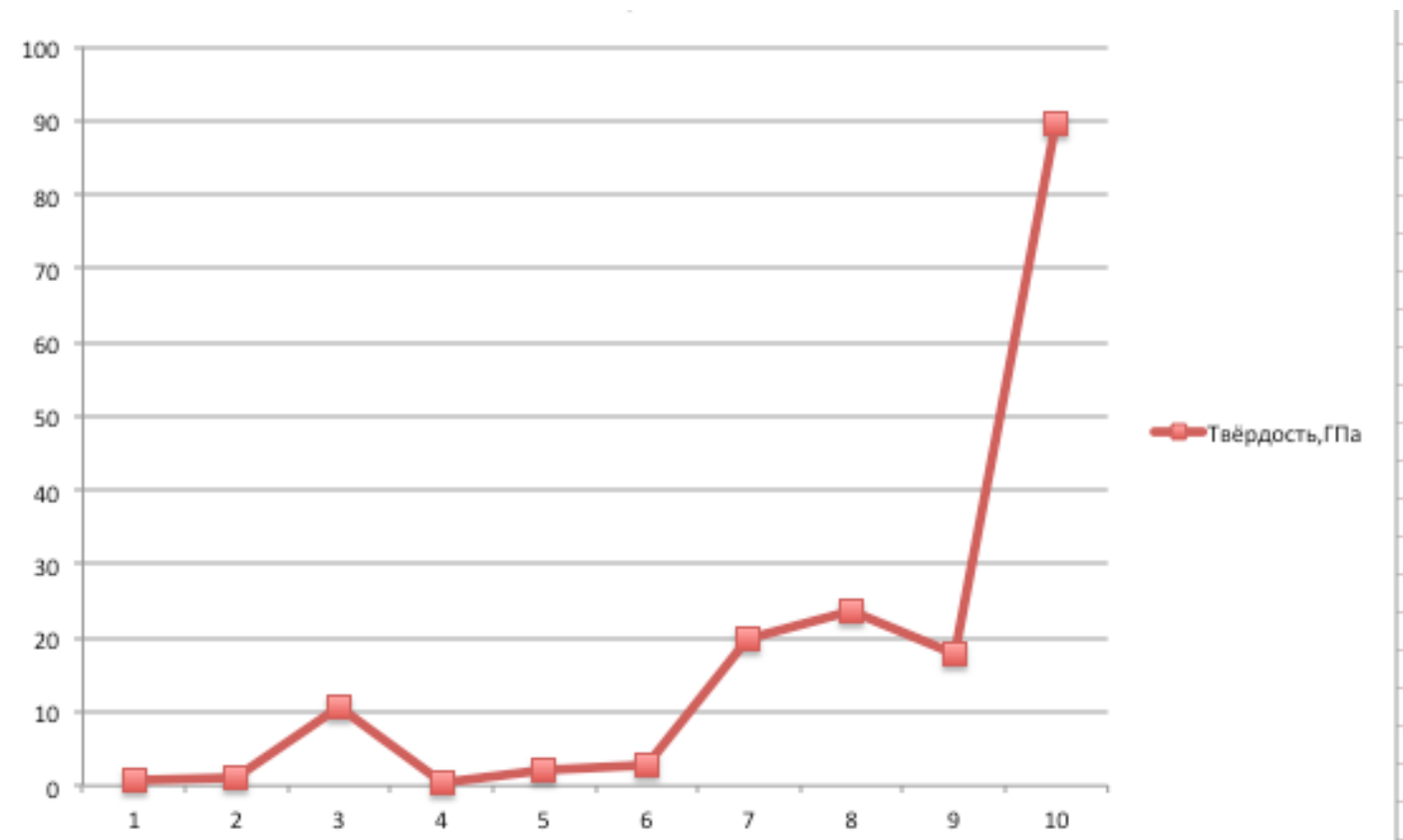
Потом их заносят в формулу для определения твёрдости по Кнупу (в ГПа):

$$H = \frac{423.8}{V} n \left(\prod_{k=1}^n N_k X_k e^{-2.7 f_k} \right)^{1/n} - 3.4, \quad (3)$$

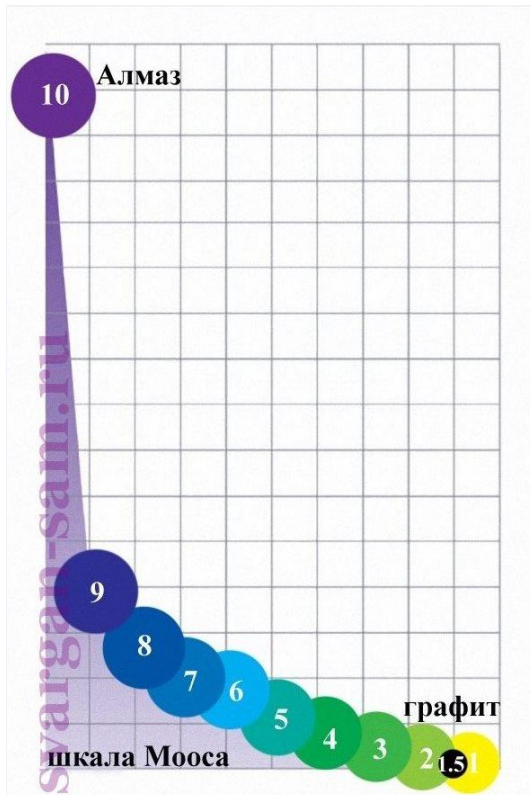
где V – объём элементарной ячейки, N_k - число связей типа k в элементарной ячейке. Коэффициенты 423.8, 2.7 и -3.4 были получены (см.4), подгонкой к экспериментальным данным для твёрдых материалов. Из уравнения (3) видно, что твёрдость (как среднее геометрическое) сильно зависит от включенных самых слабых связей.

Для того, чтобы выяснить точность и универсальность данного метода, подставим в online-сервис показания каждого из минералов шкалы Мооса. [1]

Подставив, мы получили данный график:



Из графика видно, что ожидаемой кривой, отвечающей строго определенной математической функции, близкой к кубической параболе:



не получилось. Следовательно, данная теория не подходит в качестве универсального метода определения твёрдости кристалла.

Вывод

Итак, мы провели практическую работу и выяснили, что теоретическим способом точно измерить твёрдость кристаллических структур не всегда возможно, так как твёрдость – свойство, поддающееся влиянию большого ряда факторов, которые не получается совместить в формуле из-за большого числа эмпирических упрощений. В связи с этим, пользоваться формулой, представленной в работе [14], следует с долей осторожности.

Литература

1. Поваренных А.С. , «Твёрдость минералов»,Изд-во АН УССР,1963г.
2. Reaumur R.A. F. L'art de convertir le fer forge en acier, et l'art d'adoucir le fer fondu, ou faire des ouvrages de fer fondu, aussi finis que le fer forge, Michel Burnet, Paris, 1722.
3. Musschenbroek P. (Van) Physical experimentales et geometrical de magnete, tuborum capillarum vetreorumque speculorum attraction, magnitudine terrae, cohaerentiae, corporum firmorum dissertations, Luchtman, Leiden, 1729.
4. Ломоносов М.В., Первые основания металлургии или рудных дел, СПб.,1763, Изд-во АН СССР, 1954, 397-520.
5. Pansner L., Resultate der Untersuchungen über die Härte und spezi ische Schwere der Mineralien, St. Petersburg, 1819
6. Mohs F., Versuch einer Elementar metode zur naturhistorischen Erkennung und Bestimmung der Fossilien. Graz, 1812
7. Ломоносов М.В. , Курс истинной физической химии, 1752-1754, Госполитиздат, 1950, 186-215.
8. Роме-Делиль Ж.Б., Кристаллография или описание форм, присущих всем телам минерального царства, Приложение к книге Н.Стено «О твёрдом, естественно содержащемся в твёрдом», Изд-во АН СССР, 1957, 92-143.
9. Kengott A., Ueber ein bestimmtes Verhaltniss zwischen dem Atom-gewichte, der Härte dem specifischen Gewichte isomorpher Minerale, Jahrb. Kaiserl. König. Geol. Reichsanstalt, 1852, Bd. 3, 104-116
11. Bottones. On a relation subsisting between the atomic weights, gravities. and hardness of the metallic elements, Chem. News (London), 1873,215-216
- 10.Poschl V., Die Härte der festen Körper und ihre physikalisch chemische Bedeutung, Dresden, 1909.
12. Pöschl V. Uber Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Krystallform, Härte, und Dichte. Zeits anorg. Chem. 1908, Bd. 59,102-107.
- 13.Еремин Н.Н., Урусов В.С Правила отклонения механических свойств твердых растворов от аддитивности
- 14.Lyakhov A.O., Oganov A.R. (2011) Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO₂ // Phys. Rev. B 84, 092103 DOI: 10.1103/PhysRevB.84.092103
15. <http://han.ess.sunysb.edu/hardness/>