МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВАКАНСІЙ, ЕНЕРГІЇ ЇХ УТВОРЕННЯ І МІГРАЦІЇ

КОНЦЕНТРАЦІЯ ВАКАНСІЙ І ЕНЕРГІЯ ЇХ УТВОРЕННЯ

Питомий об'єм і відповідно довжина зразка зростають із

збільшенням концентрації

Вакансії розсіюють електрони провідності, що обумовлює

додатковий електроопір

Вимір цих властивостей частіше усього і використовують для визначення концентрації вакансій

ВИДИ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Усі методи визначення концентрації вакансій можна поділити на дві групи:

дослідження металу в умовах **термодинамічної рівноваги** при різних температурах

дослідження **загартованого** металу, пересиченого вакансіями

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛУ В УМОВАХ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

Метод паралельного виміру змін довжини зразка і періоду кристалічної гратки при нагріванні

- Вираз для прямого визначення концентрації вакансій C_V із вимірів (при нагріванні до заданої температури) зміни довжини зразка і періоду гратки має вигляд:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta L}{L} = 3 \cdot \frac{\Delta a}{a} + \frac{n}{N} \qquad (1.7)$$

$$\boxed{C_v = \frac{n}{N} = 3 \cdot \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right)}$$

- де $\Delta a/a$ - відносна зміна періоду гратки;
  $\Delta L/L$ - відносна зміна довжини зразка.

- Якщо відома рівноважна концентрація вакансій при різних температурах, легко обчислити енергію їх утворення з формули (1.2):

$$\boxed{C_V = \exp\left(-E_{0V}/kT\right)}$$

МЕТОД ПАРАЛЕЛЬНОГО ВИМІРУ ЗМІН ДОВЖИНИ ЗРАЗКА І ПЕРІОДУ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ ПРИ НАГРІВАННІ

- У зв'язку з тим, що абсолютні величини концентрацій вакансій дуже малі, то точність експериментів по встановленню різниці ($\Delta L/L$ — $\Delta a/a$) повинна бути надзвичайно високою
- В даний час величину $\Delta L/L$ можна виміряти з точністю до 10^{-7}, однак точність рентгенівського вимірювання $\Delta a/a$ не перевищує $5 \cdot 10^{-5}$
- Отже, розглянутим методом можна визначати концентрації вакансій

$$\boxed{C_V > 5 \cdot 10^{-5}}$$

МЕТОД ПАРАЛЕЛЬНОГО ВИМІРУ ЗМІН ДОВЖИНИ ЗРАЗКА І ПЕРІОДУ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ ПРИ НАГРІВАННІ

- Такі концентрації теплових вакансій в умовах термодинамічної рівноваги спостерігаються в інтервалі температур **недалеко від точки плавлення** (рис. 1.27)

- Це є недоліком методу, оскільки при високих температурах стає істотною частка дивакансій, що впливають на результати вимірів

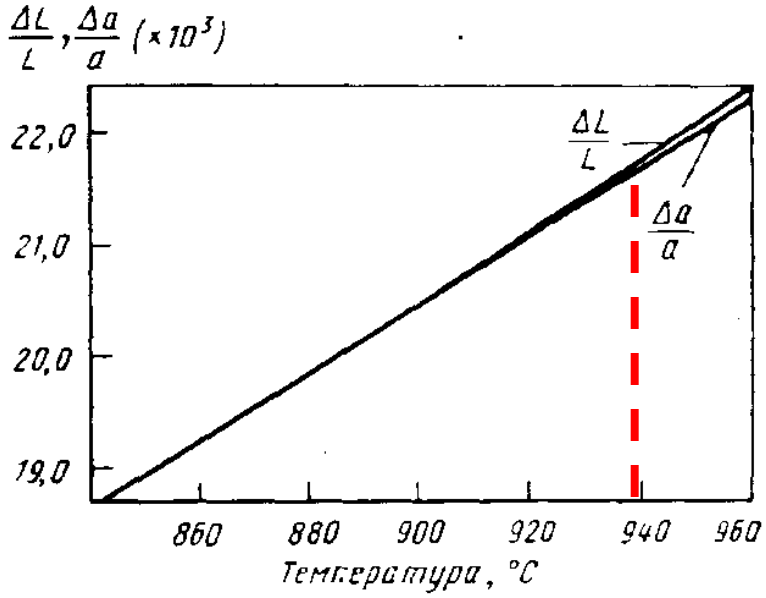


Рис.1.27.
Зміна довжини зразка *(ΔL/L)* і періоду гратки (*Δa/a*) при термічному розширенні срібла

МЕТОД СПЕКТРОСКОПІЇ АНІГІЛЯЦІЇ ПОЗИТРОНІВ

- Позитрон при зустрічі з електроном анігілює з утворенням фотонів.

- З підвищенням **температури досліджуваного металу час життя позитронів у ньому зростає**. Це пояснюється тим, що при підвищенні температури збільшується концентрація вакансій, а позитрони захоплюються вакансіями.

- Оскільки поблизу вакансії електронна густина знижена, то **час життя позитронів, захоплених вакансіями й анігілюючих у них, на 20-80% більше**, ніж у позитронів, що анігілюють у гратці (удалині від вакансій).

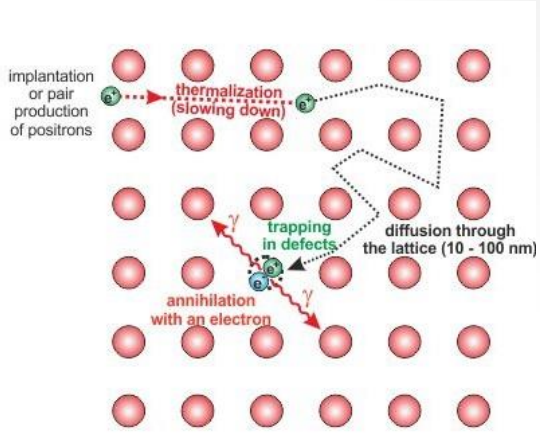


Рис.1.28. Анігіляція електрона і позитрона

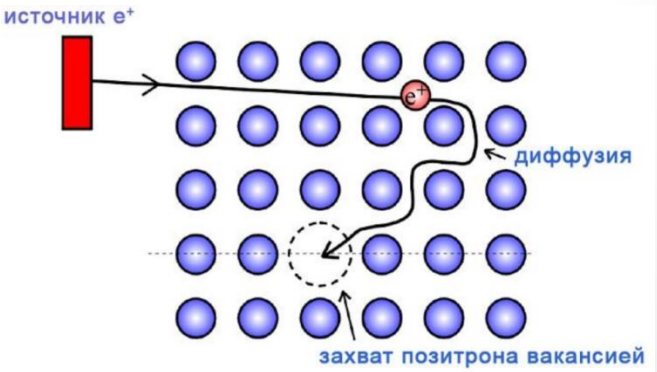


Рис.1.29. Захоплення позитрона вакансією

МЕТОД СПЕКТРОСКОПІЇ АНІГІЛЯЦІЇ ПОЗИТРОНІВ

- Радіоактивне джерело 1 випускає позитрони, які потрапляють в досліджувану речовину 2 і анігілюють у ній
- За допомогою двох сцинтиляційних детекторів 3, 4 реєструються гамма-квант з енергією 1.28 МеВ (старт - початок відліку часу) і один з гамма-квантів з енергією 0,51 МеВ, випущених при анігіляції позитрона (стоп-сигнал). Позитрон і ядерний - квант (1,28 МеВ) випускаються практично одночасно.
- Обидва детектора генерують сигнали S1 і S2, які прив'язані до часу до випускання відповідних g - квантів. Таким чином, реєстрація - кванта (1,28МеВ) служить сигналом попадання позитрона в середовище, а - квант (0,51 МеВ) свідчить про його загибель.
- Інтервал часу між цими подіями вимірюється за допомогою системи блоків наносекундної електроніки, що включає детектори нуля в тимчасових каналах, блоки амплітудного аналізу, конвертор 5, що перетворює інтервал часу в амплітуду сигналу. Спектр реєструється багатоканальним аналізатором імпульсів 6.

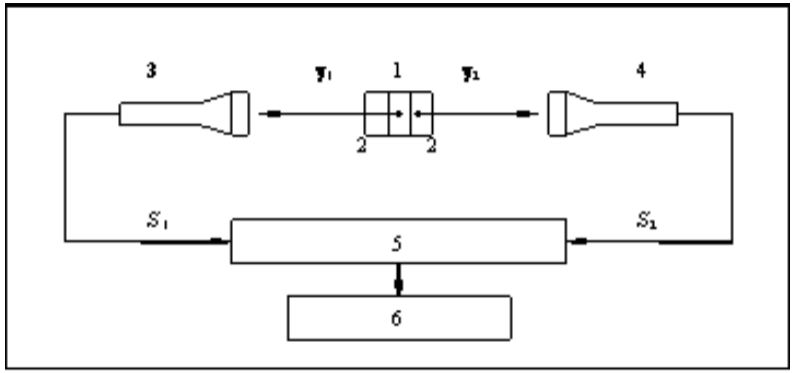


Рис.1.30. Схема установки

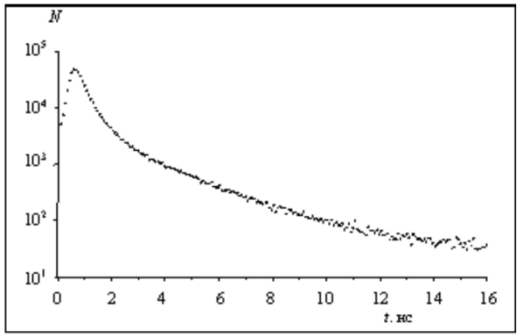


Рис.1.31. Спектр часу життя позитронів

МЕТОД СПЕКТРОСКОПІЇ АНІГІЛЯЦІЇ ПОЗИТРОНІВ

- Концентрацію вакансій при різних температурах і енергію їх утворення обчислюють із даних про час життя позитронів. Припускають, що **швидкість захоплення позитронів прямо пропорційна концентрації вакансій**

- Завдяки високій чутливості до присутності вакансій метод спектроскопії анігіляції позитронів придатний для визначення змін рівноважної концентрації моновакансій в області навіть **дуже малих значень C_V**

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВАКАНСІЙ, ЕНЕРГІЇ ЇХ УТВОРЕННЯ І МІГРАЦІЇ
ГАРТІВНІ ЕКСПЕРИМЕНТИ

- ***Гартівні експерименти*** **— це інший спосіб визначення характеристик вакансій**

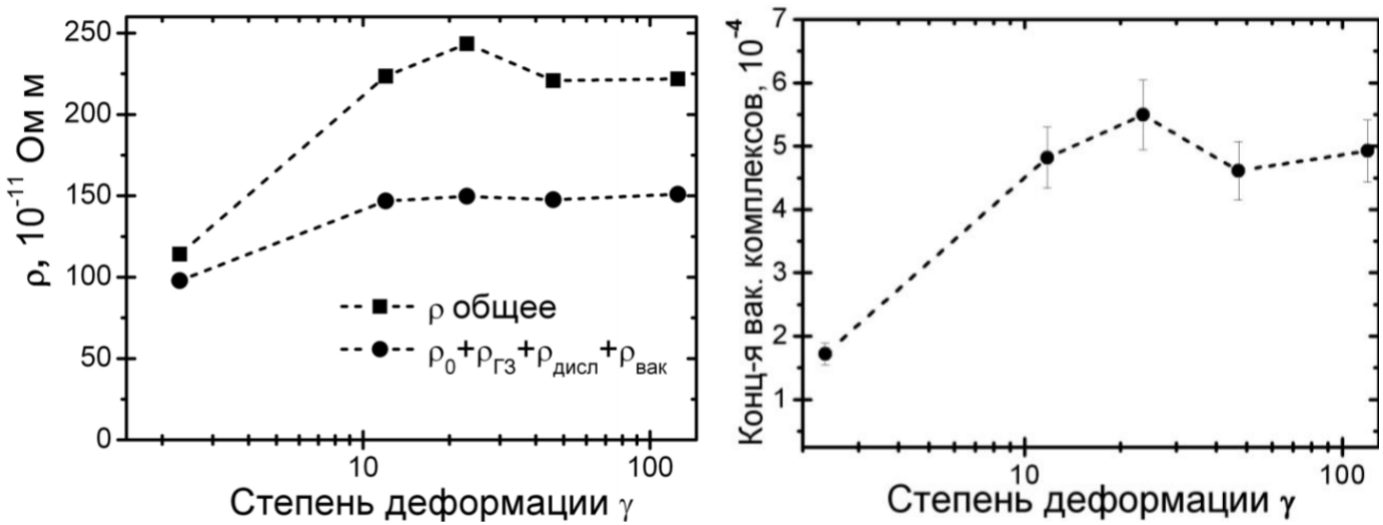
- **Надлишкова концентрація «заморожених» при загартуванні вакансій дає приріст електроопору $\Delta\rho_V$, прямо пропорційний цій концентрації**

- **При кімнатній температурі приріст електроопору $\Delta\rho_V$, обумовлений гартівними вакансіями, складає лише соті частки від загальної кількості електроопору загартованого зразка.**

- **Тому виміри проводять при температурі рідкого гелію (4,2К), коли величина $\Delta\rho_V$ складає основну частку від загального електроопору.**

ЗАЛЕЖНІСТЬ МІЖ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ ВАКАНСІЙ ТА ЕЛЕКТРИЧНИМ ОПОРОМ

Корзникова Е.А. / Письма о материалах т.1 (2011) 208-212



- Рис.1.32

- Електричний опір матеріалу зростає із збільшенням концентрації вакансій, оскільки останні розсіюють електрони провідності

ГАРТІВНІ ЕКСПЕРИМЕНТИ

Якщо приріст електроопору $\Delta\rho_V$ прямо пропорційний концентрації гартівних вакансій, то з підвищенням температури загартування він повинний змінюватися за експонентою:

$$\Delta\rho_V = A\exp(-E_0/kT_{заг}) \quad (1.8)$$

- **Звідси одержуємо:**

$$\ln \Delta\rho_V = \ln A - (E_0/k)\, 1/T_{заг}. \quad (1.9)$$

- **По тангенсу кута нахилу прямої в координатах $\ln\Delta\rho_V$ $(1/T_{заг})$ визначають E_0, а потім уже за отриманим значенням E_0 розраховують C_V при різних температурах.**

- **Перевага гартівних експериментів — висока точність виміру електроопору при низькій температурі**

- **Можливі недоліки — викривлення результатів через утворення комплексів і стоку вакансій на поверхню зразка, у границі зерен і дислокації в період гартівного охолодження**

ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ МІГРАЦІЇ ВАКАНСІЙ

- **Енергію активації міграції вакансій $E_м$ визначають, аналізуючи кінетику зміни електроопору при відпалі після загартування.**

- **При цьому припускають, що падіння електроопору ρ пропорційно зниженню концентрації вакансій C_V, тобто**

$$d\rho/dt \sim dC_V/dt \ (t\text{- час відпалу})$$

- **Якщо за зниження електроопору відповідальний єдиний термоактивований процес зі сталою енергією активації, то її можна прийняти за енергію активації міграції вакансій $E_м$, і швидкість падіння електроопору запишеться як**

$$d\rho/dt = -f(\rho)\, K_0 \exp(-E_м/kT) \qquad (1.10)$$

- де K_0 - деякий кінетичний коефіцієнт, а функція $f(\rho)$ дає виправлення на зміну типу і числа вакансійних стоків під час відпалу.

- **Розглянемо два методи визначення $E_м$.**

МЕТОД ПЕРЕТИНІВ

- **По експериментальних даних будують залежність електроопору ρ від часу відпалу *t* при декількох температурах, швидко нагріваючи до цих температур загартовані зразки (рис. 1.22).**

- **Інтегруючи рівняння (1.10), одержимо:**

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{f(\rho)} = -K_0 t \exp(-E_м/kT). \qquad (1.11)$$

- **Проведемо паралельно осі абсцис пряму (перетин) на рис. 1.33 при довільному значенні ρ_1.**

- **Час досягнення цього значення електроопору залежить від температури відпалу.**

- **Ліва частина рівняння (1.11) при $\rho = \rho_1$ стала і не залежить від температури відпалу:**

$$K_0 t \exp(-E_м/kT) = \text{const}. \qquad (1.12)$$

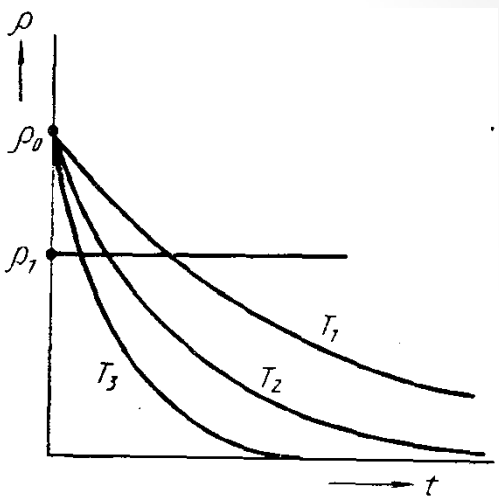


Рис. 1.33. Залежність електроопору ρ загартованого металу від часу відпалу при трьох *температурах* ($T3 > T2 > T1$)

МЕТОД ПЕРЕТИНІВ

- **Отже:**

$$t_1 \exp(-E_M/kT_1) = t_2 \exp(-E_M/kT_2),$$

звідки

$$\ln(t_1/t_2)=(-E_M/k)\,(1/T_1 - 1/T_2). \qquad (1.13)$$

$$\mathrm{tg}\alpha = -E_m/k$$

$$\boxed{E_m = -k\,\mathrm{tg}\alpha}$$

МЕТОД СТРИБКОПОДІБНОГО ПІДВИЩЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ВІДПАЛУ

- **Спочатку стежать за зміною електроопору загартованого зразка при температурі відпалу T_1, а потім - після різкого підвищення температури до T_2 (рис.1.34).**

- **Можна прийняти, що при різкій зміні температури відпалу тип і число стоків, тобто функція $f(\rho)$ у формулі (1.10), залишаться незмінними.**

- **Тоді**

$$(d\rho / dt)_{T_1} = -A \exp(-E_M/kT_1),$$

$$(d\rho / dt)_{T_2} = -A \exp(-E_M/kT_2),$$

-де A = const.

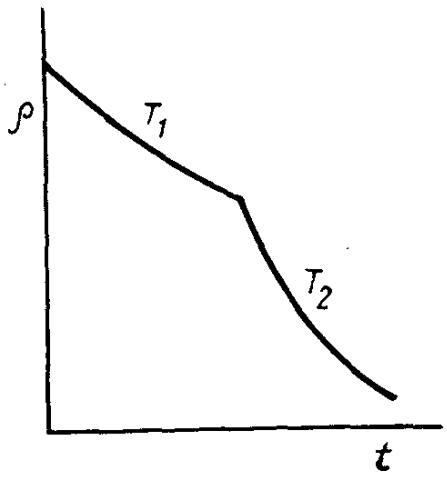


Рис.1.34. Залежність електроопору ρ загартованого металу від часу відпалу t при температурі T_1 і після різкого підвищення температури відпалу до T_2

МЕТОД СТРИБКОПОДІБНОГО ПІДВИЩЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ВІДПАЛУ

- **Звідси**

$$(d\rho/dt)_{T_1} \;/\; (d\rho/dt)_{T_2} = \exp[-(E_м/k)(1/T_1 - 1/T_2)];$$

$$\ln[(d\rho/dt)_{T_1} / (d\rho/dt)_{T_2}] = -(E_м/k)(1/T_1 - 1/T_2). \qquad (1.14)$$

- **По нахилу двох дотичних у точці перелому на рис.1.34 визначають співвідношення дійсних швидкостей зміни електроопору при двох температурах і за формулою (1.14) і розраховують значення енергії активації міграції вакансій $E_м$.**

- **Простий спосіб визначення енергії активації міграції вакансій заснований на використанні формули $E_A=E_0+E_м$**
- **Якщо з експериментів відома енергія активації дифузії E_A і енергія утворення вакансії E_0, то їхня різниця дорівнює $E_м$.**

ТЕМА 2 ОСНОВНІ ТИПИ ДИСЛОКАЦІЙ ТА ЇХНІЙ РУХ
КРАЙОВА ДИСЛОКАЦІЯ

- **Дислокації належать до лінійних недосконалостей кристала.**
- **Найбільш простий спосіб уведення дислокації в кристал — зсув. Результатом такого зсуву може бути зміщення по площині ковзання *ABCD* у напрямку осі *x* верхньої частини кристала відносно нижньої (рис. 2.1).**

- **Але, у зв'язку з нерівномірним зсувом атомних площин, зміщення атомів може обмежуватися лише певною областю, наприклад, площиною *ABCD*, яка відокремлена від решти площини ковзання лінією *AB*, яка називається *дислокаційною лінією*.**
- **На рис. 2.2 для випадку примітивної кубічної гратки показано розріз паралелепіпеда по атомній площині, перпендикулярній лінії *AB* на рис.2.1.**

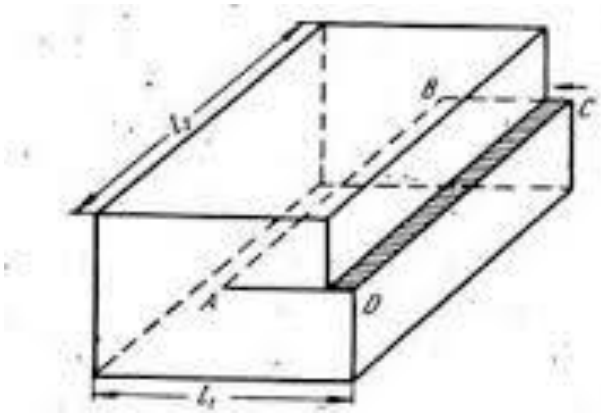
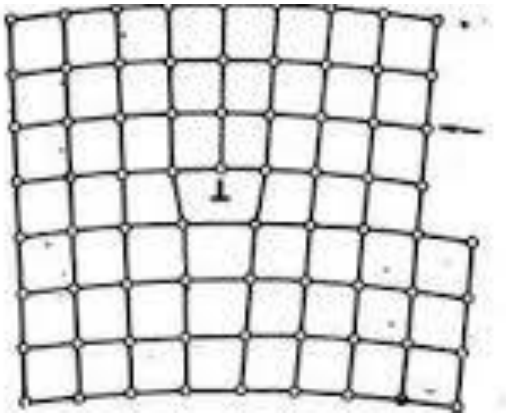


Рис. 2.1. Зсув, що створив крайову дислокацію *AB*, τ - вектор зсуву



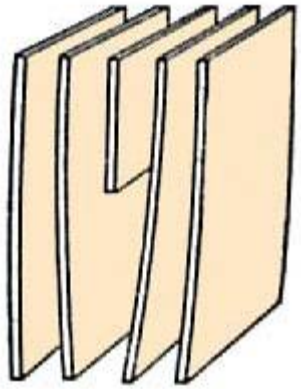


Рис. 2.2. Крайова дислокація у примітивній кубічній гратці

КРАЙОВА ДИСЛОКАЦІЯ

- **У цьому перетині кристал має *n* вертикальних атомних площин. У результаті такого неоднорідного зсуву на одну міжатомну відстань *n* вертикальних атомних площин, розташованих вище площини ковзання, виявляються навпроти *(n*—1) вертикальних атомних площин, розташованих нижче площини ковзання (на рис. 2.3 - сім проти шести).**

- **Це приводить до викривлення кристалічної структури біля дислокаційної лінії: атоми, розташовані з однієї сторони від площини ковзання будуть дуже стиснуті (область стиску), а з протилежної – навпаки розтягнуті (область розтягання).**

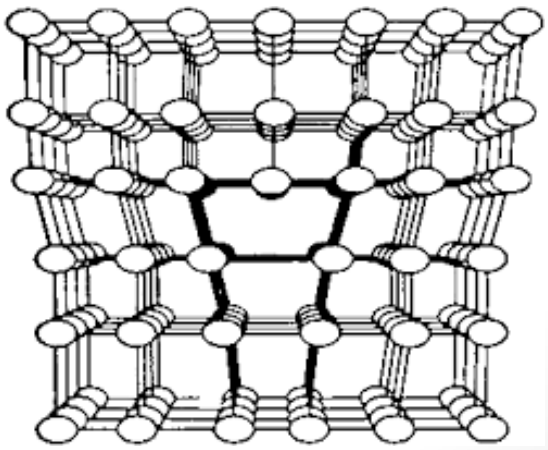


Рис. 2.3 Крайова дислокація

КРАЙОВА ДИСЛОКАЦІЯ

- **Як видно з рис.2.4, лінія дислокації *АА* є краєм зайвої атомної напівплощини *В*, яка вже не має продовження у нижній половині кристала.**
- **Таку «зайву», неповну атомну площину називають *екстраплощиною*, а лінію *АА*, що є краєм екстраплощини, називають *крайовою дислокацією*.**
- **В одному вимірі довжина цієї недосконалості така ж, як і довжина краю екстраплощини, тобто величина її макроскопічна.**
- **У площині, перпендикулярній краю екстраплощини, область розглянутої недосконалості має малі розміри — від двох до десяти атомних діаметрів.**
- **Отже, крайова дислокація належить до класу лінійних недосконалостей.**
- **Положення центру ядра дислокації в кристалографічній площині, що є площиною креслення, позначається знаком ⊥.**

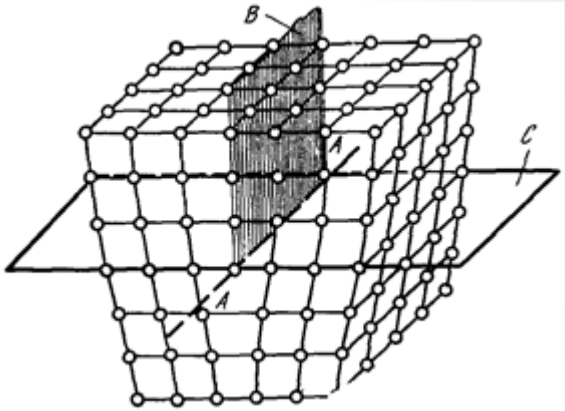
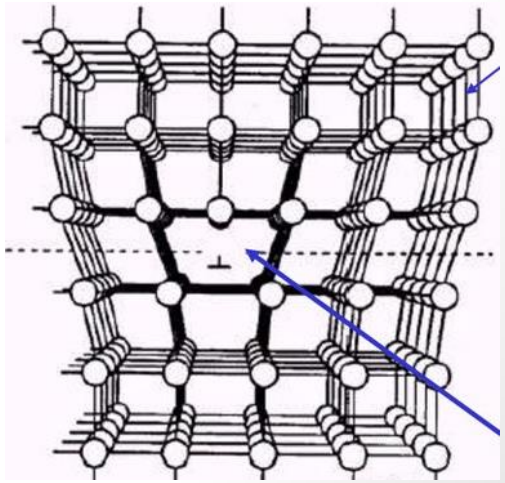
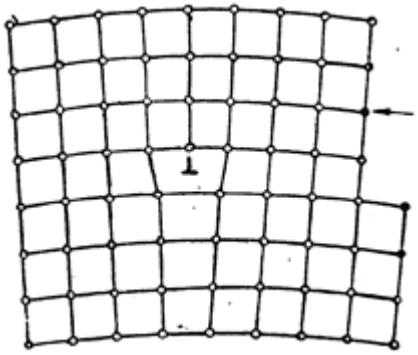


Рис.2.4 В-екстраплощина, АА-лінія дислокації

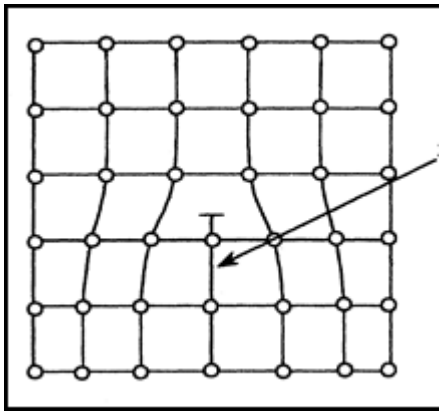


ПОЗИТИВНІ ТА НЕГАТИВНІ КРАЙОВІ ДИСЛОКАЦІЇ

- Якщо екстраплощина знаходиться у верхній частині кристала, то дислокацію називають ***позитивною***, якщо у нижній — ***негативною***
- Різниця між позитивною і негативною крайовими дислокаціями є **умовною**. Якщо повернути кристал (або рисунок), ми перетворимо позитивну дислокацію в негативну, і навпаки.
- Розглядаючи утворення дислокації при зсуві, необхідно відзначити, що **ЛІНІЯ КРАЙОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ ЗАВЖДИ ПЕРПЕНДИКУЛЯРНА ВЕКТОРУ ЗСУВУ**



а

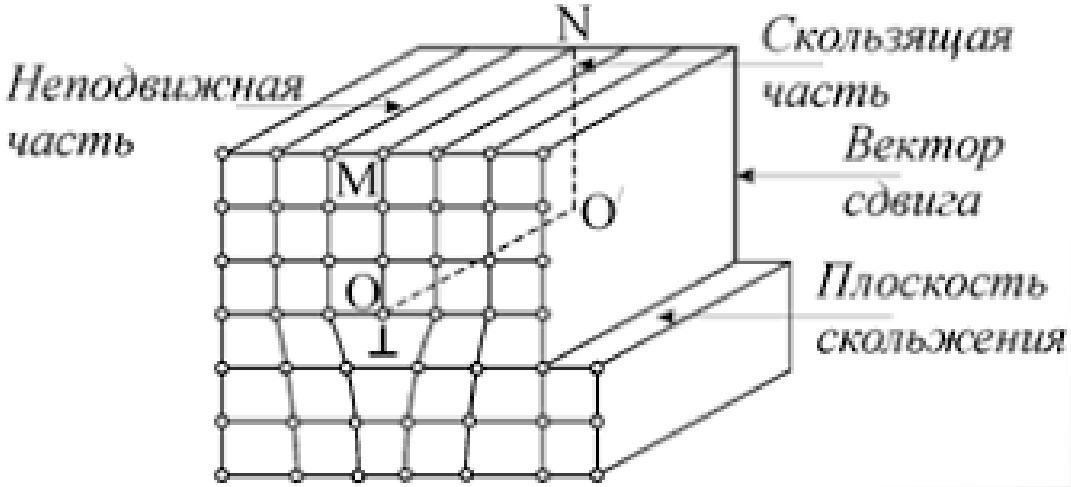


б

Рис. 2.5 Позитивна (а) та негативна (б) крайова дислокація

ЗАГАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДИСЛОКАЦІЇ

Дислокацією називається лінійна недосконалість, що утворює усередині кристала границю зони зсуву. Ця границя відокремлює ту частину площини ковзання, де зсув уже відбувся, від тієї частини, де він ще не починався



КОВЗАННЯ КРАЙОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ

- Зсув у певній площині кристала починається тоді, коли дотична напруга в ній досягає деякої критичної величини, яка називається ***критичною сколюючою напругою -$\tau_{кр}$***. Ця критична величина є характеристикою стану матеріалу і залежить від його попередньої (термічної, механічної) обробки

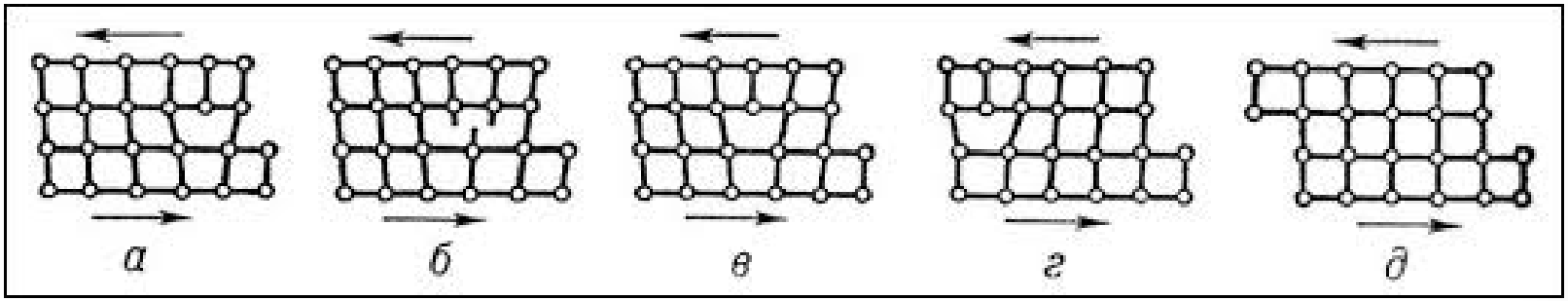


Рис. 2.6 Ковзання крайової дислокації

При «зсуві» сусідніх шарів міжатомні сили долаються неодночасно. У кожний момент часу у зсуві беруть участь не всі атоми, що знаходяться по обох боках від площини ковзання, а лише порівняно **невелика група атомів**

СХЕМА АТОМНОГО МЕХАНІЗМУ КОВЗАННЯ КРАЙОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ

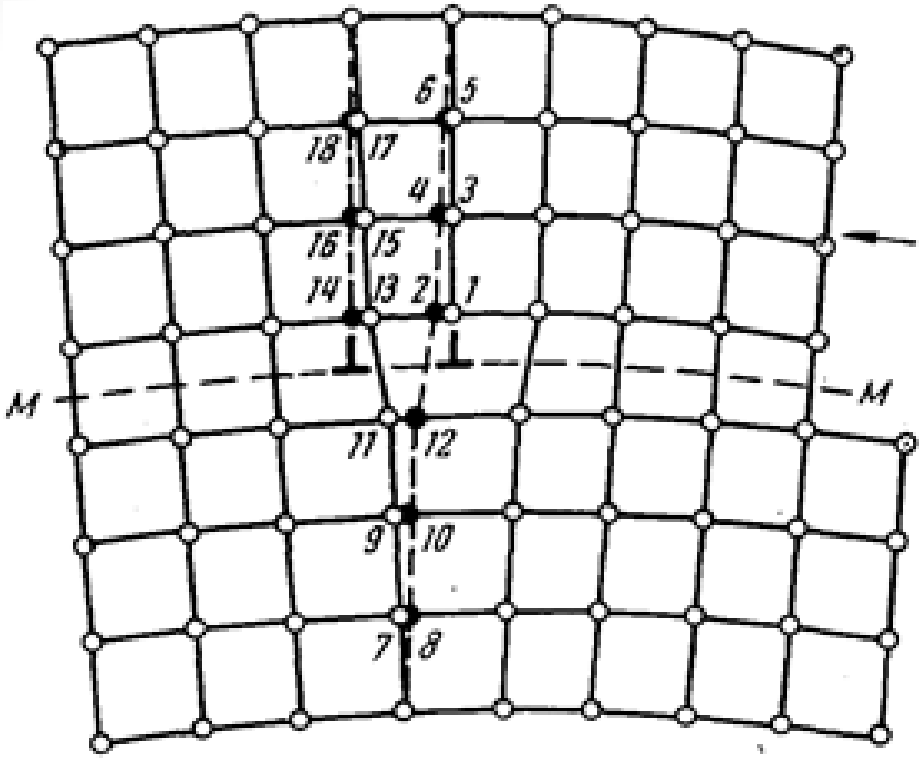


Рис. 2.7. Зміщення атомів при ковзанні крайової дислокації на одну міжатомну відстань. Атоми в нових положеннях знаходяться на пунктирних лініях

Такий рух дислокації називається **ковзанням** або **консервативним рухом**

Ковзання дислокації не зв’язано з дифузійними переміщеннями атомів і може відбуватися при яких завгодно **низьких температурах**

КОВЗАННЯ КРАЙОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ

- Якщо під дією прикладеної сили дислокація буде сковзати у цьому напрямку, то зсув охоплюватиме все більшу і більшу частину площини ковзання. Коли дислокація вийде на ліву бічну грань кристала, тут утвориться сходинка

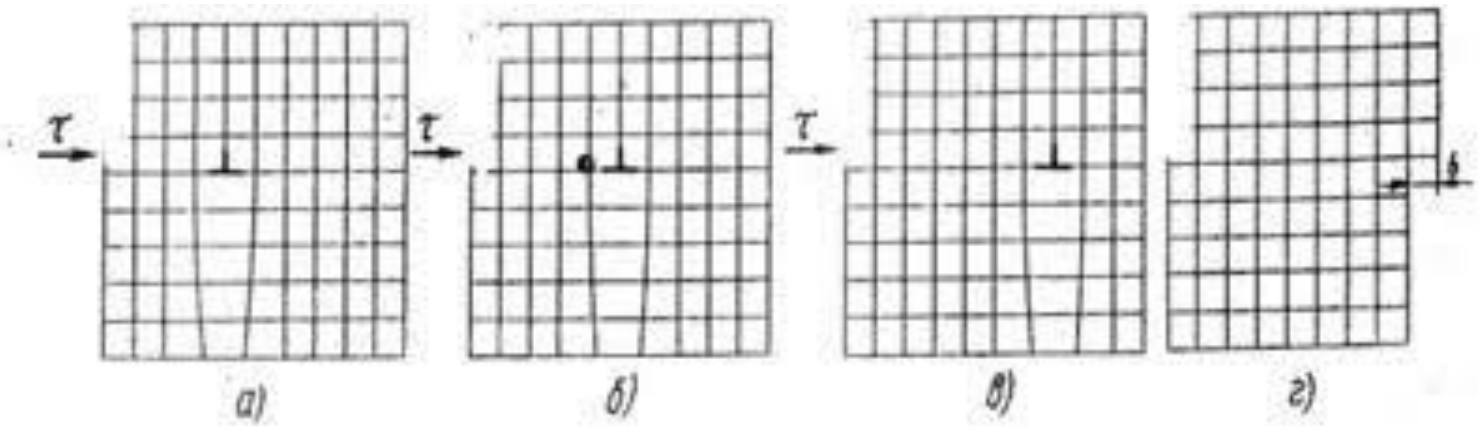


Рис. 2.6 а Ковзання крайової дислокації

- *Ковзання завжди відбувається по площині, у якій знаходиться і* ***лінія дислокації****, і* ***вектор зсуву***

АНАЛОГІЯ КОВЗАННЯ КРАЙОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ

- Розвиток зсуву у кристалі при ковзанні в ньому крайової дислокації допомагає також зрозуміти наступна аналогія (рис.2.5). Килим із положення *AB* можна перемістити в положення *A'B',* протягаючи його по підлозі як єдине ціле. Такий же кінцевий результат дає просування складки від одного краю килима до іншого, але в цьому випадку в кожний момент часу потрібно витрачати менше зусиль, ніж при просуванні по підлозі усього килима.

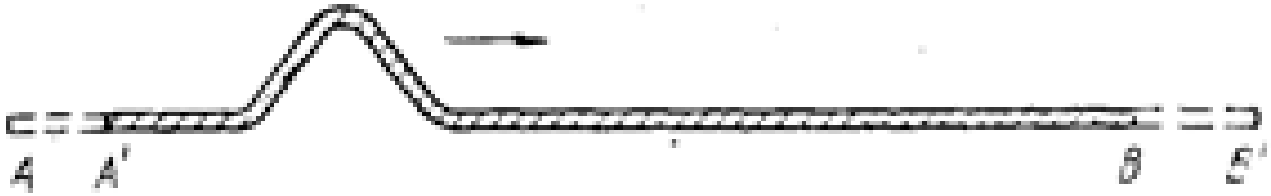


Рис. 2.7. Переміщення килима з положення *AB* у положення *A'B'* у результаті просування складки

- Цікаво, що змії повзають як раз за рахунок утворення складки («позитивної дислокації») біля хвоста і просування цієї складки убік голови

ГВИНТОВА ДИСЛОКАЦІЯ

- Поняття про ***гвинтову* дислокацію** у фізику твердого тіла ввів у 1939 р. **Бюргерс.**
- Зробимо в кристалі надріз по площині *ABCD* (рис. 2.8,*а*) і зсунемо праву (передню) частину кристала вниз на один період гратки (рис.2.8,*б*). Сходинка, що утворилася при такому зсуві на верхній грані, не проходить через усю товщину кристала, а закінчується у точці *B*.
- У переднього края кристала (поблизу точки *A)* зсув відбувся рівно на один період гратки так, що верхня атомна площина праворуч від точки *A* зливається в єдине ціле з другою зверху площиною ліворуч від точки *A.*
- Оскільки надріз *ABCD* дійшов тільки до середини кристала, то права частина кристала не може цілком зсунутися відносно лівої на один період гратки.
- Величина зсуву правої частини відносно лівої зменшується в напрямку від точки *A* до точки *B.*

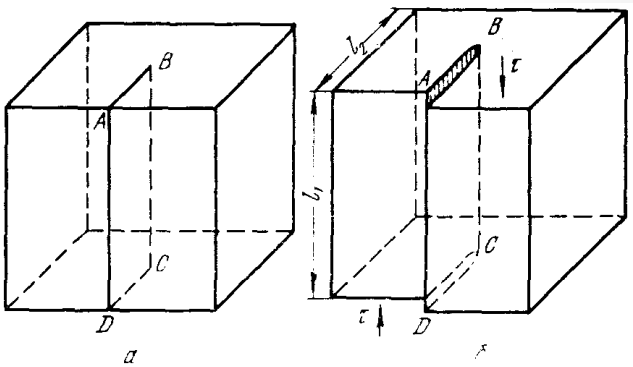


Рис.2.8. Зсув, що створив гвинтову дислокацію:
а — кристал до зсуву, надрізаний по площині *ABCD*; *б* — кристал після зсуву; *ABCD* — зона зсуву

ГВИНТОВА ДИСЛОКАЦІЯ

- Якщо до зсуву кристал складався із паралельних горизонтальних атомних шарів, то після такого зсуву по площині *ABCD* він перетворився в одну атомну площину, закручену у вигляді гелікоїда (**гвинтової сходинки**). Тому така дислокація називається ***гвинтовою***

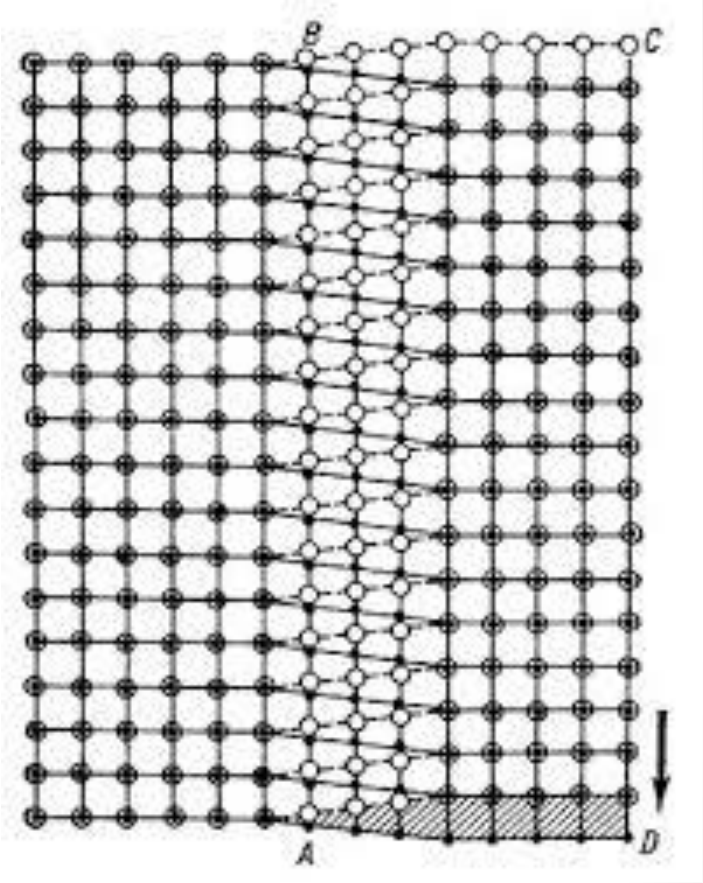


Рис. 2.9 Переріз гвинтової дислокації

ПРАВА І ЛІВА ГВИНТОВІ ДИСЛОКАЦІЇ

- Дислокація, як і різьблення гвинта, може бути ***правою*** або ***лівою***.
- Якщо лінію дислокації від верхнього шару до нижнього варто обходити по спіралі за годинною стрілкою, то це **права** дислокація, якщо у зворотньому напряму – **ліва**.
- Праву дислокацію не можна перетворити на ліву простим поверненням кристала (рисунка), як це можна було зробити для перетворення позитивної крайової дислокації в негативну.
- Дві гвинтові дислокації протилежного характеру можуть взаємно знищуватися.
- На відміну від крайової дислокації, лінія якої завжди перпендикулярна вектору зсуву, **ЛІНІЯ ГВИНТОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ ПАРАЛЕЛЬНА ВЕКТОРУ ЗСУВУ**

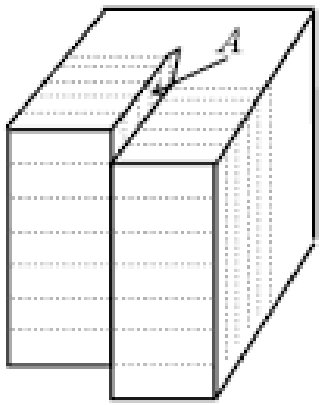


Рис.2.10 Ліва гвинтова дислокація

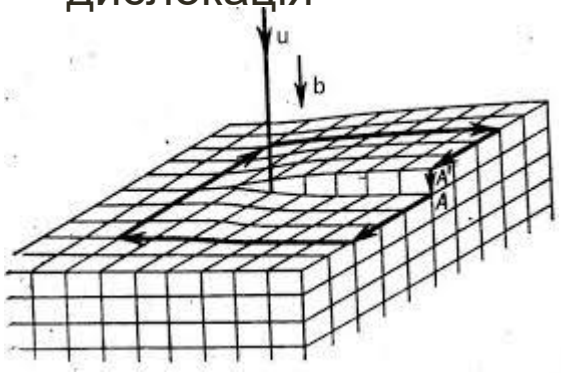


Рис. 2.11 *u* – напрямок лінії правої гвинтової дислокації, ***в*** – вектор зсуву

КОВЗАННЯ ГВИНТОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ

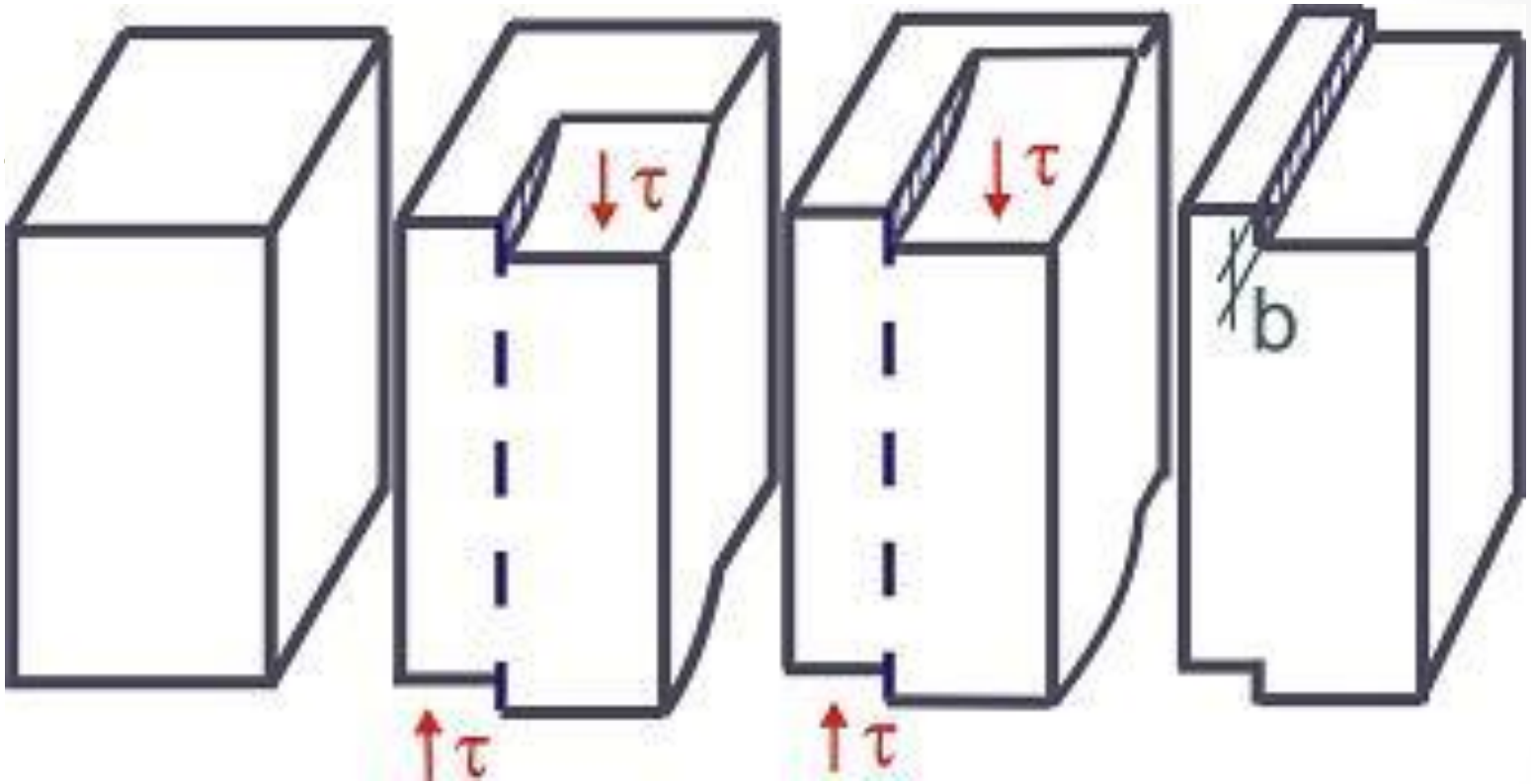


Рис 2.12. Схема зсуву правої частини кристала відносно лівої на одну міжатомну відстань при пробіганні гвинтової дислокації від передньої грані до задньої

СХЕМА АТОМНОГО МЕХАНІЗМУ КОВЗАННЯ КРАЙОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ

- Пунктирні лінії з'єднують атоми після переміщення (ковзання) гвинтової дислокації на один період гратки праворуч. Якщо у вихідному положенні область недосконалості містилася між атомними рядами *5* і *7*, то після зміщення на один період гратки праворуч, вона знаходиться між атомними рядами *6* і *8.*
- Атоми над площиною креслення (білі кружки) під дією зсувних напруг, позначених верхньою стрілкою, зміщаються вниз. Атоми під площиною креслення (чорні кружки) під дією зсувних напруг, позначених нижньою стрілкою, зміщаються нагору

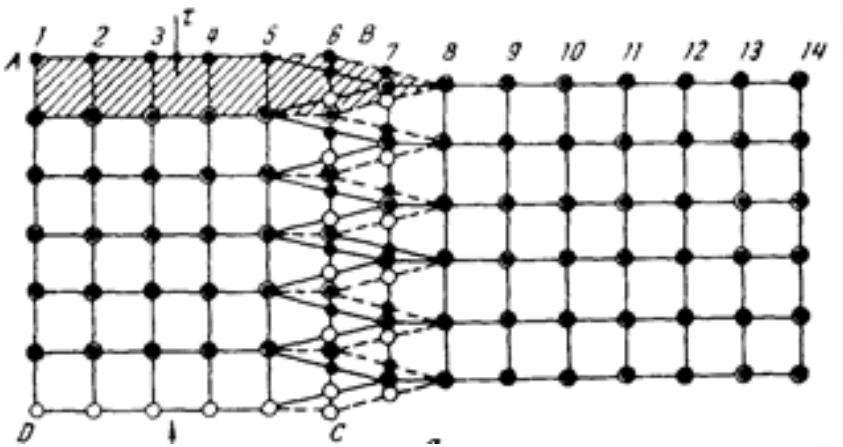


Рис. 2.13. Зміщення атомів при ковзанні гвинтової дислокації на одну міжатомну відстань

ОСОБЛИВОСТІ КОВЗАННЯ ГВИНТОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ

- **По-перше**, дислокація переміщається на один період гратки в результаті пересувань атомів тільки **усередині області недосконалості**; атоми поза областю недосконалості залишаються на своїх місцях
- **По-друге**, дислокація переміщається на один період гратки внаслідок пересування атомів усередині ядра дислокації усього лише **на частки періоду гратки**. У цьому відношенні ковзання гвинтової дислокації аналогічно ковзанню крайової дислокації
- **По-третє**, **в області ядра гвинтової дислокації** атоми зміщаються в напрямку діючих на них сил (вниз і нагору на рис. 2.13), а сама **дислокація переміщається перпендикулярно тому напрямку** (праворуч на рис. 2.13). Останнє відрізняє гвинтову дислокацію від крайової; **при ковзанні крайової дислокації екстраплощина змінює своє положення в напрямку діючих дотичних напруг**

ОСОБЛИВОСТІ КОВЗАННЯ ГВИНТОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ

- На відміну від крайової - гвинтова дислокація може переходити з однієї атомної площини в іншу без переносу маси — ковзанням. Якщо на шляху руху гвинтової дислокації в площині *P* зустрічається якийсь бар'єр, то дислокація починає ковзати в іншій атомній площині *R*, що знаходиться під кутом до початкової площини ковзання *P* (рис. 2.14). Цей процес називають ***поперечним ковзанням***

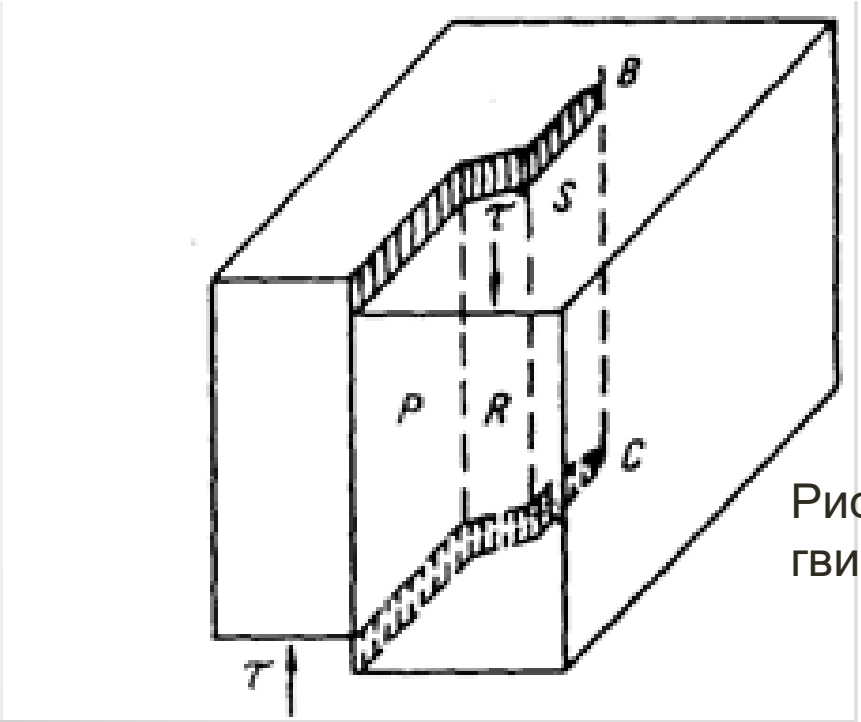


Рис. 2.14. Подвійне поперечне ковзання гвинтової дислокації ВС

ОСОБЛИВОСТІ КОВЗАННЯ ГВИНТОВОЇ ДИСЛОКАЦІЇ

Пройшовши деякий шлях у площині поперечного ковзання й віддалившись від бар'єра, гвинтова дислокація може перейти в атомну площину *S*, паралельну початковій площині ковзання *P*. Цей процес називають ***подвійним поперечним ковзанням.***

Багатократне його повторення називають ***множинним поперечним ковзанням***

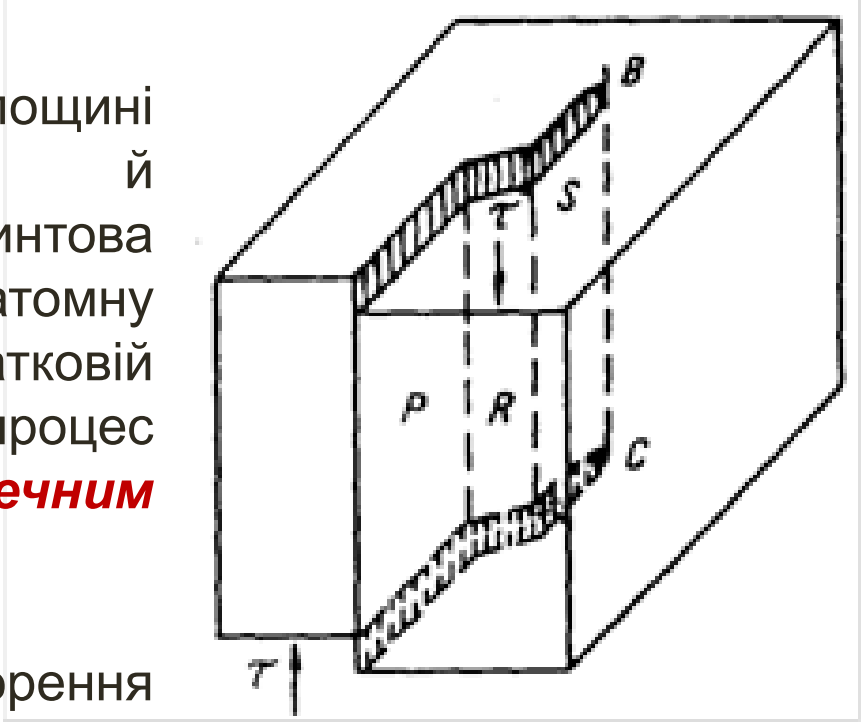


Рис. 2.14. Подвійне поперечне ковзання гвинтової дислокації ВС