

Дефекти кристалічної структури

В реальних кристалах, на відміну від ідеальних завжди присутні дефекти – поверхневі, лінійні і об’ємні. Розміри точкового дефекту наближаються до міжатомної відстані. Лінійні дефекти мають довжину, що на декілька порядків більше ширини, поверхневі мають незначну товщину, а ширина і довжина більше її на декілька порядків. Об’ємні дефекти (пори, тріщини) мають значні розміри у всіх трьох напрямках. Дефекти здатні переміщатися в кристалічній ґратці і при зближенні взаємодіють між собою. У більшості випадків рухливість дефектів контролюється дифузією. Дислокації рухаються і при низьких температурах, коли дифузія не грає ніякої ролі, тому що їх рух не зв’язаний з масо переносом.

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.

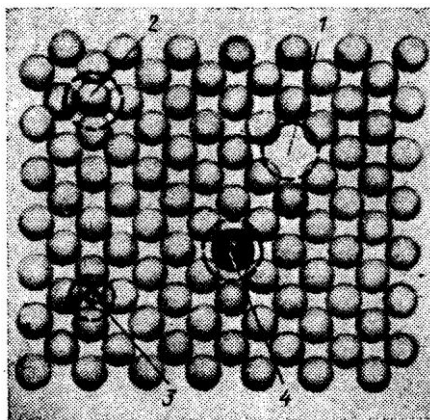
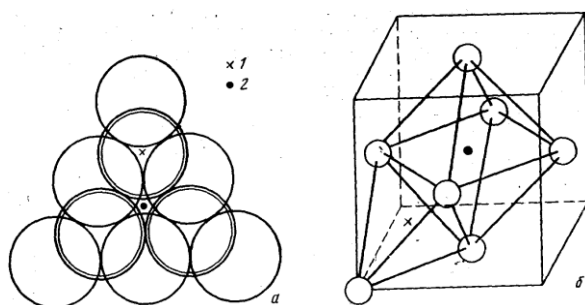


Рис.1.1. Двовірна модель кристала з найпростішими власними і домішковими дефектами: 1 - вакансія; 2 - міжвузловинний атом; 3 - домішка впровадження; 4 - домішка заміщення

Вакансія – це вільний вузол кристалічної ґратки реального кристала, який утворюється при видаленні атома з його нормального положення у вузлі

кристалічної ґратки. Міжвузловинний атом — це власний атом, що розташований у міжвузловині, тобто такий, що втиснувся між атомами, які знаходяться у вузлах кристалічної ґратки. При наявності домішок у металі і утворенні хімічних сполук або твердого розчину виникають дефекти хімічного походження, коли атоми одного виду займають місця атомів іншого виду.

Гранецентрирована кубічна (г.ц.к.) має порожнечі двох типів — тетраедричні (центри 4-х атомів утворюють тетраедр) і октаедричні. У



тетраедричну порожнечу можна вписати сферу радіусом $0,22 r$, в октаедричну — $0,41 r$, де r — радіус атомів у вузлах ґратки.

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)

У гексагональній щільноупакованій (г.щ.) 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 дорівнює $0,7405$ (ці цифри характеризують г. щ. ґратку зі співвідношенням осей $c/a = 1,633$).

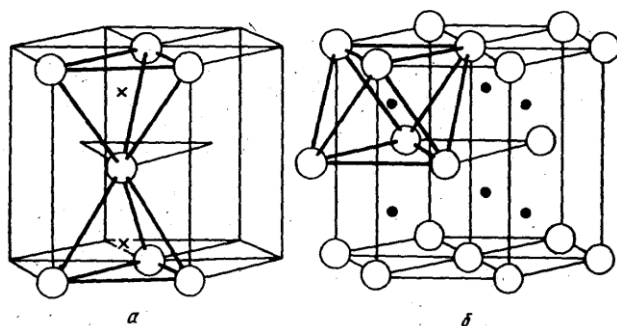
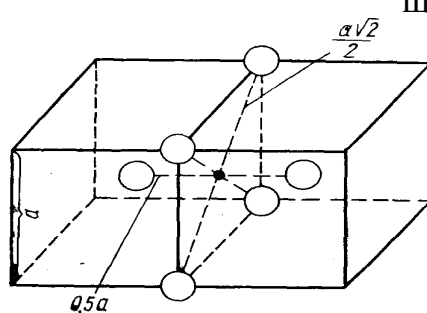
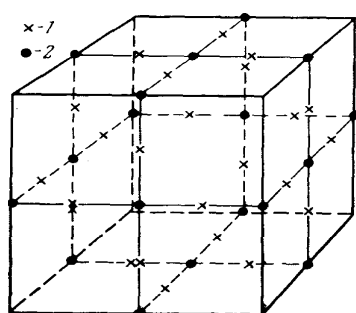


Рис.1.3. Положення тетраедричних (а) і октаедричних (б) порожнеч у г.щ. ґратці

Об'ємцентрована кубічна (о.ц.к) ґратка не належить до гранично



щільних пакувань; її коефіцієнт компактності

дорівнює 0,68. Таким чином, октаедрична порожнеча в о.ц.к. гратці явно нерівновісна.

Рис.. Положення тетраедричних (1)

Рис. Шість атомів, і октаедричних (2) порожнеч що оточують октаедричну в о.ц.к. гратці порожнечу в о.ц.к. гратці

В октаедричну порожнечу можна вписати кулю радіусом усього 0,154 г.

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

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 $\langle 100 \rangle$: - гантель. Впровадження одного атома у міжвузловину викликало зміщення сусіднього атома з вузла гратки. У цьому вузлі опинився центр гантельної конфігурації — середина відстані між двома зміщеними атомами.

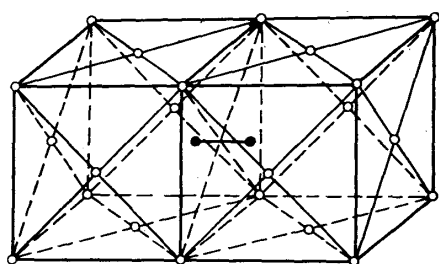


Рис. 1.7. Гантель $\langle 100 \rangle$ у г.ц.к. гратці, що складається із двох атомів, позначених чорними кружками

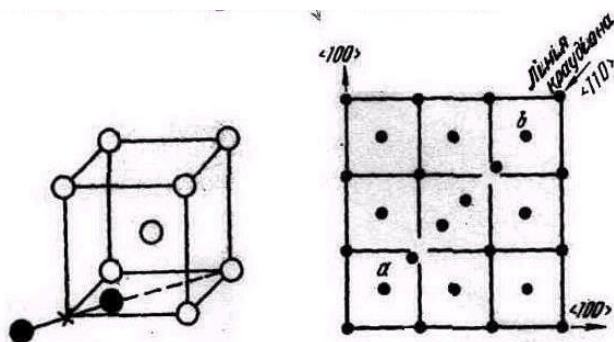


Рис. 1.8. Гантель $\langle 110 \rangle$ в о.ц.к гратці гратці

Рис. 1.9. Краудіон $\langle 110 \rangle$ у г.ц.к. ґратці

Зайвий атом може створити також ущільнений ланцюжок атомів — краудіон (рис. 1.9). У краудіоні ланцюжок із $(n+1)$ атомів знаходиться на відрізку $a-b$, де в нормальному положенні повинні були б знаходитися n атомів (шість проти п'яти на рис. 1.9).

До точкових дефектів належать також і чужорідні атоми, розташовані в ґратках основного металу. Одержати метал без наявності домішок практично неможливо. Тому навіть метал високої чистоти, наприклад в об'ємі 1см^3 , містить до 10^{13} чужих атомів. 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, а в другому- заміщають його атоми у вузлах ґратки. У зв'язку з тим, що чужорідні атоми за своєю фізичною природою і розмірами відрізняються від атомів основного металу, їхня наявність приводить до викривлення кристалічної структури, унаслідок чого вони впливають на механічні і фізико-хімічні властивості металу. Такі атоми є ефективними центрами розсіювання електронного газу, вони підвищують електричний і тепловий опір.

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 основного металу). Цій умові відповідають розчини впровадження атомів водню, бора, вуглецю, азоту і кисню у ґратках перехідних металів. Розчинність атомів впровадження в ґратках металів тим вища, чим більше розміри міжвузловин атомів розчинника.

У хімічних сполуках можлива більша розмаїтість точкових дефектів, ніж у кристалах елементарних речовин. Конкретний вид дефекту в цьому випадку залежить від природи сполуки, типу хімічного зв'язку, кристалічної структури, розміру атомів та іонів, що утворюють хімічну сполуку і т.н.

Крім вакансій і впроваджених атомів у з'єднаннях великого значення набувають дефекти заміщення, сутність яких полягає в тому, що атоми елементів А і В, які утворюють з'єднання A_mB_n , обмінюються в ґратках місцями. Такі дефекти позначаються як A_B , B_A і називаються антиструктурними, а саме явище - антиструктурним розупорядкуванням.

При загартуванні, у результаті швидкого охолодження металу в металі фіксується надлишкова концентрація вакансій, що практично відповідає тепловій рівноважній концентрації при температурі нагрівання під загартування. В області високих температур дифузійна рухливість вакансій дуже велика, надлишкові вакансії, а також більш рухливі дивакансії, можуть дифундувати: мігрувати крізь ґратку, досягати місць стоку (поверхні кристала, пор, границь зерен) і зникати там, знижуючи загальну концентрацію вакансій. Частина вакансій при охолодженні захоплюється атомами домішок. Удалині від стоків ґратка загартованого металу пересичена вакансіями (рис.1.17), внаслідок чого вони можуть поєднуватися в енергетично стійкі комплекси (кластери) раніш, ніж досягнуть місць стоку.

Вакансійні кластери можуть утворювати сферичні пори чи диски діаметром до 10 нм, а також тривимірні агрегати вакансій - мікропорожнечі радіусом у декілька десятків нанометрів. Утворенню таких мікропорожнеч сприяють більш повільне гартівне охолодження і присутність атомів газів у твердому розчині, наприклад, водню в міді.

Якщо метал, пересичений вакансіями, нагріти, то завдяки сильному підвищенню рухливості вакансій весь їхній нерівноважний надлишок може зникнути у різного роду стоках. Такими стоками можуть бути зовнішня поверхня зразка, границі зерен, дислокації, вакансійні кластери. Можлива

також анігіляція вакансій при зустрічі їх із міжвузловинними атомами. Процес зникнення дефектів із пересиченого ними металу називають відпалом.

Найбільш розповсюдженими лінійними недосконалостями кристалу є крайові і гвинтові дислокації. 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 $ABPQ$, яка відокремлена від решти площини ковзання лінією PQ , яка називається *дислокаційною лінією*.

На рис. 2.2 для випадку примітивної кубічної ґратки показано розріз паралелепіпеда по атомній площині, перпендикулярній лінії PQ на рис. 2.1.

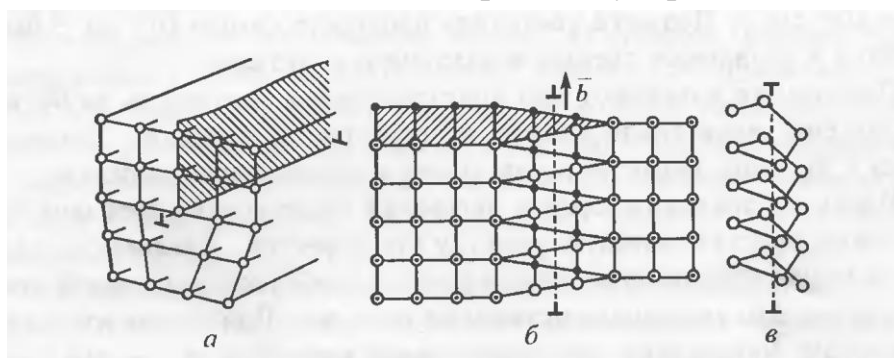


Схема крайової (а) і гвинтової (б) дислокації

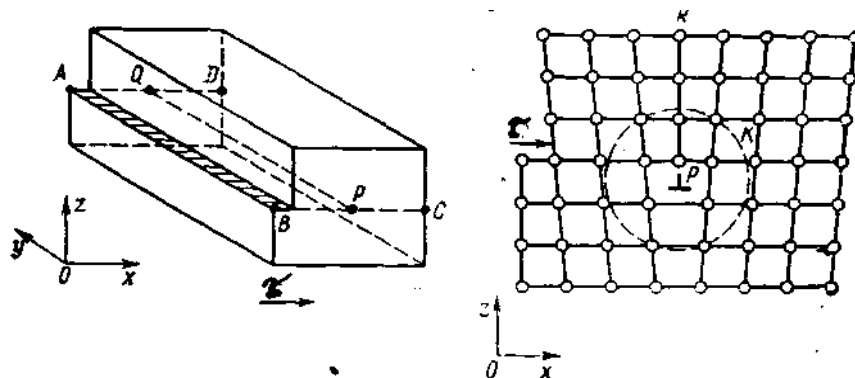


Рис. 2.1. Зсув, що створив
крайову дислокацію PQ ,
 τ - вектор зсуву

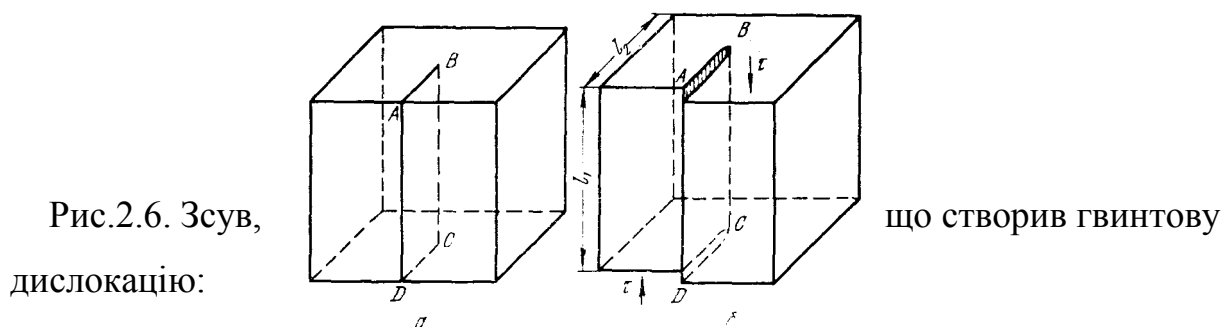
Рис. 2.2. Крайова дислокація у
примітивній кубічній гратці

Як видно з рис. 2.2, лінія дислокації PQ є краєм зайвої атомної напівплощини PR , яка вже не має продовження у нижній половині кристалу. Таку «зайву», неповну атомну площину називають *екстраплощиною*, а лінію PQ , 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 $\bullet$. Розглядаючи утворення дислокації при зсуві, необхідно відзначити, що лінія крайової дислокації завжди перпендикулярна вектору зсуву.

Таким чином, можна дати наступне 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.

Поняття про *гвинтову* дислокацію у фізику твердого тіла ввів у 1939 р. Бюргерс. Зробимо в кристалі надріз по площині $ABCD$ (рис. 2.6,а) і зсунемо праву (передню) частину кристала вниз на один період ґратки (рис.2.6,б). Сходинка, що утворилася при такому зсуві на верхній грані, не проходить через усю товщину кристала, а закінчується у точці B . Проста кубічна ґратка в розглянутому випадку виглядає так, як показано на рис. 2.7. У переднього края кристала (поблизу точки A) зсув відбувся рівно на один період ґратки 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 ґратки. Величина зсуву правої частини відносно лівої зменшується в напрямку від точки A до точки B .



a — кристал до зсуву, надрізаний по площині $ABCD$;

b — кристал після зсуву; $ABCD$ — зона зсуву

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 сходинок). Тому така дислокація називається *гвинтовою*. Дислокація, як і різьблення гвинта, може бути *правою* або *лівою*. На рис.2.6 і 2.7 зображені кристали з правою гвинтовою дислокацією: лінію дислокації від верхнього шару до нижнього варто обходити по спіралі за годинною стрілкою. Праву дислокацію не можна перетворити на ліву простим поверненням кристала (рисунок), 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 BC паралельна вектору зсуву.

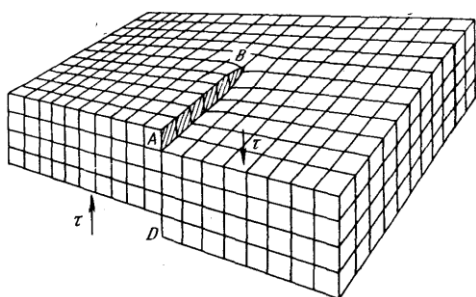


Рис.2.7. Кристал із гвинтовою дислокацією, що представляє собою атомну площину, закручену у вигляді гелікоїда

Інша принципова відзнака гвинтової дислокації від крайової складається з наступного. Крайова дислокація у певній кристалографічній площині може бути утворена зсувом тільки по цій площині (див. рис. 2.2). Гвинтова ж дислокація може утворитися при зсуві по будь-якій кристалографічній площині, що містить лінію дислокації; по будь-якій поверхні, що закінчується на цій лінії. Якщо на рис. 2.6, *a* зробити надріз по площині, що знаходиться під будь-яким кутом до *ABCD*, але так, щоб цей надріз закінчувався в кристалі на лінії *BC*, то після зсуву ми одержимо таку ж гвинтову дислокацію *BC*.

Поверхневі дефекти

Найбільш важливими поверхневими дефектами є великокутові і малокутові границі, дефекти упаковки, границі двійників. Полікристалічний сплав містить велику кількість мілких зерен, які мають різну просторову орієнтацію. Границі між зернами називаються великокутовими, тому що відповідні кристалографічні напрямки в сусідніх зернах утворюють кути в десятки градусів, вони представляють собою перехідний шар шириною 1-5 нм. У цьому шарі порушена правильність розміщення атомів, тут скупчуються дислокації, підвищена концентрація домішок.

Кожне зерно, в свою чергу, складається з субзерен (блоків). Субзерна представляють собою частину кристалу відносно правильної будови, а його границі – стінки дислокацій, які розділяють зерно на окремі субзерна. Кут взаємної розорієнтації між сусідніми субзернами невеликий (не більше 5°), тому такі границі називаються малокутовими. На малокутових границях також скупчуються домішки.

Дефект упаковки представляє собою частину атомної площини, обмежену дислокаціями, в межах якої порушений нормальний порядок чередування

атомів. Наприклад, в сплавах зГЦК граткою чередуються щільноупаковані шари *ABCABCAB*, а при проходженні через дефект упаковки шари чергуються в послідовності *ABCBCABC*. Чергування шарів *BCBC* типічне для кристалів з ГП граткою, і, таким чином, дефект упаковки представляє собою як би тонку пластинку з ГП граткою в ГЦК гратці. Поверхневі дефекти впливають на механічні і фізичні властивості матеріалів. Особливо велике значення мають границі зерен. Границя текучості σ_T пов'язана з розміром зерен d залежністю $\sigma_T = \sigma_0 + kd^{-1/2}$

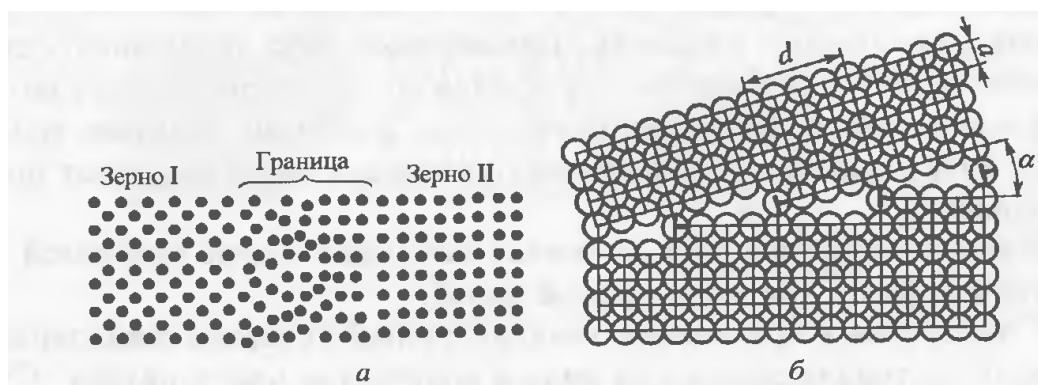


Рис. Схеми будови висококутових-а та малокутових границь-б

Тут σ_0 і k - постійні для даного матеріалу. Чим мілкіше зерно, тим вище границя текучості, в'язкість і менше небезпека крихкого руйнування. Аналогічно, але більш слабо впливає на механічні властивості розмір субзерен.

Вздовж границь зерен і субзерен швидко протікає дифузія (набагато швидше, ніж через кристал), особливо при нагріванні. Взаємодія між дефектами, переміщення їх в кристалах, зміна концентрації дефектів – все це відбивається на властивостях і має велике практичне значення.