

ДЕФЕКТИ СТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Викладач: професор кафедри
загальної та прикладної фізики
Меняйло Вікторія Іванівна

ЛІТЕРАТУРА:

- Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов.- М.: Металлургия, 1983.
- Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах.- М.:Высшая школа, 1983.
- Меняйло В.И. Дефекти структури в реальних кристалах.- Запоріжжя: ЗНУ, 2005.
- Гуткин М. Ю., Овидько И.А. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и металлических материалах. Логос, СПб.-2001.-178 с.
- Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.- М.: КомКнига, 2006.-592 с.
- Ч. Пул, Ф. Оуэнс Нанотехнологии // перевод с англ. Под ред. Ю.И. Головина.- М.: Техносфера, 2005.-333 с.
- Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.-М.: Физматлит, 2005.-416 с.
- Меняйло В.И. Дефекти структури кристалічної будови металів і сплавів.- Запоріжжя: ЗДУ, 2002.
- Ермаков С.С. Физика металлов и дефекты кристаллического строения.-Л.: Ленинградский университет, 1989.

ВСТУП

Фізика дефектів у кристалах давно вже стала невід'ємною складовою фізики твердого тіла і є основою сучасного матеріалознавства кристалічних і нанокристалічних тіл, оскільки дефекти кристалічної структури змінюють багато фізичних властивостей матеріалів і обумовлюють такі найважливіші характеристики твердих тіл як міцність і пластичність.

КЛАСИФІКАЦІЯ ДЕФЕКТІВ

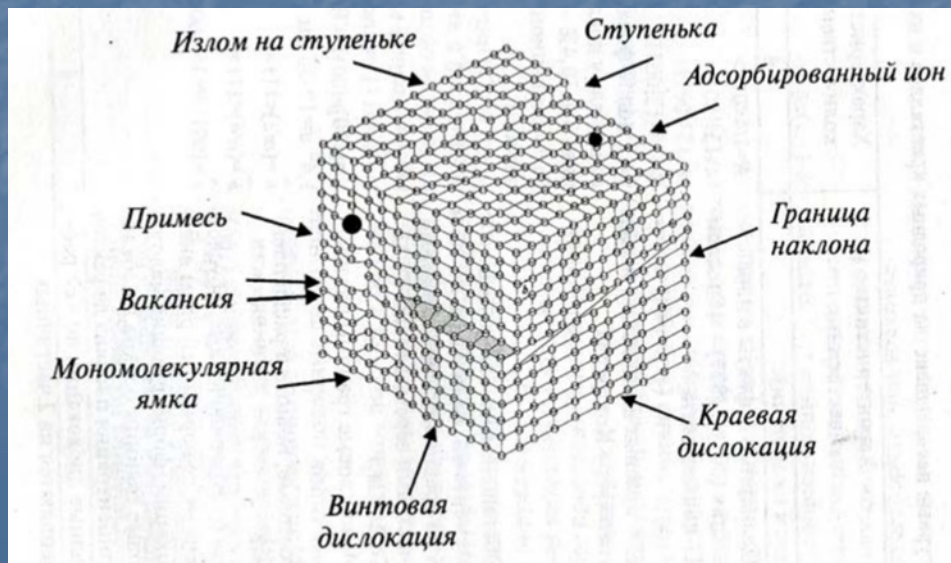
- Відносно невелика рухливість і тривалий час життя дефектів структури дозволяють описати їх за допомогою наочних геометричних моделей.
- За геометричними ознаками, тобто розмірами, дефекти кристалічної будови підрозділяються на чотири групи:
 - 1) *точкові* (нульмірні),
 - 2) *лінійні* (одномірні),
 - 3) *поверхневі* (двомірні),
 - 4) *об'ємні* (тримірні).

КЛАСИФІКАЦІЯ ДЕФЕКТІВ

- **Точкові** дефекти малі у всіх трьох вимірах; їхні розміри в усіх напрямках складають не більше декількох атомних діаметрів. До точкових дефектів належать вакансії, міжвузловинні атоми, домішкові атоми та їхні комплекси.
- **Лінійні** дефекти малі (мають атомні розміри) у двох вимірах, а в третьому напрямку вони значно більшого розміру, який може бути порівняний із довжиною кристала. До лінійних дефектів належать дислокації, дисклінації, ланцюжки вакансій і міжвузловинних атомів.
- **Поверхневі** або плоскі дефекти малі тільки в одному вимірі. До них належать границі зерен, дефекти пакування, границі доменів.
- Точкові, лінійні та поверхневі дефекти є мікроскопічними – мінімум в одному вимірі їхня довжина вимірюється атомними діаметрами. На відміну від них, **об'ємні** дефекти в атомному масштабі макроскопічні – вони мають в усіх трьох вимірах відносно великі розміри. До об'ємних дефектів належать пори, тріщини, подряпини.

ІДЕАЛЬНИЙ І РЕАЛЬНИЙ КРИСТАЛИ

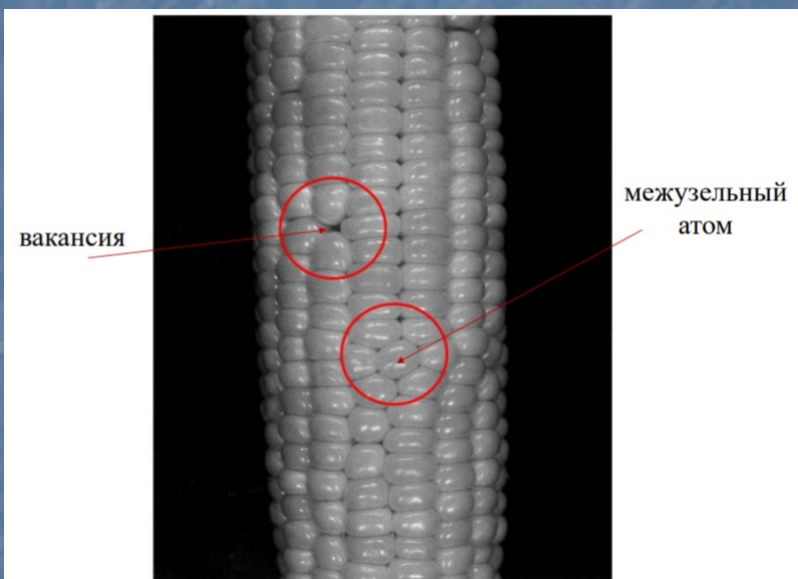
- **Ідеальний кристал** – кристал, в якому нерухомі атоми утворюють правильну систему точок.
- **Реальний недосконалий кристал** - кристал, що містить точкові, лінійні, поверхневі й об'ємні дефекти або один із цих видів.
- Широко використовується поняття **реальний досконалий кристал**, але воно є умовним, оскільки в реальному кристалі завжди повинні міститися точкові дефекти (вакансії та міжвузловинні атоми), рівноважна концентрація яких визначається температурою. **Досконалим** прийнято називати кристал без дислокацій.



ТЕМА 1 ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ

1. ВИДИ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ (власні)

- Точкові дефекти можуть бути власними (структурними) і домішковими. До елементарних власних дефектів відносять *вакансії* і *міжвузловинні атоми*, до домішкових — *атоми домішки*, розчиненої засобом заміщення або впровадження (рис. 1.1).



- Вакансія** — це вільний вузол кристалічної ґратки реального кристала, який утворюється при видаленні атома з його нормального положення у вузлі кристалічної ґратки, позначається літерою *V*.
- Міжвузловинний атом** — це власний атом, що розташований у міжвузловині, тобто такий, що втиснувся між атомами, які знаходяться у вузлах кристалічної ґратки, позначається як *I*.

1. ВИДИ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ (ДОМІШКОВІ)

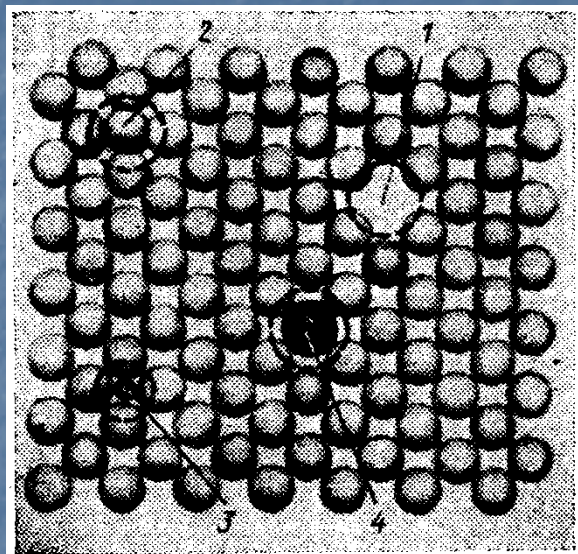


Рис.1.1. Двовірна модель кристала з найпростішими власними і домішковими дефектами:

1 - вакансія;

2 - міжвузловинний атом;

3 - домішка впровадження;

4 - домішка заміщення

- До точкових дефектів належать також і чужорідні атоми, розташовані в ґратках основної речовини.
- Одержати тверде тіло без наявності домішок практично неможливо. Навіть при високій чистоті, в об'ємі 1см^3 , міститься до 10^{13} чужих атомів.
- Унаслідок своєї природи домішкові атоми можуть знаходитися в розчиненому стані, у вигляді хімічних сполук чи включень.
- У залежності від механізму розчинення вони можуть утворювати тверді розчини впровадження чи заміщення.
- У першому випадку *домішкові атоми впроваджуються* у міжвузловини ґратки основного металу і називаються домішками впровадження,
- а в другому- *заміщають* його атоми у вузлах ґратки і називаються домішками заміщення.
- У зв'язку з тим, що чужорідні атоми за своєю фізичною природою і розмірами відрізняються від атомів основної речовини, їхня наявність приводить до викривлення кристалічної структури, унаслідок чого вони впливають на механічні і фізико-хімічні властивості кристала

2. ТИПИ КРИСТАЛІЧНИХ ГРАТОК

- **Гранецентрирована кубічна (г.ц.к.) гратка** є одним із варіантів найщільнішого пакування куль (атомів) однакового розміру, при якому кожна куля третього шару розташована над лунками першого шару (ABCABC...). Коефіцієнт компактності такого пакування (відношення об'єму, зайнятого кулями, до всього об'єму пакування) дорівнює 0,7405. Отже, деяким більш $1/4$ простору, зайнятого кристалом, припадає на порожнечі між кулями. Ці порожнечі належать до двох типів.
- Одні порожнечі розташовані між чотирма дотичними кулями: у лунці, що утворена трьома кулями одного шару, знаходиться куля наступного шару, лунка немов прикрита кулею (рис.1.2,а). Центри цих чотирьох куль утворюють тетраедр (рис.1.2,б). Тому порожнеча називається **тетраедричною**. У тетраедричну порожнечу можна вписати сферу радіусом $0,22 r$, де r — радіус атомів (куль) у вузлах гратки.

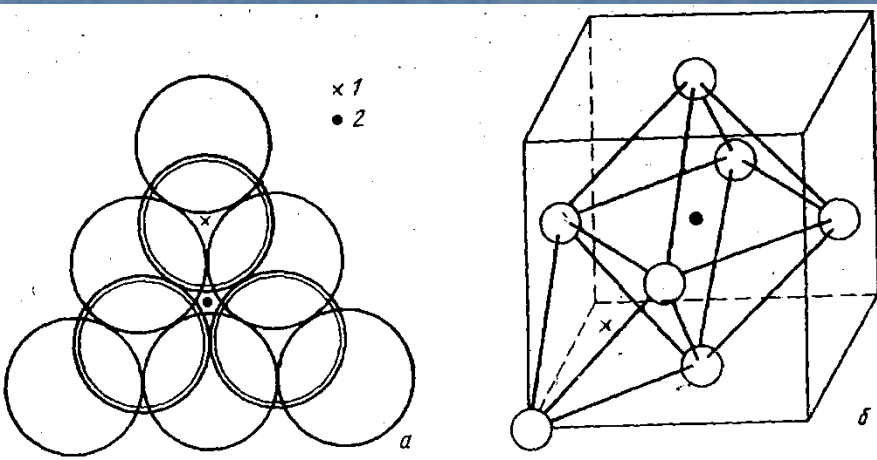


Рис.1.2. Тетраедрична (1) і октаедрична (2) порожнечі в двошаровому найщільнішому пакуванні (а) і в елементарній комірці г.ц.к. гратки (б). (Атоми верхнього шару зображені на рис. 1.2,а у вигляді подвійних кіл)

ТЕТРАЕДРИЧНІ І ОКТАЕДРИЧНІ ПОРОЖНЕЧІ В ГЦК-ГРАТЦІ

- Інші порожнечі розташовані між шістьма дотичними кулями: три кулі в одному шарі знаходяться над трьома кулями іншого шару так, що лунки двох шарів утворюють одну велику порожнечу (рис.1.2,*а*). Центри цих шести куль розташовані по вершинах октаедра, і тому порожнеча між ними називається *октаедричною* (рис. 1.2,*б*). В октаедричну порожнечу можна вписати сферу радіусом $0,41 r$.
- На кожний атом г.ц.к. ґратки припадає дві тетраедричні й одна октаедрична порожнечі.

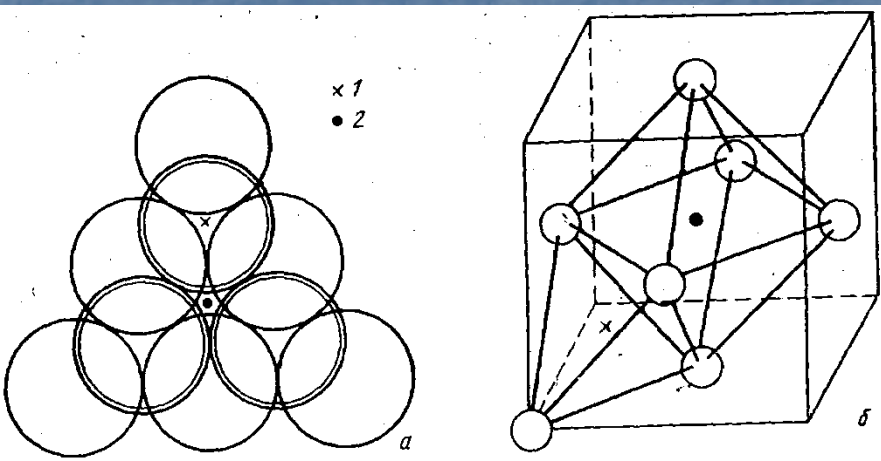


Рис.1.2. Тетраедрична (1) і октаедрична (2) порожнечі в двошаровому найщільнішому пакуванні (*а*) і в елементарній комірці г.ц.к. ґратки (*б*). (Атоми верхнього шару зображені на рис. 1.2,*а* у вигляді подвійних кіл)

ТЕТРАЕДРИЧНІ І ОКТАЕДРИЧНІ ПОРОЖНЕЧІ В ГЩ-ГРАТЦІ

- У *гексагональній щільноупакованій (г.щ.)* гратці кулі третього шару знаходяться над кулями першого шару (АВАВАВ...).
- У г. щ. гратці, як і в г. ц.к. гратці, на кожний атом припадає дві тетраедричні й одна октаедрична порожнечі, у які можна вписати сфери радіусом $0,22 r$ і $0,41 r$ відповідно.
- Коефіцієнт компактності г.щ. ґратки також дорівнює $0,7405$.
- Тетраедрична порожнеча знаходиться між трьома атомами базисної площини й одним атомом у середині об'єму гексагональної призми, а октаедрична — між трьома атомами базисної площини і трьома атомами у середині об'єму гексагональної призми (рис. 1.3).

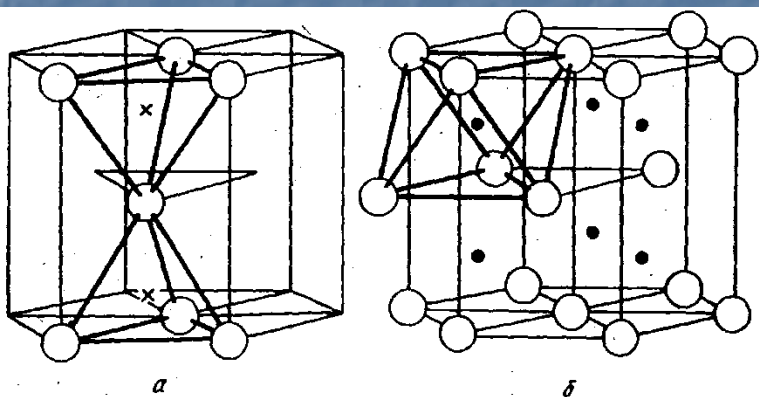


Рис.1.3. Положення тетраедричних (а) і октаедричних (б) порожнеч у г.щ. ґратці

ТЕТРАЕДРИЧНІ І ОКТАЕДРИЧНІ ПОРОЖНЕЧІ В ОЦК-ГРАТЦІ

- *Об'ємозцентрирована кубічна (о.ц.к) гратка не належить до гранично щільних пакувань; її коефіцієнт компактності дорівнює 0,68.*
- На рис.1.4 показано елементарну комірку о.ц.к. гратки з октаедричними і тетраедричними порожнечами. На рис.1.5 зображено октаедричну порожнечу.
- Ця порожнеча дуже невелика, оскільки атоми, що знаходяться в центрі об'ємів двох сусідніх елементарних комірок, сильно виступають назустріч один одному в напрямку грані. В октаедричну порожнечу можна вписати кулю радіусом усього 0,154 r .

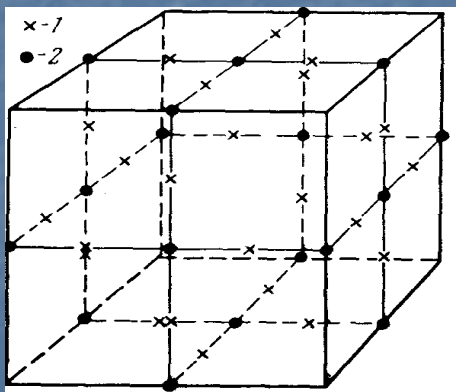


Рис. 1.4. Положення тетраедричних (1) і октаедричних (2) порожнеч в о.ц.к. гратці

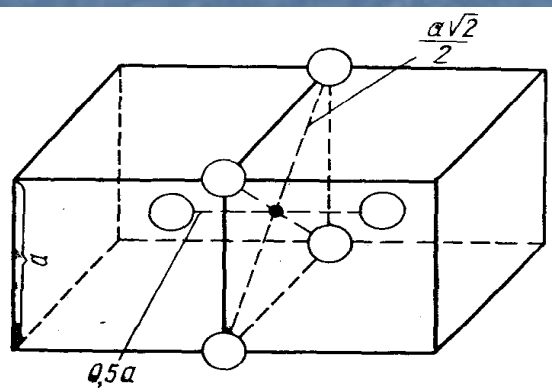


Рис. 1.5. Шість атомів, що оточують октаедричну порожнечу в о.ц.к. гратці

ТЕТРАЕДРИЧНІ І ОКТАЕДРИЧНІ ПОРОЖНЕЧІ В ОЦК-ГРАТЦІ

- На рис. 1.6 тетраедрична порожнеча оточена чотирма атомами: двома на ребрі куба і двома в центрі об'єму суміжних комірок.
- Тетраедрична порожнеча в о.ц.к. гратці більша, ніж октаедрична (на противагу г.ц.к. і г.щ. граткам); у неї можна вписати кулю радіусом 0,291 r . Але це все одно менше, ніж розмір октаедричних порожнеч у гранично щільних пакуваннях.
- Менший коефіцієнт компактності о.ц.к. гратки у порівнянні з г.ц.к. і г.щ. граткою обумовлений великою кількістю порожнеч.
- На кожний атом в о.ц.к. гратці припадає три октаедричні і шість тетраедричних порожнеч, у той час як у г.ц.к. і г.щ. гратці — одна і дві порожнечі відповідно.

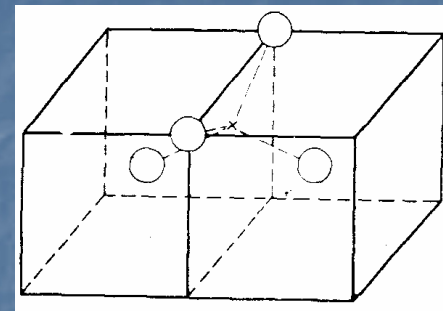


Рис. 1.6. Чотири атоми, що оточують тетраедричну порожнечу (x) в о.ц.к.

гратці

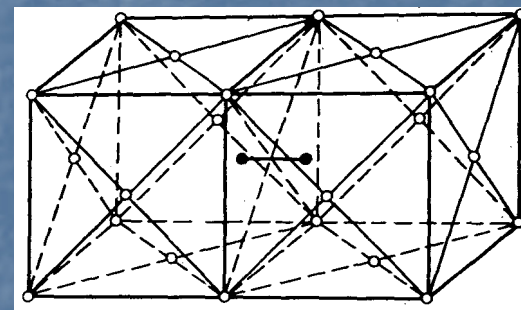
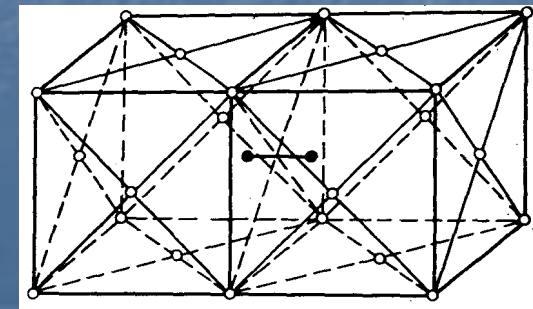
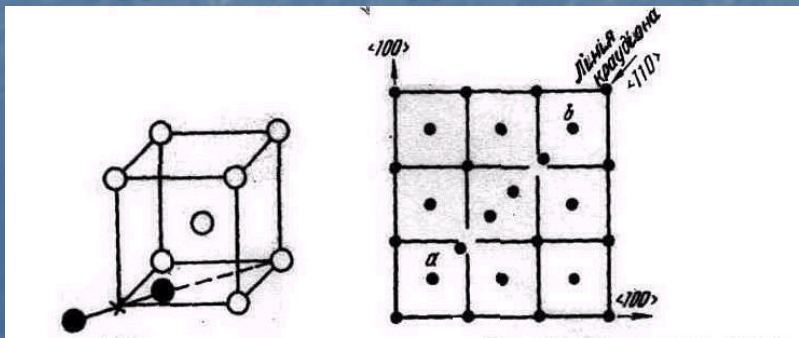


Рис. 1.7. Гантель (100) у г.ц.к. гратці, що складається із двох атомів, позначених чорними кружками

ГАНТЕЛЬНІ КОНФІГУРАЦІЇ МІЖВУЗЛОВИННИХ АТОМІВ

- Окремий міжвузловинний атом основного металу, розміщуючись у центрі найбільшої порожнечі, повинний викликати дуже сильні зміщення сусідів.
- Розрахунки показують, що замість окремого міжвузловинного атома, що знаходиться в октаедричній порожнечі г.ц.к. ґратки, енергетично більш вигідна стабільна конфігурація з двох міжвузловинних атомів, що отримала назву *гантелі* $\langle 100 \rangle$.
- На рис.1.7 замість атома, що має сидіти в центрі граней двох суміжних комірок, тобто в нормальному вузлі, знаходяться два міжвузловинних атоми в напрямку $\langle 100 \rangle$: атом у центрі грані ніби розщепився на два міжвузловинних атоми, у результаті чого утворилася гантель.
- Варто підкреслити, що надлишковим, «зайвим» тут є один атом, а не два по кінцях гантелі. Впровадження одного атома у міжвузловину викликало зміщення сусіднього атома з вузла ґратки. У цьому вузлі опинився центр гантельної конфігурації — середина відстані між двома зміщеними атомами.



ДОМІШКИ ВПРОВАДЖЕННЯ

- Утворення дефектів впровадження супроводжується зростанням енергії кристала.
- Це пов'язано з тим, що при розміщенні атома у міжвузловині між впровадженим атомом і його оточенням виникають значні сили відштовхування.
- У процесі утворення розчинів впровадження атоми домішки можуть розташовуватися у міжвузловинах за умови, що відношення їхніх атомних радіусів

$$r_1 / r_0 \leq 0,59$$

(r_1 - радіус атома домішки; r_0 - радіус атома основної речовини).

- Цій умові відповідають розчини впровадження атомів водню, бора, вуглецю, азоту і кисню у ґратках перехідних металів.

4. ТЕРМОДИНАМІКА ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

- Точкові дефекти підвищують енергію кристала, оскільки на утворення кожного дефекту було витрачено певну енергію.
- Основна частка *енергії утворення точкового дефекту* зв'язана з порушенням періодичності атомної структури і сил зв'язку між атомами.
- Точкові дефекти у металі взаємодіють з усім електронним газом. Видалення позитивного іона з вузла означає внесення точкового негативного заряду; від цього заряду відштовхуються електрони провідності, що викликає підвищення їхньої енергії.
- Теоретичні розрахунки показують, що типові значення енергії утворення вакансій складають величину близько $E_0 = 1$ еВ, а міжвузловинних атомів 3-4 еВ.
- Незважаючи на збільшення внутрішньої енергії при утворенні вакансій і міжвузловинних атомів, кристал у рівноважному стані повинний містити певну кількість власних точкових дефектів. На перший погляд це здається дуже дивним. Однак варто згадати, що рівноважний стан характеризується не мінімумом внутрішньої, а мінімумом вільної енергії (енергії Гельмгольца).

ЕНЕРГІЯ ГЕЛЬМГОЛЬА

- Вільна енергія Гельмгольца $F = U - TS$.
- При утворенні точкових дефектів зростає внутрішня енергія кристала U , але одночасно через ріст ентропії S збільшується і зв'язана енергія TS .
- При певній, характерній для даної температури концентрації власних точкових дефектів ріст ентропійного члена TS перебиває збільшення внутрішньої енергії системи U , і вільна енергія виявляється зниженою через дефекти.
- Мінімальне значення вільної енергії відповідає рівноважній концентрації дефектів.
- Вираз для рівноважної концентрації вакансій має вигляд:

$$C_V = \exp(S_0/k) \exp(-E_{0V}/kT), \quad (1.1)$$

- де C_V — атомна доля вакансій;
 S_0 — коливальна ентропія;
 E_{0V} — енергія утворення вакансії.

РІВНОВАЖНА КОНЦЕНТРАЦІЯ ВАКАНСІЙ І МІЖВУЗЛОВИННИХ АТОМІВ

- У кристалах з г.ц.к. граткою відношення S_0/k є близьким до одиниці, тому при багатьох розрахунках можна користуватися спрощеною формулою без врахування коливальної ентропії:

$$C_V = \exp(-E_{0V}/kT) \quad (1.2)$$

- Ця формула показує, що концентрація вакансій повинна сильно залежати від температури.
- Аналогічну формулу можна записати і для рівноважної концентрації міжвузловинних атомів:

$$C_I = \exp(-E_{0I}/kT) \quad (1.3)$$

- де C_I – атомна доля міжвузловинних атомів;
 E_{0I} – енергія утворення міжвузловинних атомів.