

Несовершенства и дефекты кристаллической решетки

Реальный кристалл отличается от идеального наличием различного рода дефектов. Дефекты кристаллического строения подразделяются по геометрическим признакам на четыре класса.

1) Точечные дефекты. Имеют атомные размеры во всех трех измерениях. Их размеры во всех направлениях не больше нескольких атомных диаметров. К точечным дефектам относятся: вакансии, межузельные атомы и всевозможные их сочетания, их комплексы, атомы примеси.

2) Линейные дефекты. Имеют атомные размеры в двух измерениях, а в третьем они значительно большего размера, который может быть соизмерим с длиной кристалла. К линейным дефектам относятся дислокации, цепочки вакансий и междоузельных атомов.

Несовершенства и дефекты кристаллической решетки

3) Поверхностные дефекты. Имеют атомные размеры только в одном измерении. К ним относятся поверхность, границы зерен, фаз, доменов и т.п.

4) Объемные дефекты. В отличие от перечисленных выше дефектов, имеют во всех измерениях относительно большие размеры, несоизмеримые с атомными. К ним относятся поры, трещины, выделения и т.д.

Точечные дефекты в кристаллах

Точечные дефекты влияют на многие физические свойства вещества и играют важную роль в процессах, связанных с диффузией, фазовыми превращениями, радиационными воздействиями. Особенно чувствительны к присутствию этих несовершенств механические характеристики металлов, так как точечные дефекты взаимодействуют с дислокациями и тем самым влияют на их подвижность.

Точечные дефекты в кристаллах.

Вакансии и межузельные атомы

В совершенном кристалле атомы расположены строго периодически. В реальном кристалле эта периодичность нарушена несовершенствами кристаллической решетки. Наиболее простыми структурными точечными дефектами в чистом кристалле являются *вакансии* и *межузельные атомы*. Точечные дефекты весьма локализованы и характеризуются тем, что искажения решетки сосредоточены в районе одного узла. *Вакансия*, как это следует из ее названия, представляет собой пустой узел кристаллической решетки (рисунок 1), а *межузельный атом* – это атом, расположенный в междоузлии. В то время как вакансии всегда расположены в узлах решетки, для межузельных атомов рассматривают более чем одну возможную конфигурацию, что связано с изменением энергии кристалла при образовании дефекта в зависимости от его расположения.

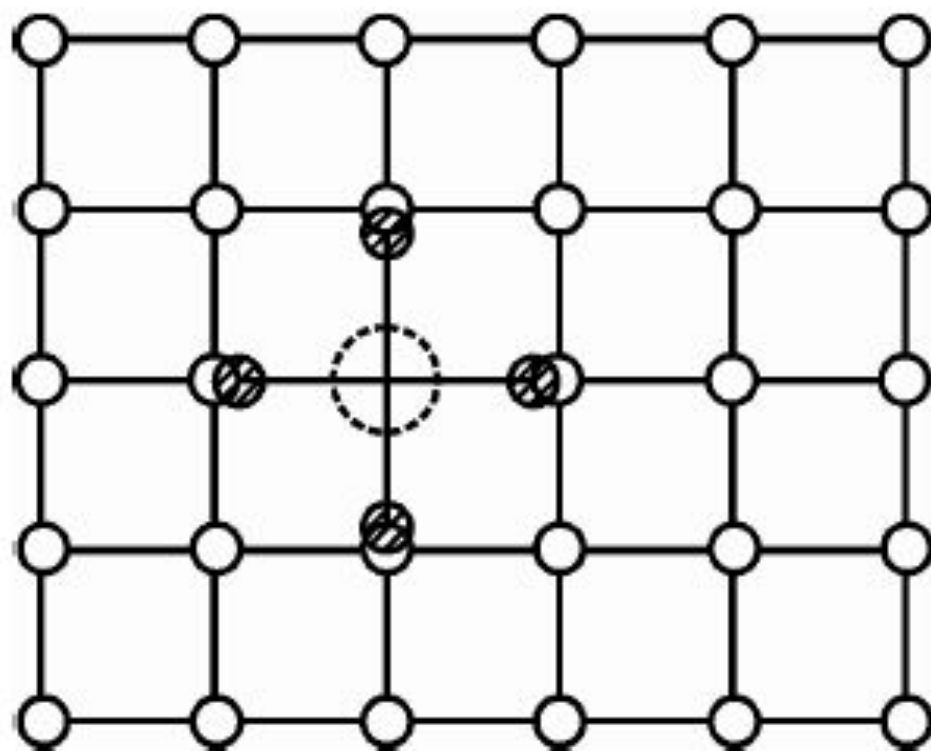


Рисунок 1. Схематическое
расположение вакансии

Точечные дефекты в кристаллах

Одним из основных параметров, характеризующих точечный дефект, является энергия его образования E^F . Величина энергии образования точечного дефекта определяет их концентрацию в кристалле, находящемся в равновесном состоянии. Энергию образования вакансии проще всего рассчитать, рассмотрев кристалл, сдерживаемый центральными силами, и предположив, что перераспределение электронов или атомов вблизи вакансии отсутствует. В этом случае энергия образования вакансии равна энергии решетки твердого тела (в расчете на один атом).

Точечные дефекты в кристаллах

Пусть $E(r)$ – потенциальная энергия взаимодействия атома с другим атомом решетки, находящимся от него на расстоянии r . Энергия решетки, или энергия связи на атом тогда

$$E_c = -\frac{1}{2} \sum_k E_k(r) \quad (1)$$

где k – индекс суммирования по всем атомам решетки, а коэффициент $1/2$ необходим для того, чтобы избежать двукратного учета парных взаимодействий.

Точечные дефекты в кристаллах

Итак, энергия образования вакансии $E^F = Ec$. Результат, который может быть получен из этих простых соображений, завышен, так как не учитывает выигрыш энергии за счет перераспределения электронов и атомов вокруг вакансии. С учетом этого энергию образования вакансии можно записать как $E^F = (Ec - W)$, где W – суммарная энергия релаксации. Главной трудностью при расчете энергии образования дефектов является оценка суммарной энергии релаксации W .

Энергия образования вакансии для большинства металлов хорошо согласуется с температурой их плавления $T_{пл}$, т.е. $E^F \approx 8kT_{пл}$ (k – постоянная Больцмана).

Точечные дефекты в кристаллах

Энергия образования межузельного атома зависит от того, какую позицию он занимает в кристаллической решетке.

Энергия образования межузельного атома в несколько раз больше энергии образования вакансии, следовательно, равновесная концентрация межузельных атомов даже при температуре, близкой к температуре плавления, очень мала и составляет порядка 10^{-10} см⁻³. Поэтому при рассмотрении многих физических процессов равновесную концентрацию межузельных атомов не учитывают.

Равновесная концентрация точечных дефектов

В идеальной кристаллической решетке, в которой все N узлов заняты N атомами, конфигурационная энтропия S равна нулю. Действительно, согласно соотношению Больцмана, $S = k \ln W$, где k – постоянная Больцмана, W – число способов, которыми можно осуществить данное состояние. Таким образом, конфигурационная энтропия является мерой беспорядка в расположении элементов системы: если систему можно построить единственным способом, то есть положение всех ее элементов точно известно, то $S = 0$.

В соответствии с принципами квантовой механики все одинаковые атомы неразличимы (тождественны). Поэтому перестановка двух атомов не изменяет систему, и N атомов в N узлах можно расположить единственным образом ($W = 1$), откуда и следует $S = 0$.

Искажение кристаллической решетки, вызываемое точечными дефектами

Когда в решетке кристалла возникает дефект, атомы, расположенные в непосредственной близости от него, перестраиваются в конфигурацию с минимальной энергией. Это смещение атомов представляет собой искажение решетки, связанное с наличием дефекта, и является важным свойством последнего. Это искажение, называется атомной релаксацией и существенно снижает энергии образования и миграции дефектов.

Для того чтобы провести точный расчет релаксации атомов вокруг дефекта, нужно рассмотреть не только смещение атомов, являющихся его ближайшими соседями, но и ближайших соседей последних и так далее. Также необходимо учесть влияние новых положений ближайших соседей атомов на конфигурацию атомов, ближайших к дефекту и так далее.

Искажение кристаллической решетки, вызываемое точечными дефектами

Таким образом, расчет релаксации сводится к определению расположения атомов, которые дают существенный вклад в полную энергию. Первые расчеты такого рода были проведены для меди с учетом релаксации только ближайших к дефекту соседей. Полученные результаты показывают, что ближайшие к вакансии соседи релаксируют в сторону вакансии приблизительно на 2 %, в то время как релаксация ближайших соседей межузельного атома составляет около 10 % (в направлении от дефекта).

Подвижность точечных дефектов

Точечные дефекты при определенных условиях могут перемещаться по кристаллической решетке. Рассмотрим миграцию вакансии. Любой из атомов первой координационной сферы вакансии (сфера, охватывающая ближайшие к вакансии атомы) может совершить скачок и перейти на ее место. Это эквивалентно переходу вакансии на место одного из атомов первой координационной сферы. Таким образом, вакансии перемещаются по кристаллической решетке, что приводит, естественно, к перемещению атомов.

Подвижность межузельных атомов быть значительно выше подвижности вакансий, что объясняется большей вероятностью их перескока с энергетической точки зрения.

Подвижность точечных дефектов

Каждый атом какое-то время колеблется около определенного узла решетки, затем к нему подходит вакансия, и он перепрыгивает на ее место, меняя своих ближайших соседей. Такое перемещение атомов называется *диффузией по вакансионному механизму*. Перемещение атомов по собственной кристаллической решетке называется *самодиффузией*. Вообще для самодиффузии атомов в кристаллической решетке можно предположить несколько механизмов, но наиболее вероятным является вакансионный механизм.

Получение высокой концентрации точечных дефектов

Точечные дефекты существуют в металлах при любой температуре выше абсолютного нуля, однако их число в условиях равновесия при комнатной температуре мало. Для изучения поведения дефектов и влияния их на свойства металла необходимо получить их в большом количестве. Существуют три основных метода получения высокой концентрации точечных дефектов:

- 1) закалка;
- 2) пластическая деформация;
- 3) облучение частицами высокой энергии.

Дислокации. Основные типы дислокаций

Дислокации являются особым типом несовершенств в решетке, резко отличным по своей природе от других, в том числе и линейных, несовершенств. В настоящее время с использованием теории дислокаций рассматриваются многие процессы, протекающие в кристаллах, такие, как пластическая деформация, кристаллизация из расплава, фазовые и структурные превращения в твердом состоянии и многие другие.

Дислокации. Основные типы дислокаций

Можно считать, что предположение о существовании дислокаций возникло, когда было обнаружено, что пластическая деформация металлов происходит с образованием полос или «пачек» скольжения, когда одна часть образца сдвигается относительно другой. Вначале не удавалось объяснить это явление, и лишь только с открытием кристаллической природы металлов было установлено, что такого рода скольжение должно представлять собой сдвиг одной части кристалла относительно другой по некоторой кристаллографической плоскости.

Дислокации. Основные типы дислокаций

Классическую работу в этой области выполнил Френкель, который использовал показанную на рисунке 2 зависимость между касательным напряжением и смещением сдвига. Френкель предположил, что в процессе пластического сдвига по рациональной плоскости кристалл проходит через серию эквивалентных состояний с одинаковыми энергиями и с периодом между состояниями, равным b – величине простого вектора трансляции решетки. Касательное напряжение, которое необходимо приложить к кристаллу, чтобы произвести сдвиг на величину x , пропорционально dE/dx , где E – энергия перемещения на единицу длины в данной плоскости. Френкель предположил, что в первом приближении периодическая зависимость указанной энергии является синусоидальной.

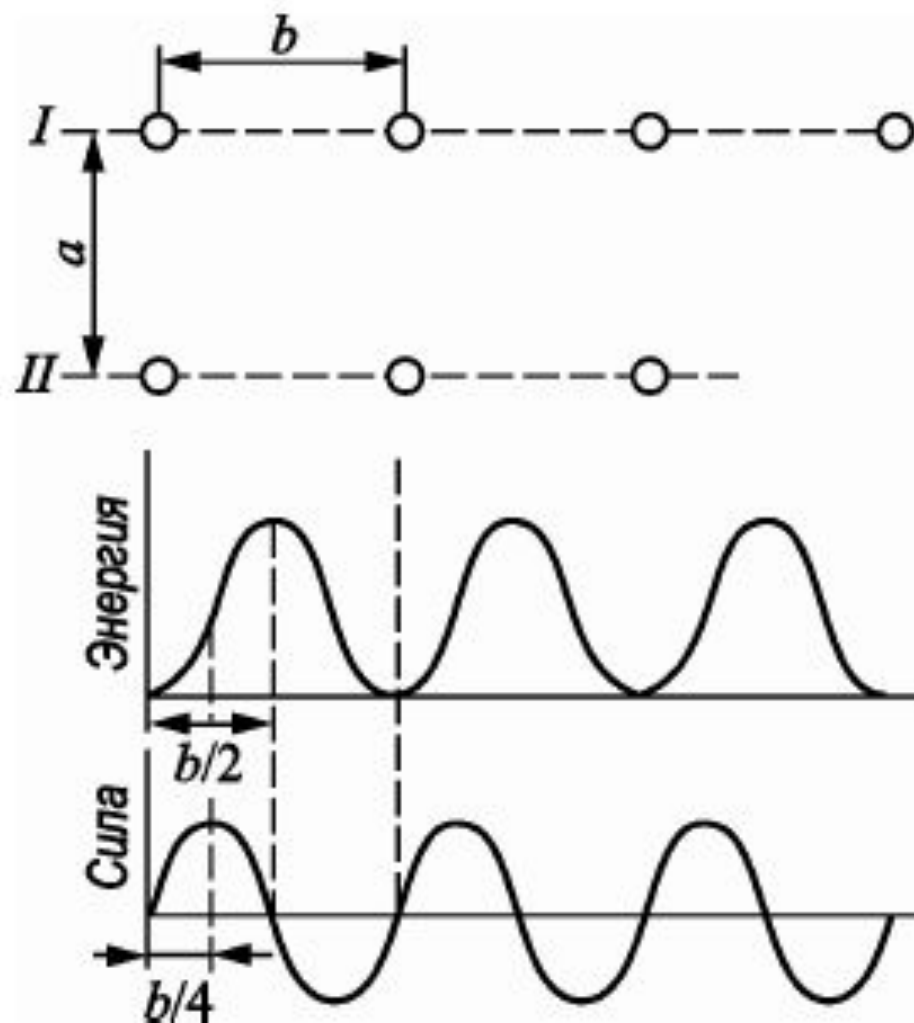


Рисунок 2. Изменение энергии атомов и силы межатомного взаимодействия плоскостей I и II при смещении одной плоскости относительно другой

Дислокации. Основные типы дислокаций

$$\sigma = \sigma_{теор} \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (2)$$

Для малых деформаций сдвига x/a , где a – межплоскостное расстояние, выполняется закон Гука:

$$\sigma = G \frac{x}{a} \quad (3)$$

где G – модуль сдвига (механическая характеристика материала)

Приравнявая уравнения (2) и (3) в случае малых деформаций, когда $\sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \approx \frac{2\pi x}{b}$ получаем выражение для теоретического значения касательного напряжения $\sigma_{теор}$, которое необходимо приложить к кристаллу, чтобы произвести его сдвиг (пластическую деформацию)

$$\sigma_{теор} = \frac{Gb}{2\pi d} \approx \frac{G}{5} \quad (4)$$

Дислокации. Основные типы дислокаций

Экспериментальные значения касательного напряжения, которое требуется для начала пластического течения в металлах, не превышали (10^{-3} – 10^{-6}) G , что заметно расходится с величиной, предсказываемой уравнением (4).

Выяснилось, что уравнение (4) завышает величину $\sigma_{теор}$ по той причине, что согласно полуэмпирическим законам межатомного взаимодействия силы притяжения убывают с расстоянием гораздо быстрее, чем синусоидальная сила. Экспериментальные работы на массивных образцах меди и цинка показывают, что пластическая деформация начинается при напряжениях порядка $10^{-9} G$.

Краевая дислокация

Для объяснения несоответствия между $\sigma_{теор}$ и значениями касательных напряжений, полученных экспериментальным путем, Тейлор впервые предложил модель краевой дислокации.

Наиболее простой и наглядный способ введения дислокаций в кристалл – сдвиг. На рисунке 3а зафиксировано положение, когда сдвиг охватил не всю плоскость скольжения от правой грани до левой, а лишь часть плоскости скольжения. Участок $ABCD$ – участок плоскости скольжения, в котором произошел сдвиг на одно межатомное расстояние AB – граница участка сдвига, b – вектор сдвига (вектор Бюргерса).

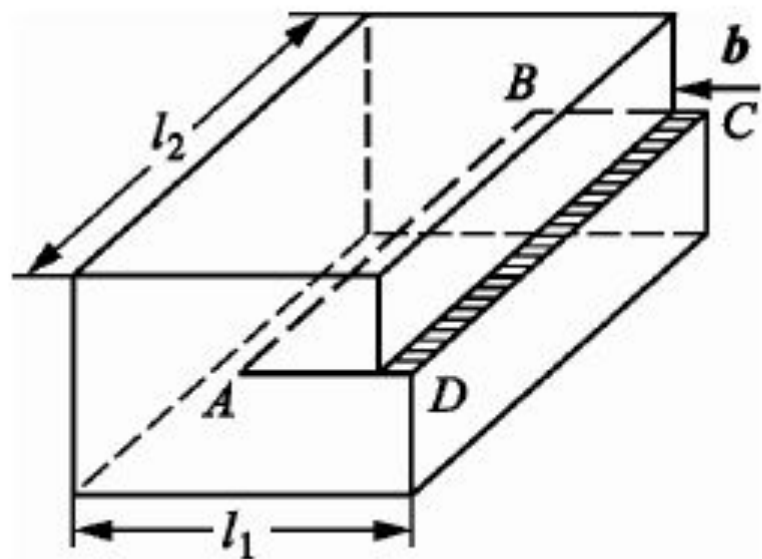


Рисунок 3а. Сдвиг, создавший краевую дислокацию AB . Стрелкой обозначен вектор сдвига

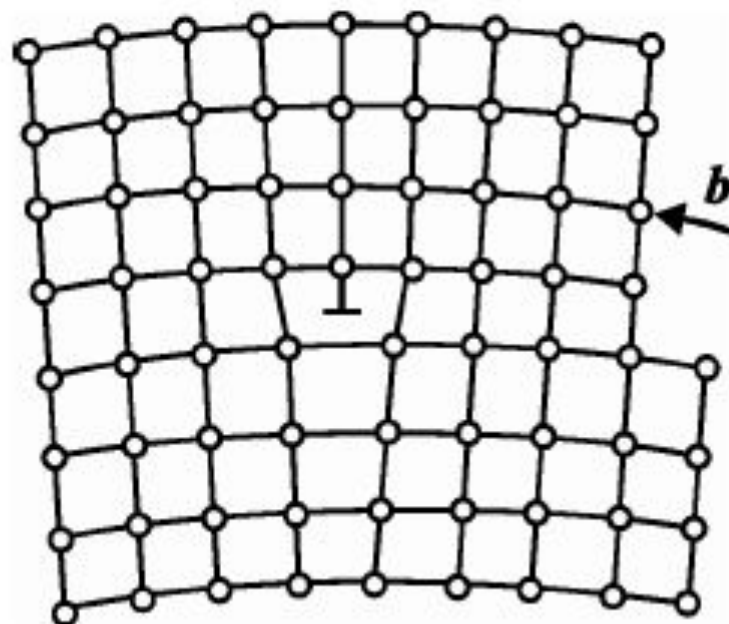


Рисунок 3б. Краевая дислокация в примитивной кубической решетке

Краевая дислокация

В результате сдвига на одно межатомное расстояние n вертикальных атомных плоскостей, расположенных выше плоскости скольжения, оказываются расположены напротив $(n-1)$ вертикальных атомных плоскостей, находящихся ниже плоскости скольжения (рисунок 3б).

Одна вертикальная атомная плоскость в верхней половине уже не имеет продолжения в нижней половине кристалла. Такую неполную атомную плоскость называют *экстраплоскостью*. Наиболее существенно то, что в некоторой области непосредственно вблизи края экстраплоскости внутри кристалла решетка сильно искажена. Выше края экстраплоскости межатомные расстояния меньше нормальных, а ниже края – больше. Атом на самой кромке экстраплоскости имеет меньше соседей, чем внутри совершенного кристалла. Таким образом, вдоль края экстраплоскости тянется область с несовершенной решеткой. Область несовершенства кристалла вокруг края экстраплоскости называется *краевой дислокацией*.

Краевая дислокация

В одном измерении область несовершенства такая же, как и длина края экстраплоскости. В плоскости, перпендикулярной краю экстраплоскости, область рассматриваемого несовершенства имеет малые размеры: до десяти атомных диаметров. Можно мысленно представить, что рассматриваемая область несовершенства находится внутри трубы, осью которой является край экстраплоскости. Эта область называется *ядром дислокации*. Истинное положение атомов в ядре дислокации расчетным путем не удалось пока установить, и в металлических кристаллах оно остается неизвестным.

Винтовая дислокация

Теперь произведем в кристалле надрез по $ABCD$ и осуществим сдвиг одной части кристалла вниз на один период решетки (рисунок 4а).

Образовавшаяся при таком сдвиге ступенька на верхней грани не проходит через всю ширину кристалла, оканчиваясь в точке B . У переднего края кристалла (вблизи точки A) сдвиг произошел ровно на один период решетки так, что верхняя атомная плоскость справа от точки A сливается в единое целое со второй сверху плоскостью слева от точки A . Так как надрез $ABCD$ дошел только до половины кристалла, то правая часть кристалла не может целиком сдвинуться по отношению к левой на один период решетки. Величина смещения правой части по отношению к левой уменьшается по направлению от точки A к B . Верхняя атомная плоскость оказывается изогнутой. Точно также деформируется вторая, третья и т.д. атомные плоскости (рисунок 4б).

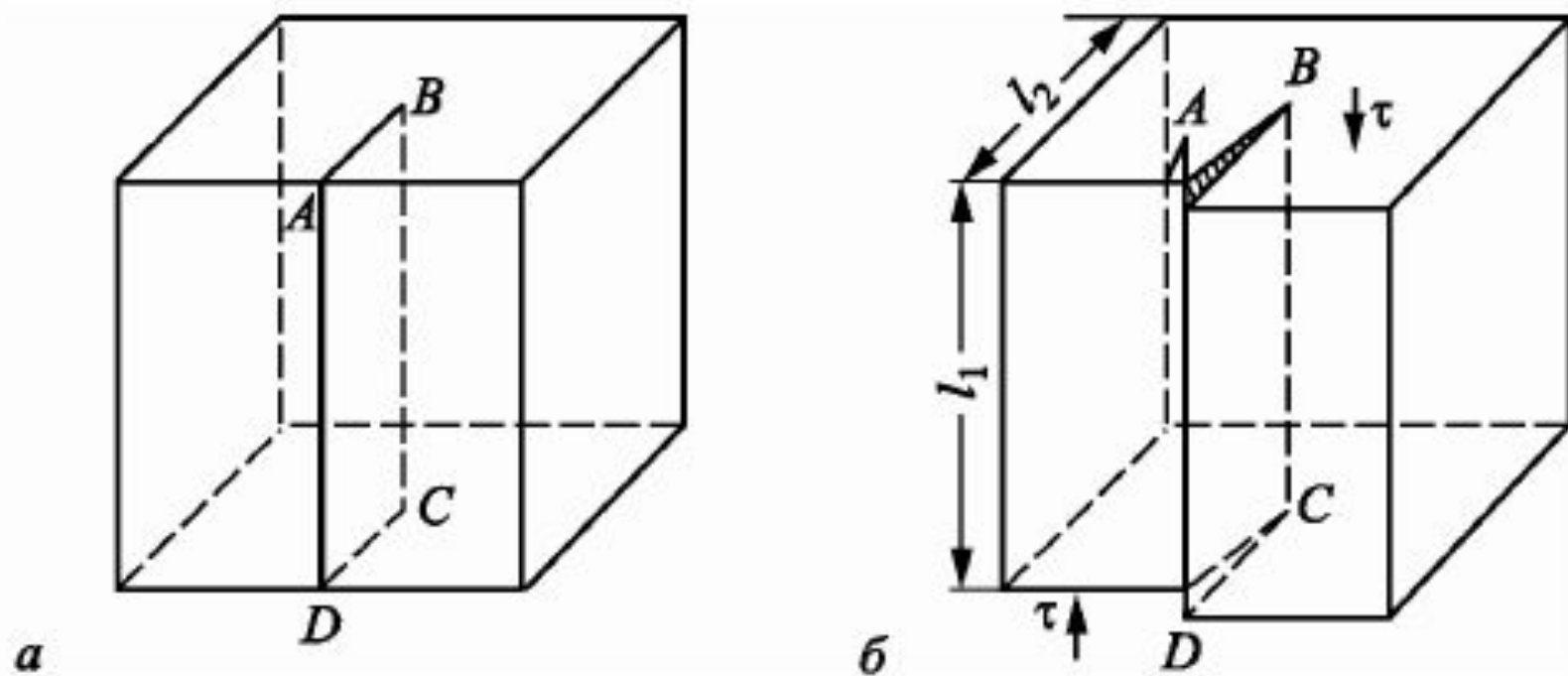


Рисунок 4. Сдвиг, создавший винтовую дислокацию:
a – кристалл до сдвига (надрезан по *ABCD*), *б* – кристалл после сдвига;
ABCD – зона сдвига

Винтовая дислокация

Если до деформации (сдвига) кристалл состоял из параллельных горизонтальных атомных слоев, то после несквозного сдвига по плоскости *ABCD* он превратился в одну атомную плоскость, закрученную в виде геликоида (винтовой лестницы). Ось *BC* называется линией *винтовой дислокации*. При обходе вокруг линии винтовой дислокации мы поднимаемся или опускаемся на один шаг винта, равный межатомному расстоянию.

Движение дислокаций

Движение дислокации может осуществляться консервативным и неконсервативным путями. Консервативное движение дислокации – это скольжение, которое не сопровождается переносом массы вещества, неконсервативное движение (переползание) обусловлено переносом вещества. Установлено, что изменение формы кристалла при пластической деформации можно объяснить сдвиговым процессом. По аналогии со сдвигом карт или монет в стопке, когда направление смещения каждой карты или монеты по отношению к соседней вызывает изменение формы и размеров всей колоды или стопки, происходит направленное скольжение одних тонких слоев кристалла по отношению к другим. Это скольжение отчетливо проявляется на полированной поверхности кристалла в виде линий сдвига.

Движение дислокаций

С точки зрения движения дислокаций чистые кристаллические вещества можно условно разделить на три класса.

1. Кристаллы, в которых скольжение происходит легко при всех температурах: «обычные» металлы и металлические сплавы (например, Na, Cu, Al), слоистые структуры вдоль плоскостей их слоев (например, графит).

2. Кристаллы, в которых скольжение происходит легко при комнатной температуре и выше, но при очень низких температурах становится более трудным: ОЦК переходные металлы с заметной долей ковалентной связи (например, Cr) и ионные кристаллы.

3. Кристаллы, в которых скольжение происходит только при высоких температурах: ковалентные структуры (например, алмаз); слоистые структуры – поперек слоев; сложные структуры (интерметаллические фазы).

Движение дислокаций

Винтовая дислокация в отличие от краевой перемещается по механизму скольжения в направлении, перпендикулярном вектору Бюргерса. Схема механизма перемещения винтовой дислокации на атомном уровне показана на рисунке 5, где изображено расположение атомов в двух вертикальных плоскостях, проходящих непосредственно по обе стороны от плоскости сдвига $ABCD$. Если смотреть на них со стороны правой грани кристалла то черные кружки обозначают атомы на вертикальной плоскости слева от плоскости сдвига, а светлые кружки – атомы на вертикальной плоскости справа от плоскости сдвига. Заштрихована образовавшаяся при сдвиге ступенька на верхней грани кристалла. Плоскость скольжения $ABCD$ совпадает с плоскостью чертежа; атомы, обозначенные черными кружками, находятся под плоскостью чертежа, а обозначенные светлыми кружками – над ней.

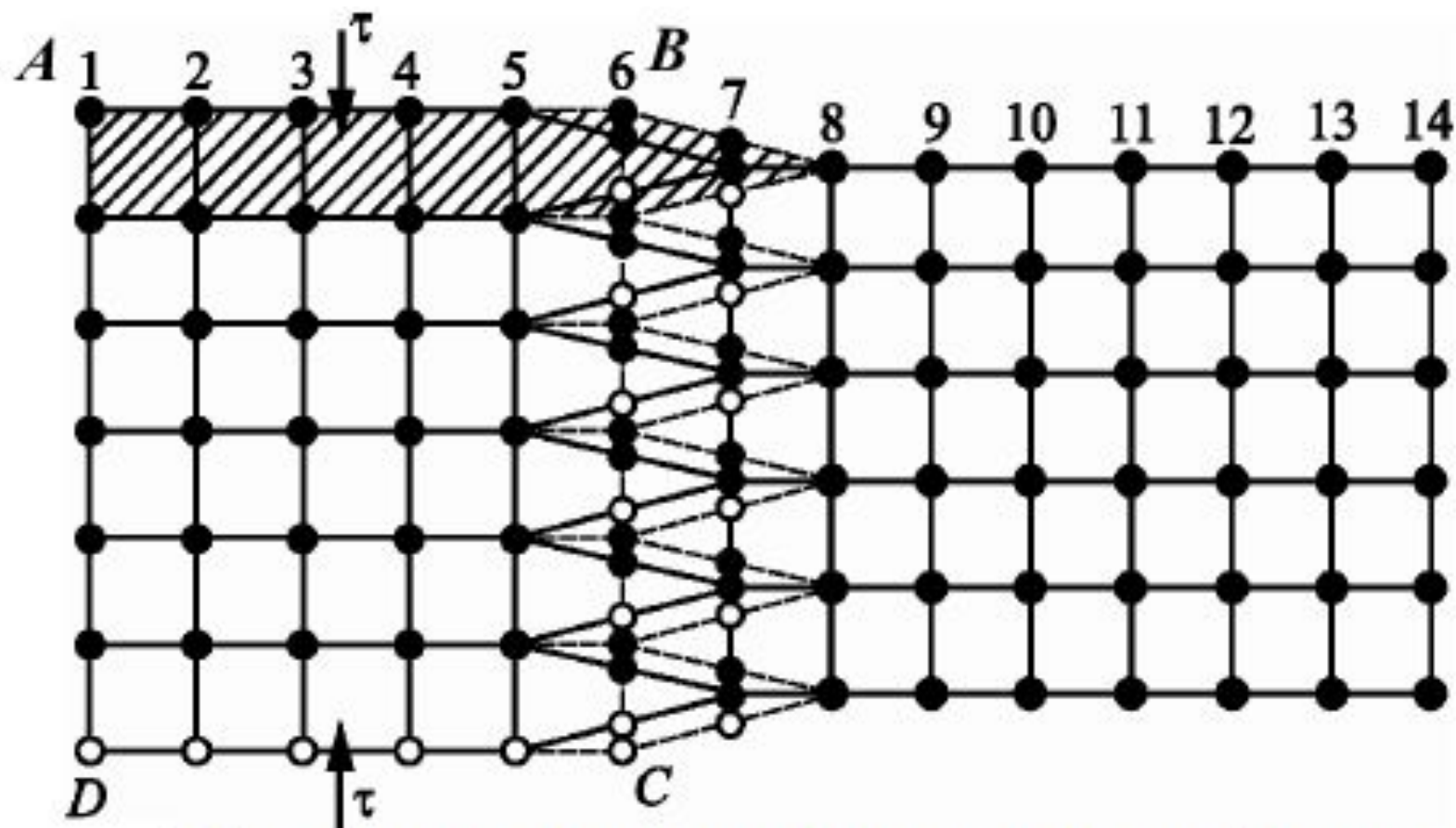


Рисунок 5. Смещения атомов при скольжении винтовой дислокации слева направо на одно межатомное расстояние

Движение дислокаций

Перемещение винтовой дислокации увеличивает площадь ступеньки и площадь *зоны сдвига*. При продвижении винтовой дислокации слева направо область сдвига постепенно распространяется на всю ширину кристалла. На рисунке 6 показан сдвиг на одно межатомное расстояние при пробеге правой винтовой дислокации через весь кристалл.

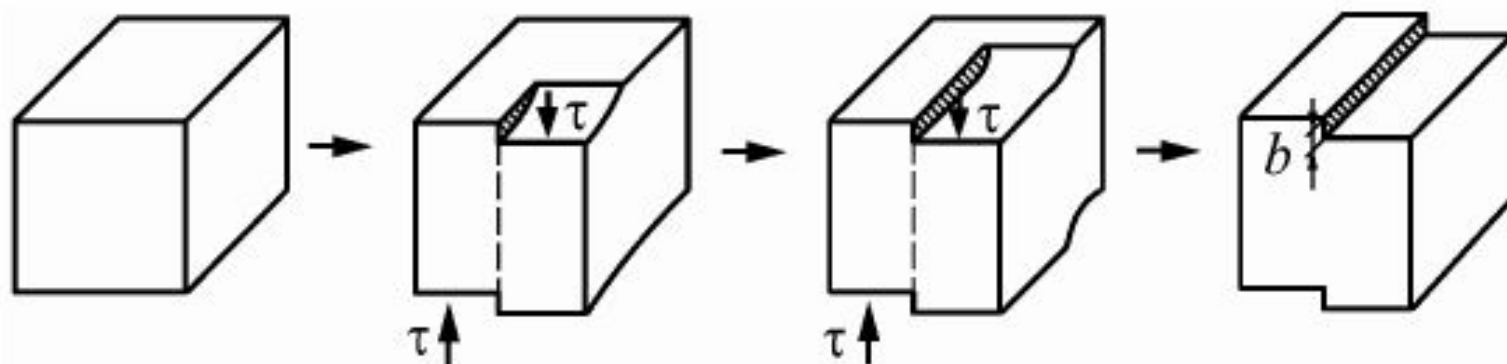


Рисунок 6. Схема сдвига правой части кристалла относительно левой на одно межатомное расстояние при пробеге винтовой дислокации от передней грани до задней